

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PÜSKÜRTMELİ KURUTUCUDA DİSODYUM OKTABORAT
TETRAHİDRAT ÜRETİMİ VE MODELLEME ÇALIŞMALARI**

**DOKTORA TEZİ
Ercan ÖZDEMİR**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

MART 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PÜSKÜRTMELİ KURUTUCUDA DİSODYUM OKTABORAT
TETRAHİDRAT ÜRETİMİ VE MODELLEME ÇALIŞMALARI**

**DOKTORA TEZİ
Ercan ÖZDEMİR
(506002107)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Eylül 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Mart 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ (İTÜ)
Prof. Dr. Cem SORUŞBAY (İTÜ)
Prof. Dr. Mualla ÖNER (YTÜ)
Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)

MART 2009

Eşime,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, ham ve rafine ürünler dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren metotlar ile rafine bor ürünleri kullanılarak elde edilen “özel bor bileşiklerinden” olan sodyum poliboratların püskürtmeli kurutucuda eldesi deneysel ve teorik olarak incelenmiştir.

Çalışmalarım sırasında bilgi birikimini, tecrübelerini ve dostane desteğini esirgemeyen tez danışmanı hocam Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI’ ya teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince, bilgilerini ve fikirlerini benimle paylaşan ve tez izleme komitemde yer alan Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ ve Prof. Dr. Cem SORUŞBAY’a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sayın hocalarım Prof Dr. Nusret BULUTÇU, Prof. Dr. Nursen İPEKOĞLU ve Prof Dr. Dursun Ali ŞAŞMAZ’ a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan rafine bor bileşiklerinin ve bor endüstri atıklarının sağlanmasında değerli katkılarından dolayı Eti Maden İşletmeleri Bandırma Bor Türevleri ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürü Sn. Fahrettin ÖZTÜRK’ e, sorpsiyon çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Dr. Oğuz KARVAN’ a, SEM analizleri için Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN’ e, enstrümental kimyasal analizler için Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN’ e, FT-IR analizleri için Kim. Yük. Müh. Işık YAVUZ’ a ve teknik sorunların çözümünde yardımlarından dolayı Şenel KARANCI’ ya teşekkür ederim.

Ayrıca, Dr. Burcu KUŞKAY ÇELİKOYAN ve Dr. Nalan ERDÖL AYDIN başta olmak üzere tüm Temel İşlemler Anabilimdalı Araştırma Görevlilerine, Kimya-Metalurji Fakültesindeki çalışma arkadaşlarıma, hocalarıma ve tüm fakülte çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca, ellerindeki tüm olanaklarla, verdiğim tüm kararlarda beni destekleyen, sevgilerini esirgemeyen aileme ve eşim Şeyda AYGÜN ÖZDEMİR’e sonsuz teşekkürler ederim.

Eylül 2008

Ercan ÖZDEMİR
Kimya Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ.....	xix
ÖZET	1
SUMMARY	3
1. GİRİŞ ve AMAÇ	5
2. SODYUM BORATLARIN KULLANIM ALANLARI ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	7
2.1 Giriş	7
2.2 Dünya Bor Rezervleri ve Üretimi	9
2.3 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması	10
2.4 Sodyum Boratlar	12
2.5 Disodyum Oktaborat Tetrahidrat (DSOB).....	14
2.6 DSOB Üretim Yöntemleri	16
3. PÜSKÜRTMELİ KURUTMA PARAMETRELERİNİN SODYUM POLİBORATLARIN FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ	19
3.1 Püskürtmeli Kurutma.....	19
3.1.1 Sıvı atomizasyonu	20
3.1.2 Damlacık boyutu ve dağılımı	21
3.1.3 Damlacık hava teması.....	25
3.1.4 Damlacıkların kurutulması.....	25
3.1.4.1 Tanımlar	25
3.1.4.2 Kurutma mekanizması	26
3.1.4.3 Kurutma hızı.....	27
3.1.4.4 Termal verim	29
3.1.5 Kurutulan ürünlerin havadan ayrılması	30
3.2 Püskürtmeli Kurutulan Ürünlerin Kalitesi ve Morfolojisi.....	30
3.3 DeneySEL Çalışma	35
3.3.1 Kullanılan kimyasallar.....	35
3.3.2 Kullanılan cihazlar.....	35

3.3.3 Kurutulan ürünlerin analizleri.....	36
3.3.3.1 Kimyasal analizler	36
3.3.3.2 Nem tayini.....	37
3.3.3.3 Partikül çapı analizi	37
3.3.3.4 Gerçek ve dökme yoğunluğu analizi	38
3.3.3.5 X–Işınları kırınımı (XRD) analizi	39
3.3.3.6 Termogravimetrik analiz (TGA)	39
3.3.3.7 FT-IR spektrofotometresi analizi	39
3.3.3.8 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi	39
3.3.4 Deneysel yöntem.....	39
3.3.4.1 Çözeltinin hazırlanması	39
3.3.4.2 Kurutma işlemi.....	40
3.3.5 Deneysel sonuçlar	42
3.3.5.1 Kurutma havası giriş sıcaklığının etkisi	42
3.3.5.2 Atomizer hızının etkisi	49
3.3.5.3 Çözelti besleme debisinin etkisi.....	52
3.3.5.4 Kurutma hava debisinin etkisi.....	56
3.3.5.5 Katı içeriğinin etkisi	59
3.3.5.6 Çözelti kompozisyonunun etkisi.....	61
3.3.6 Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu	66
3.4 Bölüm Sonuçları ve Değerlendirme.....	69
4. BOR ENDÜSTRİSİ ATIKLARINDAN B₂O₃ GERİ KAZANIMI ve DSOB ÜRETİM PROSESİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ	71
4.1 Giriş.....	71
4.2 Endüstriyel Üretim Yöntemleri ve Bor Endüstrisi Atıkları.....	71
4.3 Deneysel Çalışma.....	76
4.3.1 Kullanılan kimyasallar	77
4.3.2 Tinkal atığının karakterizasyonu ve hazırlanması	77
4.3.3 Flokulan çözeltisinin hazırlanması.....	78
4.3.4 Deneysel yöntem.....	79
4.3.5 Deneysel sonuçlar	80
4.3.5.1 Tinkal atıklarının saf su ile ekstraksiyonu	80
4.3.5.2 Tinkal atıklarının Na ₂ CO ₃ çözeltisiyle ekstraksiyonu.....	84
4.3.5.3 Tinkal atıklarının (NH ₄) ₂ HPO ₄ çözeltisiyle ekstraksiyonu	86
4.3.5.4 Tinkal atıklarının Na ₃ PO ₄ çözeltisiyle ekstraksiyonu	87
4.3.5.5 Dört kademeli ekstraksiyon çalışmaları	91
4.3.5.6 Tinkal atıklarının H ₃ BO ₃ çözeltisiyle ekstraksiyonu	92
4.3.5.7 Ekstraksiyon çözeltilerinin kurutulması	95
4.4 Bölüm Sonuçları ve Değerlendirme.....	98

5. PÜSKÜRTMELİ KURUTUCUNUN MATEMATİKSEL MODELLENMESİ ve HAD SİMÜLASYONU	101
5.1 Giriş	101
5.2 Püskürtmeli Kurutucu Model Yaklaşımları.....	102
5.3 Püskürtmeli Kurutucu Modellemede HAD Yaklaşımı.....	104
5.3.1 Temel korunum denklemleri (sürekli faz)	106
5.3.2 Temel korunum denklemleri (dispers faz).....	112
5.3.3 Damlacık kuruma modelleri.....	114
5.3.3.1 Karakteristik kuruma eğrisi (CDC) modeli.....	114
5.3.3.2 Reaksiyon mühendisliği yaklaşımı (REA).....	116
5.3.3.3 Difüzyon modeli	117
5.4 DSOB Kurutulan Püskürtmeli Kurutucunun Modellenmesi ve HAD Simülasyonu.....	119
5.4.1 Üç boyutlu geometrinin oluşturulması	122
5.4.2 Sıvı atomizasyonu ve boyut dağılımı	123
5.4.3 Türbülans modelleme	125
5.4.4 Denge nem içeriğinin hesaplanması.....	126
5.4.5 Difüzyon katsayısının hesaplanması	130
5.4.6 Nem ve sıcaklık ölçümleri	134
5.4.7 Sınır şartları.....	136
5.5 Simülasyon Sonuçları	137
5.5.1 Kurutucu içinde sürekli faz hız dağılımı	137
5.5.2 Kurutucu içinde sıcaklık ve nem dağılımı	139
5.6 Bölüm Sonuçları ve Değerlendirme	151
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	153
KAYNAKLAR	156
EKLER	168
ÖZGEÇMİŞ	179

KISALTMALAR

APCI/MS	: Atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon / kütle spektroskopisi (atmospheric pressure chemical ionization /mass spectrometry)
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiş yüzey alanı belirleme yaklaşımı
HAD	: Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (Computational Fluid Dynamics)
DSOB	: Disodyum Oktaborat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, sodyum 1:4 borat)
GAB	: Gaggenheim – Anderson – de Boer tarafından önerilen izoterm eşitliği
FT-IR	: Fourier – transform kızıl ötesi spektroskopisi
k.t	: Kuru temelde nem oranı [kg nem/ kg kuru madde]
ppm	: Hacimsel olarak milyondaki kısım
PSI	: Crowe tarafından önerilmiş ayrık faz modeli (Particle Source in Cell)
RANS	: Reynolds ortalamalı Navier Stokes eşitlikleri
RNG $k-\epsilon$	: $k-\epsilon$ türbülans modelinin varyasyonu (Re-Normalized Group)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu/Mikroskobisi (Scanning Electron Microscope/Microscopy)
TA	: Tinkal atıkları (boraks şlamı)
TGA	: Isıl gravimetrik analiz (Thermogravimetry)
XRD	: X-ışınları kırınımı (X-ray diffraction)
y.t	: Yaş temelde nem oranı [kg nem / kg (nem+kuru madde)]

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	: Bor bileşiklerinin değişik sektörlerdeki kullanım alanları	8
Çizelge 2.2	: Dünya bor rezervleri	10
Çizelge 3.1	: Küresel damlacıkların boyutları ile yüzey alanlarının karşılaştırılması.....	21
Çizelge 3.2	: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	35
Çizelge 3.3	: Besleme çözeltisi kompozisyonları	40
Çizelge 3.4	: Kurutma parametreleri çalışma aralığı.....	42
Çizelge 3.5	: Kurutma havası giriş sıcaklığının ürünün kimyasal özelliklerine etkisi	43
Çizelge 3.6	: Atomizer Hızının Ürünün Kimyasal Özelliklerine Etkisi.....	49
Çizelge 3.7	: Besleme debisinin ürünün kimyasal özelliklerine etkisi.....	52
Çizelge 3.8	: Kurutma hava debisinin ürünün kimyasal özelliklerine etkisi	56
Çizelge 3.9	: Katı içeriğinin ürünün kimyasal özelliklerine etkisi.....	59
Çizelge 3.10	: Kurutma hava sıcaklığının ürünün kimyasal özelliklerine etkisi	62
Çizelge 3.11	: Çözelti besleme debisinin ürünün kimyasal özelliklerine etkisi	64
Çizelge 3.12	: Disodyum oktaborat çözeltilerinin pH değerleri	66
Çizelge 3.13	: Üretilen sodyum poliboratlarda çözünürlüklerinin reaktantlar ile karşılaştırılması ($\text{gB}_2\text{O}_3/100\text{g}$ doymuş çözelti).....	67
Çizelge 3.14	: Teorik $\text{DSOB} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yapısı elde edilen ürünlerin kurutma şartları ve ürün özellikleri	69
Çizelge 4.1	: Türkiye’ de üretilen ham ve rafine bor bileşikleri kurulu kapasiteleri (Eti Maden İşletmeleri, 2006).....	74
Çizelge 4.2	: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	77
Çizelge 4.3	: Boraks şımp numunesinin kimyasal bileşimi	78
Çizelge 4.4	: Ekstraksiyon çözeltilerinin kimyasal bileşimi.....	82
Çizelge 4.5	: Ekstraksiyon çözeltisinin kimyasal analizleri	85
Çizelge 4.6	: Ekstraksiyon çözeltisinin kimyasal analizleri	86
Çizelge 4.7	: Ekstraksiyon çözeltisinin kimyasal analizleri	87
Çizelge 4.8	: Farklı kademelerden alınan çözeltilerin kimyasal analizi.....	91
Çizelge 4.9	: Ekstraksiyon çözeltisinin kimyasal analizleri	92
Çizelge 4.10	: Püskürtme ile kurutulan ekstraksiyon çözeltilerinden elde edilen toz ürünlerin kimyasal analizleri (% ağırlıkça).....	96
Çizelge 4.11	: Atıklardan elde edilen poliboratlara ait FTIR spektrumları (a: Ürün A, b: Ürün B, c: Ürün D).....	97
Çizelge 5.1	: Standart k-ε türbülans modeli katsayıları.....	111

Çizelge 5.2	: RNG k-ε türbülans modeli katsayıları	112
Çizelge 5.3	: Simülasyonda kullanılan işletme parametreleri	121
Çizelge 5.4	: Simülasyonda kullanılan partikül ve damlacık özellikleri.....	125
Çizelge 5.5	: İzoterm eşitlikleri (X^* , denge nem içeriği; r_H , bağıl nem, T , sıcaklık; b_0 , b_1 , b_2 model sabitleri)	126
Çizelge 5.6	: İzoterm eşitlikleri için hesaplanan model sabitleri ve hata oranları..	129
Çizelge 5.7	: HAD simülasyonunda kullanılan sınır şartları ve işletme parametreleri	136
Çizelge 5.8	: Isı ve kütle transfer karakteristikleri.....	150
Çizelge A.1	: Püskürtmeli kurutucunun çalışma şartları.....	169

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Türkiye ve ABD' nin yıllara göre bor minerali üretimi.....	11
Şekil 2.2 :	$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminde çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi	12
Şekil 2.3 :	Poliborat iyonlarının pH ile değişimi.....	13
Şekil 2.4 :	Konsantre poliborat çözeltisinin APCI/MS spektrumu	14
Şekil 3.1 :	Lognormal olasılık dağılımı	23
Şekil 3.2 :	Disk tipi atomizerin çevresel hızının grafiksel olarak ifadesi	24
Şekil 3.3 :	Karakteristik kuruma hızı eğrisi	27
Şekil 3.4 :	Partikül yüzey ve merkez sıcaklıklarının nem oranı ile değişimi.....	28
Şekil 3.5 :	Giriş ve çıkış sıcaklıklarına göre termal verim değişimi	29
Şekil 3.6 :	Paralel akışlı püskürtmeli kurutucuda kuruyan ürünlerin ayrılması....	30
Şekil 3.7 :	Değişik kurutma şartlarında püskürtmeli kurutucuda kurutulan gıda ürünlerinin CLSM ve SEM görüntüleri	32
Şekil 3.8 :	Çözünmüş katı içeren damlacıkların kurutulması sırasında oluşan farklı partikül morfolojilerinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.9 :	Deneysel çalışmalarda kullanılan dönen disk tipi atomizer	36
Şekil 3.10 :	Nem tayin cihazı	37
Şekil 3.11 :	İmaj analizörü	38
Şekil 3.12 :	Dökme yoğunluğu ölçüm düzeneği	38
Şekil 3.13 :	Deney sisteminin şematik gösterimi	41
Şekil 3.14 :	Kurutma hava giriş sıcaklığının dökme yoğunluğuna etkisi.....	45
Şekil 3.15 :	Kurutma hava giriş sıcaklığının partikül çapına etkisi	45
Şekil 3.16 :	Kurutma hava giriş sıcaklığının ürün nemine etkisi	45
Şekil 3.17 :	Değişik kurutma havası sıcaklıklarında elde edilen partiküllerin optik mikroskop görüntüleri	46
Şekil 3.18 :	Değişik hava giriş sıcaklıklarında kurutulan numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ($P_{AT}=1 \text{ kg.cm}^{-2}$, $F_H=80 \text{ kg.saat}^{-1}$, $F_B=3 \text{ L.saat}^{-1}$).....	48
Şekil 3.19 :	Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri $T_{HG}=563 \text{ K}$, $P_{AT}=1 \text{ kg.cm}^{-2}$, $F_H=80 \text{ kg.saat}^{-1}$, $F_B=1 \text{ L.saat}^{-1}$	49
Şekil 3.20 :	Atomizer basıncının dökme yoğunluğuna etkisi	50
Şekil 3.21 :	Atomizer basıncının ortalama partikül çapına etkisi	50
Şekil 3.22 :	Atomizer basıncının nem oranına etkisi.....	50
Şekil 3.23 :	Farklı atomizer hızlarında kurutulan ürünlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ($T_{HG}=523 \text{ K}$, $F_H=80 \text{ kg.saat}^{-1}$, $F_B=3 \text{ L/saat}$	51
Şekil 3.24 :	Besleme debisinin dökme yoğunluğuna etkisi	53

Şekil 3.25 :	Besleme debisinin ortalama partikül çapına etkisi	53
Şekil 3.26 :	Besleme debisinin nem oranına etkisi	53
Şekil 3.27 :	Değişik çözelti besleme debisi ile kurutulan ürünlerin SEM görüntüleri ($T_{HG}=523$ K, $P_{AT}=1$ kg.cm ⁻² , $F_H=80$ kg.saat ⁻¹)	55
Şekil 3.28 :	Kurutma hava debisinin dökme yoğunluğuna etkisi	57
Şekil 3.29 :	Kurutma hava debisinin nem oranına etkisi.....	57
Şekil 3.30 :	Kurutma hava debisinin ortalama partikül çapına etkisi	57
Şekil 3.31 :	Katı içeriğinin dökme yoğunluğuna etkisi.....	60
Şekil 3.32 :	Katı içeriğinin nem oranına etkisi	60
Şekil 3.33 :	Katı içeriğinin ortalama partikül çapına etkisi	60
Şekil 3.34 :	Hava giriş sıcaklığının dökme yoğunluğuna etkisi	63
Şekil 3.35 :	Hava giriş sıcaklığının nem oranına etkisi.....	63
Şekil 3.36 :	Besleme debisinin dökme yoğunluğuna etkisi.....	65
Şekil 3.37 :	Besleme debisinin nem oranına etkisi	65
Şekil 3.38 :	Elde edilen poliborat numunelerinin FT-IR analiz sonuçları	68
Şekil 4.1 :	Tinkalden boraks üretimi proses diyagramı	73
Şekil 4.2 :	Deneylerde Kullanılan Boraks Şlamlarının XRD Deseni.....	78
Şekil 4.3 :	Ekstraksiyon deney düzeneği.....	79
Şekil 4.4 :	Değişik katı-sıvı oranlarında çözme sıcaklığının B ₂ O ₃ ekstraksiyon verimine etkisi a: K/S= 50 g/L, b: K/S =100 g/L, c: K/S = 200 g/L)..	81
Şekil 4.5 :	Ekstraktörden atılan inert katının XRD deseni	83
Şekil 4.6 :	Değişik çözücü konsantrasyonlarında elde edilen ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması (a: Na ₂ CO ₃ , b: (NH ₄) ₂ HPO ₄ , c: Na ₃ PO ₄), K/S = 200 g/L, t = 2 saat, T= 353 K	89
Şekil 4.7 :	Na ₂ CO ₃ ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni.....	90
Şekil 4.8 :	(NH ₄) ₂ HPO ₄ ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni.....	90
Şekil 4.9 :	Na ₃ PO ₄ ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni	90
Şekil 4.10 :	Dört kademeli ekstraksiyon prosesi akım şeması	91
Şekil 4.11 :	Borik asit konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi K/S = 200 g/L, t = 2 saat, T= 363 K.....	93
Şekil 4.12 :	%5.74 H ₃ BO ₃ ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni, K/S = 200 g/L, t = 2 saat, T= 353 K.....	94
Şekil 4.13 :	%8.60 H ₃ BO ₃ ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni K/S = 200 g/L, t = 2 saat, T= 353 K.....	94
Şekil 4.14 :	Atıklardan elde edilen sodyum poliboratların SEM görüntüleri (a: Ürün A, b: Ürün B, c: Ürün C).....	98
Şekil 5.1 :	HAD modeli blok diyagramı.....	120
Şekil 5.2 :	Kurutucunun boyutları ve ölçüm noktaları.....	122
Şekil 5.3 :	Paralel akışlı pilot ölçek püskürtmeli kurutucunun üç boyutlu geometrisi ve hücrelerin oluşturulması.....	123
Şekil 5.4 :	Nem sorpsiyon izotermi a: Adsorpsiyon, b: Desorpsiyon	127
Şekil 5.5 :	Boyutsuz nem konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi	130

Şekil 5.6 :	Difüzyon katsayısının nem oranı ve sıcaklığa bağlı değişimi (Model1).....	132
Şekil 5.7 :	Difüzyon katsayısının nem oranı ve sıcaklığa bağlı değişimi (Model2).....	133
Şekil 5.8 :	Kuru ve yaş termometre sıcaklıklarını ölçmek için literatürde önerilen düzenek.....	134
Şekil 5.9 :	Kurutucu içinde kuru ve yaş termometre sıcaklıklarını ölçmek için hazırlanan düzenek.....	135
Şekil 5.10 :	Sürekli faz hız bileşenleri.....	137
Şekil 5.11 :	Sürekli faz hız vektörleri.....	138
Şekil 5.12 :	Sürekli faz yörüngeleri.....	139
Şekil 5.13 :	Kurutucu içinde sıcaklık(a), nem(b) ve türbülans viskozitesi(c) kontürleri ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=2.8$ kg/saat)	140
Şekil 5.14 :	Ölçülen ve modellenen hava sıcaklık profillerinin karşılaştırılması ($F_H=80$ kg.saat ⁻¹ , $T_{HG}=483$ K, $F_B=2.8$ kg.saat ⁻¹)	141
Şekil 5.15 :	Ölçülen ve modellenen su buharı konsantrasyonu profillerinin..... karşılaştırılması ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=2.8$ kg/saat)	142
Şekil 5.16 :	Modellenen sıcaklık kontürleri.....	143
Şekil 5.17 :	Ölçülen ve modellenen sıcaklık profillerinin karşılaştırılması.....	144
Şekil 5.18 :	Modellenen su buharı konsantrasyonu kontürleri	145
Şekil 5.19 :	Ölçülen ve modellenen su buharı konsantrasyonu profillerinin karşılaştırılması.....	146
Şekil 5.20 :	Damlacık kuruma süreleri	148
Şekil A.1 :	Niro mobile minor püskürtmeli kurutucu komponentleri	168
Şekil B.1 :	TeoriDSOB.4H ₂ O yapısı elde edilen işletme şartlarında partikül boyut dağılımları.....	170
Şekil D.1 :	Teorik DSOB.4H ₂ O yapısı elde edilen işletme şartlarında sıcaklık, su buharı konsantrasyonu ve hız kontürleri	176
Şekil D.2 :	Teorik DSOB.4H ₂ O yapısı elde edilen işletme şartlarında damlacık kuruma süreleri	177

SEMBOL LİSTESİ

A	: Yüzey alanı (m^2)
A_0	: Orifiz geçiş alanı (m^2)
A_d	: Damlacık yüzey alanı (m^2)
a_w	: Su aktivitesi
b	: Atomizer oluk yüksekliği (m)
$b_0, b_1, b_2, \dots$	: Sorpsiyon izoterm eşitliği model sabitleri
C	: Boşaltma katsayısı
C	: Çözünen bor oksit konsantrasyonu ($g.L^{-1}$)
C_0	: Katı atıktaki bor oksit konsantrasyonu ($g.L^{-1}$)
C_D	: Sürüklenme katsayısı
c_p	: Özgül ısı kapasitesi ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
C_{VM}	: Sanal kütle sabiti
$D_{3,2}$	: Sauter ortalama partikül çapı (μm)
D_{AB}	: Moleküler difüzyon katsayısı ($m^2.s^{-1}$)
D_{GM}	: Geometrik ortalama partikül çapı (μm)
D_m	: Buhar difüzyon katsayısı ($m^2.s^{-1}$)
D_p	: Ortalama partikül çapı (μm)
$D_{T,X}$	: Sıcaklık ve nem oranına bağlı difüzyon katsayısı ($m^2.s^{-1}$)
f	: Relatif kuruma hızı
F_B	: Kütleli çözelti besleme debisi ($kg.saat^{-1}$)
F_D	: Sürüklenme kuvveti (N)
F_H	: Kütleli hava debisi ($kg.saat^{-1}$)
F_p	: Basınç kuvveti (N)
F_{VM}	: Sanal kütle kuvveti (N)
g	: Yerçekimi ivmesi ($m.s^{-2}$)
h	: Isı transfer katsayısı ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
H	: Toplam entalpi ($J.kg^{-1}$)
H_m	: m bileşeninin oluşum ısısı ($J.mol^{-1}$)
h_t	: Termal entalpi ($J.kg^{-1}$)
k	: Türbülans kinetik enerjisi (m^2/s^2)
M_a	: Havanın molekül ağırlığı ($g.gmol^{-1}$)
M_{CH}	: Kurutucu su buharlaşma kapasitesi ($kg.s^{-1}$)
$M_{d,s}$	: Kuruyan katı miktarı (kg)
M_e	: Deneysel ölçülen değer
M_p	: Tahmin edilen değer
M_w	: Suyun molekül ağırlığı ($g.gmol^{-1}$)
N	: Dağılım genişliği

N	: Damlacık sayısı
N	: Katı içeren damlacıkların kuruma hızı (kg.s^{-1})
N_d	: Atomizer dönme hızı (devir.saniye^{-1})
N_v	: Püskürtücüdeki oluk sayısı
p	: Piezometrik basınç (Pa)
p_1	: Orifiz girişindeki statik basınç (Pa)
p_2	: Orifiz çıkışındaki statik basınç (Pa)
P_{AT}	: Atomizer hava basıncı (kg.m^{-2})
$P_{v,\infty}$	: Damlacığı çevreleyen havanın kısmi basıncı (Pa)
P_M^*	: Doygun buhar basıncı (Pa)
P_t	: Toplam basınç (Pa)
$P_{v,s}$	: Su buharı kısmi basıncı (Pa)
q_h	: Birim zamanda transfer edilen hacimsel ısı miktarı (W.m^{-3})
q_m	: Hacimsel buharlaşma debisi ($\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$)
r	: Atomizer disk yarıçapı (m)
R	: Gaz sabiti ($8314.34 \text{ Pa.m}^3.\text{kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R_d	: Damlacık çapı (m)
r_H	: Bağıl nem
t	: Zaman (s)
T_d	: Damlacık sıcaklığı (K)
T_{HC}	: Kurutma havası çıkış sıcaklığı (K)
T_{HG}	: Kurutma havası giriş sıcaklığı (K)
T_{WB}	: Yaş termometre sıcaklığı (K)
u	: x – yönündeki hız bileşeni, (m.s^{-1})
v	: y – yönündeki hız bileşeni (m.s^{-1})
V_c	: Kurutma odasının hacmi (m^3)
V_d	: Damlacık hacmi (m^3)
W	: Kütleli boşaltma debisi (kg.s^{-1})
w	: z – yönündeki hız bileşeni (m.s^{-1})
$x_{B_2O_3}$	: Bor oksit dönüşüm fraksiyonu
X	: Nem oranı ($\text{kg H}_2\text{O/kg}$ kuru madde)
X_0	: Başlangıç nem oranı ($\text{kg H}_2\text{O/kg}$ kuru madde)
X_c	: Kritik nem oranı ($\text{kg H}_2\text{O/kg}$ kuru madde)
x_m	: Ortalama damlacık boyutu (μm)
Y	: Genleşme çarpanı
Y_m	: m bileşeninin yüzde fraksiyonu
$\dot{V}_g$	: Hacimsel akış debisi ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
$\dot{M}$	: Kütleli besleme debisi (kg.s^{-1})
$\hat{N}$	: Saf damlacıkların kuruma hızı (kg.s^{-1})
λ	: Buharlaşma gizli ısı (J.kg^{-1})
μ	: Dinamik viskozite ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
ϕ	: Kurutma odası katsayısı
γ	: Kütle transfer katsayısı (m.s^{-1})

ε	: Viskoz kaybolma ($\text{m}^2.\text{s}^{-3}$)
ΔE_v	: Aktivasyon enerjisi (J)
ρ	: Yoğunluk ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
σ	: Yüzey gerilimi ($\text{N}.\text{m}^{-1}$)
ρ_d	: Damlacık yoğunluğu ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
τ_d	: Damlacıkların ortalama kalma süresi (s)
ρ_{ds}	: Kuru ürün gerçek yoğunluğu ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
τ_g	: Kurutma havasının ortalama kalma süresi (s)
τ_{ij}	: Gerilme bileşenleri
σ_k	: Türbülent Prandtl sayısı (k için)
μ_t	: Türbülans viskozitesi ($\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
σ_ε	: Türbülent Prandtl sayısı (ε için)
ψ	: Dönüşüm oranı
η	: Termal verim

Boyutsuz Gruplar

Re	: Reynolds sayısı, $\text{Re} = \frac{\rho u - u_d d}{\mu}$
Nu	: Nusselt sayısı, $\text{Nu} = \frac{hd}{k}$
Pr	: Prandtl sayısı, $\text{Pr} = \frac{\mu c_p}{k}$
Sh	: Sherwood sayısı, $\text{Sh} = \frac{\chi d}{D_{AB}}$
Sc	: Schmidt sayısı, $\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$

PÜSKÜRTMELİ KURUTUCUDA DİSODYUM OKTABORAT ÜRETİMİ VE MODELLEME ÇALIŞMALARI

ÖZET

Özel bor bileşiklerinden biri kabul edilen, borlu gübre olarak ta bilinen “disodyum oktaborat tetrahidrat” (DSOB.4H₂O), bitkilerin temel besin maddelerinden biri olan bor eksikliğini karşılamada, fungusit ve insektisit özellikleri nedeniyle ahşap malzemelerin korumasında tek başına veya diğer bileşiklere eklenerek yangın geciktirici olarak kullanılan bir bileşiktir. Borik asidin sodyum tuzu olan sodyum poliboratlar, değişik oranlarda hazırlanan borik asit (H₃BO₃) ve sodyum hidroksit (NaOH) karışımları sonucu oluşmaktadır. Kristal formda DSOB erime noktası 1088 K olan α - Na₂B₈O₁₃ ve erime noktası 1069 K olan β - Na₂B₈O₁₃ formu olmak üzere iki farklı yapıda bulunmaktadır. Kristal formda DSOB üretmek için yüksek sıcaklıktaki fırınlarda metalurjik – kimyasal yöntem uygulamak gerekmektedir. Ancak yüksek maliyet gerektiren bu yöntem yerine teorik olarak kimyasal bileşimi aynı olan püskürtmeli kurutulan amorf toz partiküller şeklinde üretimi mümkündür. 4 molekül su içeren DSOB.4H₂O ağırlıkça %67.52 B₂O₃, %15.03 Na₂O ve %17.45 H₂O içermektedir.

Bu çalışmada, pilot ölçek püskürtmeli kurutucuda, amorf DSOB ve değişik Na:B mol oranı ile hazırlanan sodyum 2:7, 2:9 ve 1:5 borat üretimi çalışmalarında, besleme çözeltisinin debisi, atomizasyon hızı, kurutma havasının sıcaklığı ve debisi parametrelerinin elde edilen toz ürünlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkileri gözlemlenmiştir. Kurutulan sodyum poliborat numunelerinin bor ve sodyum içeriklerinin bulunması ve bağladıkları suyun hesaplanması için kimyasal titrimetrik metotla tayinleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin fiziksel özelliklerinin kurutma parametrelerinden ne şekilde etkilendiğinin belirlenmesi için partikül çapı, nem içeriği, dökme yoğunluğu, ısıl kararlılık ve partikül morfolojisinin analizleri yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, Bandırma bor türevleri tesisinden alınan boraks şampı olarakta bilinen %16.32 B₂O₃ içeren tıkal atıklarından, katı – sıvı ekstraksiyon ile bor oksitin geri kazanılması ve DSOB.4H₂O üretim prosesinde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarında, çözücü olarak saf su, sodyum karbonat, sodyum fosfat, di-amonyum hidrojen fosfat ve borik asit çözeltilerinin değişik katı - sıvı oranlarında, değişen çözme sıcaklığı ve süreleri için ekstraksiyon verimleri hesaplanmış; ekstrakt faz besleme çözeltisi olarak püskürtmeli kurutucuya beslenmiştir. Atıklardan, bor oksitin geri kazanılması ile ekstraksiyon sonrası atılan inert kısmın literatür de pek çok çalışmada belirtildiği gibi değişik sektörlerde hammadde veya katkı maddesi olarak değerlendirilebileceği, atıkların stoklanmasından doğan sorunlar ve stoklama maliyetinin azalacağı, çevreyi kirleten unsurların en az düzeye indirgeneceği ve atıklarının değerlendirilmesi sonucu üretilen DSOB’ın ülke ekonomisine kazanç sağlayacağı düşünülmektedir.

Püskürtmeli kurutucuların tasarımı günümüzde ancak pilot tesis kullanılarak sınırlı bir başarı ile gerçekleştirilmektedir. Diğer ünit operasyonları gibi başarılı tasarımlar gerçekleştirebilmek için kurutulan maddenin kuruma davranışının bilinmesine ihtiyaç vardır. Kuruma sırasında nemin katı partikül içinde hareketinin difüzyon mekanizması ile gerçekleştiği varsayılmış, sıcaklığa ve lokal nem içeriğine bağlı difüzyon katsayıları kuruma eğrilerinden hesaplanmıştır. Ayrıca higroskopik yapıya sahip DSOB için geniş bir bağıl nem aralığında (%10 – %90) denge neminin belirlenmesi için sorpsiyon çalışmaları yapılmış, deney sonuçları ile yedi farklı izoterm eşitliği arasında istatistiksel analiz yapılarak en uygun model bulunmuştur.

Çalışmanın pilot ölçekte sınırlı kalmaması için püskürtmeli kurutucu için matematiksel modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tüm kurutma operasyonları içinde modellenmesi en zor olarak kabul edilen püskürtmeli kurutucu için literatürde yer alan model seviyelerine değinilmiş, en az kabulün yapıldığı en üst seviye olan hesaplamalı akışkanlar dinamiği model olarak seçilmiştir.

Star – CD yazılımı ile gerçekleştirilen HAD simülasyonlarında; aşağıdaki basamaklar gerçekleştirilmektedir;

- Üç boyutlu hücreler incelenmesi planlanan kurutucu geometrisine uyumlu bir şekilde oluşturulur.
- Kurutucu içindeki gaz akış alanı, kütle ve momentum korunum eşitliklerinin çözümü ile hesaplanır.
- Bununla beraber üç boyutlu oluşturulan her bir hücre içerisinde enerji ve türbülans değerleri hesaplanır.
- Hesaplanan akış alanı içindeki partikülün yörüngesi sürüklenme, yer çekimi ve etki eden diğer kuvvetlerini içeren hareket eşitliklerinin çözümü ile hesaplanır.
- Damlacıktan ısı ve kütle transferi katsayıları uygun model kullanılarak hesaplanır.
- Damlacık veya partikül ile sürekli fazın etkileşimi, sürekli fazın hız, sıcaklık ve nem içeriğine etki eder. Bu etkileşim kaynak terim olarak eklenmek üzere gaz eşitliklerinde geri gönderilerek istenen yakınsama sağlanana kadar tekrar edilir.

Simülasyon sonucunda kurutucu içerisindeki kurutma havası hızı ve yörüngeleri, damlacık/partikül yörüngeleri, sıcaklık ve nem dağılımı hesaplanmıştır. Hazırlanan düzeneğe ölçülen nem ve sıcaklık değerleri kurutucu içerisinde farklı seviyelerinde elde edilen simülasyon sonuçları ile karşılaştırılmış modelin doğruluğu ve geçerliliği tespit edilmeye çalışılmıştır.

EXPERIMENTAL AND MODELLING STUDIES OF DISODIUM OCTABORATE TETRAHYDRATE PRODUCTION IN A SPRAY DRYER

SUMMARY

A speciality boron product, disodium octaborate tetrahydrate which is an essential micronutrient for plants vital to their growth and development have found application in wood preservatives, fertilizer spray, insecticides, herbicides. This material, alone or in mixtures with other compounds is particularly effective in reducing the flammability of ample array of materials. Sodium salts of boric acid, polyborates, are produced by reacting boric acid (H_3BO_3) and sodium hydroxide (NaOH). Crystal structure identification of anhydrous disodium octaborate shows two different forms α - $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ and β - $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ with melting points of 1069 and 1088 K respectively. To produce these crystalline forms, metallurgical and chemical treatments are required at high temperatures. Instead of crystalline form, amorphous powder having approximate composition of a hypothetical disodium octaborate tetrahydrate can be produced by spray drying of sodium borate solutions. The chemical composition of amorphous disodium octaborate with 4 molecule hydration is determined as 67.52% B_2O_3 , 15.03% Na_2O and 17.45% H_2O by weight.

In the first part of experimental study, the influences of spray drying operating parameters inlet air flow rate, inlet air temperature, feed flow rate and atomizer speed on the chemical and physical properties of disodium octaborate tetrahydrate, sodium 2:7, 2:9 and 1:5 borate powders were examined. The chemical composition and morphology of hydrated sodium polyborate powders as a function of spray-drying conditions were carried out. Boron and sodium analysis of the final products were determined by standard analytical procedures. Physical specifications of the powder, such as morphology (scanning electron microscopy), particle size, residual moisture content, bulk density analysis and thermo gravimetric analysis were also made to investigate the product quality.

In the second part of the study, recovery of boron oxide from industrial tincal wastes (TW) by solid - liquid extraction and utilization of recovered boron oxide in the sodium polyborate powder production were studied. The chemical analysis of the waste samples supplied from Bandırma Boron and Acid Plants Works showed that the B_2O_3 content was 16.13%. The optimum operational parameters were determined by testing process conditions of dissolution time, temperature and solid – liquid ratio to achieve maximum boron oxide extraction efficiency. Distilled water, sodium carbonate, diammonium hydrogen phosphate, sodium phosphate and boric acid solutions were used as solvent. Following the extraction studies, the recovered boron oxide solution was used as feedstock to spray dryer. In order to solve environmental and storage problems at borax plants, various applications concerning the use of wastes in different ways have been developed. The inert solid part of extraction can be used as raw material or additives to industrial applications.

Traditional spray dryer design procedures were based on pilot scale tests with a small number of well-trying chamber configurations. In order to achieve good design like other unit operations, the drying characteristics of droplets should be determined. In the computational study, moisture transport mechanisms within the droplets was described by diffusion and local moisture content and temperature dependent diffusion coefficients were calculated from the drying curves. The equilibrium moisture contents of spray dried hygroscopic products were also determined from sorption test in the range of 10 to 90% relative air humidity at two different temperatures. Experimental data were analyzed using nonlinear regression to calculate the values of the constants of seven different isotherm equations to find best described models in the studied temperature and humidity ranges.

Spray drying can be considered to be the most difficult challenge of all in dryer modeling. Mathematical modeling of spray dryer is categorized into four levels by complexity of models. The most advanced version of these models, computational fluid dynamics (level 2 B) without simplifying assumptions on the initial and boundary parameters of drying and atomization were chosen as model.

The computational fluid dynamics analysis performs on spray dryer using STAR-CD code. The computational details are as follows:

- A 3 dimensional grid is constructed which conforms to the geometry of the chamber.
- The gas flow field in the chamber is calculated by solving the mass, momentum conservation equations,
- Conservation equations for energy and turbulence quantities are found for each cell of the 3-dimensional grid .
- Particle trajectories can be calculated by solving their equations of motion using drag and gravity forces.
- Heat and mass transfer from droplets and drying rates are calculated using an appropriate drying model.
- The droplets-particles have a coupling affect on the velocity, temperature, and humidity fields of the gas. This is accounted for by adding source terms for the coupling back into the gas equations and repeating until convergence.

A computational fluid dynamic study was carried out to investigate air flow patterns, temperature and humidity profiles at different levels in the drying chamber. Results are presented and discussed for validation of the experimentally measured temperature and humidity profiles with predicted results by CFD model.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Yüksek teknoloji gerektiren metotlar ile rafine bor ürünleri kullanılarak ticari üretimi gerçekleştirilen ‘*özel bor bileşiklerinden*’ farklı sektörlerde değişik amaçlar için yararlanılmaktadır. Bor, bor alaşımları, bor tuzları ve organometalik bor kompleksleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesidirler ya da başka maddelere katılarak onlara ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırırılar. Bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanları; susuz borik asit (bor oksit), sodyum bor hidrür, potasyum bor hidrür, boranlar, metal borürler, **disodyum oktaborat tetrahidrat**, bor triklorür, çinko borat, metalik (elementel) bor, ferrobör, bor karbür, bor nitrür ve bor fiberleri olarak sıralanabilir.

Özel bor bileşiklerinden biri olan ve borlu gübre olarak kullanılan disodyum oktaborat (DSOB, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) dünya piyasalarında önemli bir pazar payına sahiptir. Bitkilerin temel besin maddelerinden olan bor ihtiyacını karşılamak için kullanılan DSOB diğer gübreler ile karıştırılarak ya da tek başına toprağa doğrudan püskürtülerek uygulanabilir. Diğer borlu gübrelerle (kolemanit, borik asit, boraks) karşılaştırıldığında, toprağa doğrudan uygulanması ve düşük sıcaklıklarda dahi sudaki çözünürlüğünün yüksek olmasından dolayı kullanım kolaylığı açısından tüketici tercihlidir. Ayrıca, diğer koruyucu maddelere göre daha ucuz olması, kolay bulunabilmesi, çevreye uyumlu olması, fungusit, insektisid özellikleri taşıması ve alev geciktirme özellikleri sayesinde ahşap koruma uygulamalarında da etkin bir bileşiktir.

$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ üçlü sistemi incelendiğinde, Na:B oranı 0.20 – 0.30 aralığında yer alan boratların düşük sıcaklıklarda (293 – 313 K), sudaki bor oksit konsantrasyonu cinsinden çözünürlüğünün oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu aralıkta yer alan kristal yapıdaki sodyum boratların metalurjik işlemlerle yüksek sıcaklıkta üretilebilir olması, işletme maliyetlerinin oldukça yüksek olmasına neden olmaktadır.

Gerek tarımsal alanda gerekse ahşap emprenye sanayinde yüksek talep gören disodyum oktaborat tetrahidratın ülkemiz bor kaynaklarını kullanarak üretilebilmesi için üretim proses parametrelerinin detaylı incelenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada,

metalurjik yöntemlere alternatif olarak yüksek çözünürlüklü sodyum poliboratlardan bahsedilen Na:B mol oranı aralığında borik asit ve boraks dekahidrattan hazırlanan stok çözeltilerden püskürtmeli kurutucuda amorf yapıda toz ürün olarak elde edilmesi amaçlanmıştır. Disodyum oktaboratin yanı sıra, stokiometrik oranlarda hazırlanan üretim çözeltilerinin kurutulması ile üç yeni sodyum poliboratin ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ ve $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$) üretimi, elde edilen ürünlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine kurutucu işletme parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

$\text{DSOB} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ üretiminde başlangıç hammaddelerinden biri olan boraks dekahidrat tinkalin suda çözünmesi ve kristallendirilmesi ile üretilmektedir. Dünyanın en büyük tinkal cevheri rezervlerine sahip olan ülkemizde, boraks deka ve pentahidrat üretimlerinde, katı – sıvı ayrılması flokülasyon yöntemi ile yürütülmektedir. Flokülasyon yöntemi gereği oldukça hacimli ve fazla ana çözelti taşıyan floklar oluşmakta ve bu nedenle proses verimi düşük olmaktadır. Buna ek olarak, atıktaki fazla miktardaki boraksın yağmur suları ile yıkanarak denize ve çevredeki sulama sularına karışması çevre kirliliği ve zirai ürünlere önemli zarar vermektedir. Bu çalışmada, tinkal atıklarından katı – sıvı ekstraksiyonu ile bor oksitin geri kazanılması ve geri kazanılan bor oksitin DSOB üretim çözeltisinde rafine boraks dekahidrat yerine kullanımı araştırılmıştır.

Püskürtmeli kurutucularda işletme parametreleri ürün kalitesini doğrudan etkilediği için, bu parametrelerin istenen ürün özelliklerine uygun seçilmesi ve optimize edilmesi gerekmektedir. Modelleme ve simülasyon çalışmalarında, disodyum oktaborata tetrahidrat üretilen pilot ölçek püskürtmeli kurutucuda, gaz akışı, damlacık – partikül hareketleri ve damlacıkların kuruma karakteristiklerinin teorik olarak belirlenmesine çalışılmıştır. Ayrıca, kurutucunun farklı kesitlerinde deneysel olarak elde edilen nem ve sıcaklık değerleri ile model sonuçları karşılaştırılarak modelin geçerliliği test edilmiştir.

2. SODYUM BORATLARIN KULLANIM ALANLARI ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1 Giriş

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, yoğunluğu 2840 kg/m^3 , ergime noktası 2573 K ve kaynama noktası 2823 K olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Bor tuzlarının çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Bor hidratlar silikon ve karbon bileşiklerine benzer özellikler gösterir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir (DPT, 2003). Boratlar; önemli ölçüde B_2O_3 içeren borik asitin tuzları veya esterleri olarak tanımlanır ve endüstri tarafından borik asit kaynağı bileşikler olarak bilinir. Bor oksit içeren minerallerden ticari anlamda önemli olanları üç ana grupta toplanır; sodyum kökenli, sodyum - kalsiyum kökenli ve kalsiyum kökenli bor bileşikleri. Bu ana gruplamaya giren mineraller arasında üleksit, kolemanit, kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Bu minerallere sahip olan ve dünya bor üretiminin yaklaşık %90' nı gerçekleştiren iki ülke ABD ve Türkiye'dir (Lyday, 2002; Gülgönül ve diğ., 1997). Bor ürünleri başta cam, cam elyafı, sabun-deterjan endüstrisi, seramik, metalurji ve tarım sektörü olmak üzere çok çeşitli alanlarda ara girdi olarak kullanılmakta olup, ileri teknoloji alanında da önemli bir yere sahiptir. Bor grubu ürünleri birbirini ikame edebilen ürünlerden oluşmaktadır. Başka bir ifade ile, bir bor ürünü, herhangi bir kullanım alanında başka bir bor ürününün ticari rakibi olmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanım alanları Çizelge 2.1'de gösterilmektedir (Ertuğrul, 2004).

Çizelge 2.1 : Bor bileşiklerinin değişik sektörlerdeki kullanım alanları

KULLANIM ALANI	KULLANIM YERLERİ
Koruyucu	Ahşap Malzemeler ve Ağaçlarda Koruyucu olarak, Boya ve Vernik Kurutucularında vb.
Cam Sanayi	Borosilikat Camlar, Laboratuar Camları, Uçak Camları, Borcam, Pyrex, İzole Cam Elyafı, Tekstil Cam Elyafı, Optik Lifler, Cam Seramikleri, Şişe, diğer Düz Camlar, Otomotiv Camları vb.
Elektronik ve Bilgisayar Sanayi	Mikroişlemciler, LCD Ekranları, CD-Sürücüler, Akım Levhaları, Bilgisayar Ağlarında; Isıya-Aşınmaya Dayanıklı Fiber Optik Kablolar, Yarı İletkenler, Vakum Tüpler, Dielektrik Malzemeler, Elektrik Kondansatörleri, Kapasitörler, Gecikmeli Sigortalar, Bataryalar, Lazer yazıcı tonerleri vb.
Enerji Sektörü	Güneş Enerjisinin Depolanması, Güneş Pillerinde Koruyucu olarak, Hücre Yakıtları vb.
Fotoğrafçılık ve Görüş Sistemleri	Kamera ve Mercek Camları, Fotoğraf Makineleri, Dürbünler, Banyo ve Film İmalatları
İlaç ve Kozmetik Sanayi	Dezenfekte Ediciler, Antiseptikler, Diş Macunları, Lens Solüsyonları, Kolonya, Parfüm, Şampuan.
İnşaat Sektöründe	Çimentoya Mukavemet Artırıcı ve İzolasyon Amaçlı olarak
Kağıt Sanayi	Beyazlatıcı olarak
Kauçuk ve Plastik Sanayi	Naylon vb Plastik Malzemeler
Kimya Sanayi	Bazı Kimyasalların İndirgenmesi, Elektrolitik İşlemler, Flotasyon İlaçları, Banyo Çözeltileri, Katalistler, Atık Temizleme Amaçlı olarak, Yanmayan ve Erimeyen Boyalar, Yapıştırıcılar, Kireçlenme Önleyicileri, Sabun, Toz Deterjanlar, Toz Beyazlatıcılar, Parlaticılar.
Askeri Sanayi	Zırh Plakalar, Seramik Plakalar, Ateşli Silah Namluları vb.
Makine Sanayii	Manyetik Cihazlar, Zımpara ve Aşındırıcılar Kompozit Malzemeler, vb.
Metalurji	Paslanmaz ve Alaşımli Çelik, Sürtünmeye-Aşınmaya Karşı Dayanıklı Malzemeler, Döküm Malzemelerinde Katkı Maddesi olarak, Kesiciler Kompozit Malzemeler.
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, Yağlarda ve Metal Aksamalarda, Isı ve Ses Yalıtımı Sağlamak Amacıyla, Antifrizler vb.
Seramik Sanayi	Emaye, Sır, Fayans, Porselen Boyaları vb.
Tarım Sektörü	Biyolojik Gelişim ve Kontrol Kimyasalları, Gübreler, Böcek-Bitki Öldürücüler, Yabani Otlar vb.
Tekstil Sektörü	Isıya Dayanıklı Kumaşlar, Yanmayı Geciktirici ve Önleyici Selülozik Malzemeler, İzolasyon vb.

Bu ürünlerin kullanım alanları bölgelere göre değişiklikler göstermektedir. Örneğin, A.B.D. de, bor ürünlerinin en önemli kullanım alanı izolasyon fiberleri olup, bunu tekstil fiberleri, borosilikat cam üretimi, deterjan ve seramik sanayi takip etmektedir. Avrupa'da deterjan sanayi en önemli kullanım alanı olmaya devam etmekle beraber, Japonya'da ise tekstil fiberleri bor bileşikleri kullanımının ilk sırasında yer almaktadır (Roskill, 2006).

Türkiye, dünyanın en zengin bor minerallerine sahip ülkesi olmasına karşılık ham bor ve bor ürünleri tüketimi, dünya tüketim miktarlarıyla mukayese edildiğinde yaklaşık %2-3 gibi son derece düşük seviyededir. Türkiye rafine bor satışlarının, yaklaşık %90'ı yurt dışına, %10'u ise yurtiçine yapılmaktadır. Yurtiçi rafine bor tüketiminde, en büyük payı sodyum perborat almaktadır. Eti maden işletmeleri, sodyum perborat satışının yaklaşık %95'ini yurtiçine yapmaktadır. Son yıllarda dünyada ve Türkiye'de deterjan üretiminde sodyum perborat tetrahidrat yerine, sodyum perborat monohidrat kullanımının artmasıyla, monohidrat ithalatında hızlı bir artış görülmüştür. Türkiye'de iç satışlar, son yıllarda Türkiye'de bora dayalı sanayinin gelişmesi kapsamında uygulanan politikalarla artış trendine girmiş olmakla birlikte, henüz düşük seviyededir. 2005 yılı toplam bor satışının miktar bazında %5'ini, değer bazında da %7'sini iç satışlar oluşturmuştur (Buluttekin, 2008).

2.2 Dünya Bor Rezervleri ve Üretimi

Türkiye bor kaynaklarında dünyada birinci durumdadır. Dünya toplam rezervinin %63' ü Türkiye' de bulunmaktadır. Türkiye'deki bor madenlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen kapsamlı bir araştırma henüz yapılmadığından, Türkiye'nin aslında dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir. Yeni arama çalışmalarının yapılmasıyla Türkiye bor rezervlerinin iki katına çıkabileceği iddia edilmektedir (DPT, 2003). Türkiye'den sonra ikinci kaynak ülke ABD olup, dünya rezervlerinin %13'ü civarında bir payı olduğu bilinmektedir. Ancak ABD, borlu bileşikleri uzun süredir endüstrinin çeşitli alanlarında kullanmakta olduğundan, yakın gelecekte bor rezervlerinin tükenmesi tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu sebeple ABD, kalan bor madenlerinin bir kısmını "stratejik rezerv" ilan ederek çıkarılmasını durdurmuştur. Dünya bor rezervlerinin kalan kısmı Rusya, Çin, Şili, Bolivya, Peru, Arjantin ve Sırbistan'da bulunmaktadır.

Dünyada işletilen ve tahmin edilen bor madeni rezervlerinin B_2O_3 miktarlarına göre dağılımı Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Dünya bor rezervleri

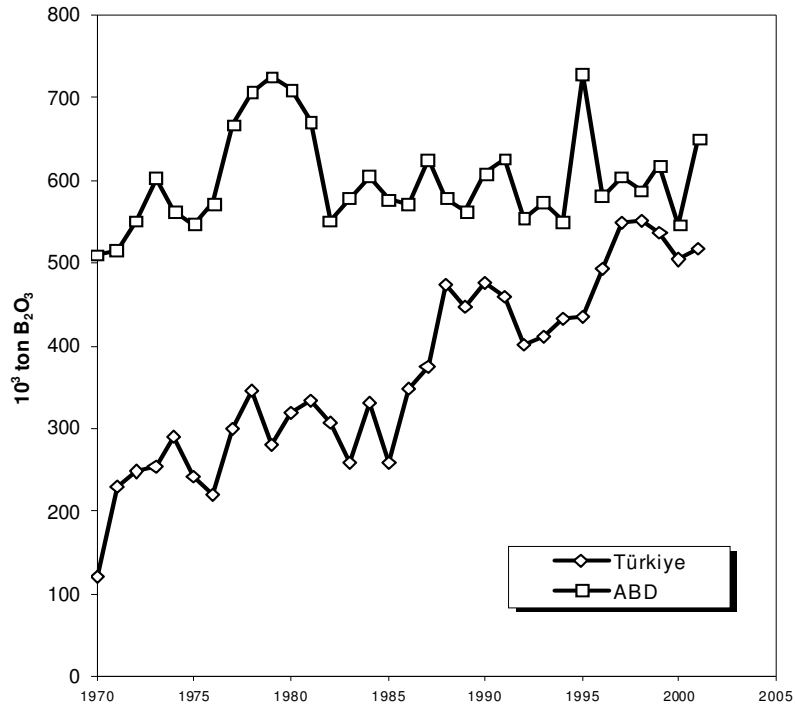
ÜLKE	Görünür Ekonomik Rezerv	Toplam Rezerv	Görünür Ekonomik Rezerv Ömrü	Toplam Rezerv Ömrü
	(10^3 ton B_2O_3)	(10^3 ton B_2O_3)	(Yıl)	(Yıl)
Türkiye	375,000	644,000	240	412
ABD	45,000	105,000	33	76
Rusya	28,000	140,000	16	78
Çin	27,000	36,000	17	23
Şili	8,000	41,000	5	26
Bolivya	4,000	19,000	3	12
Peru	4,000	22,000	3	14
Arjantin	2,000	9,000	1	6
Sırbistan	3,000	3,000	2	2
Toplam	496,000	1,019,000	320	649

Türkiye'nin bor madenlerinin rezerv ömrü 412 yıl iken, dünyanın ikinci büyük rezerv ülkesi ABD'nin bor rezervleri 76 yıllık ömre sahiptir. Dünya rezervleri ve bu rezervlerin tüketim artış hızları göz önünde bulundurulduğunda 50-80 yıl sonra ülkemiz bor yataklarının dünyadaki tek bor kaynağı olma ihtimali yüksektir. Türkiye ve Amerika Birleşik Devletleri'nin bor mineralleri üretimlerinin (B_2O_3 bazında) yıllar içinde izlediği eğilim Şekil 2.1’ de görülmektedir (Roskill, 2006).

2.3 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması

Bor minerallerinin sınıflandırılması kristal yapılarına ve kristal yapılarındaki karmaşık bor-oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır.

1. Kristal Suyu İçeren Boratlar (Kernit, Tinkal, Probertit, Üleksit, Kolemanit, Pandermit)
2. Bileşik Boratlar (borasit, fluoborit, szaybelit vb.)
3. Sassolit (doğal borik asit)
4. Susuz Boratlar
5. Borofluoritler
6. Borosilikat Mineraller (akzinit ve turmalin Grubu)



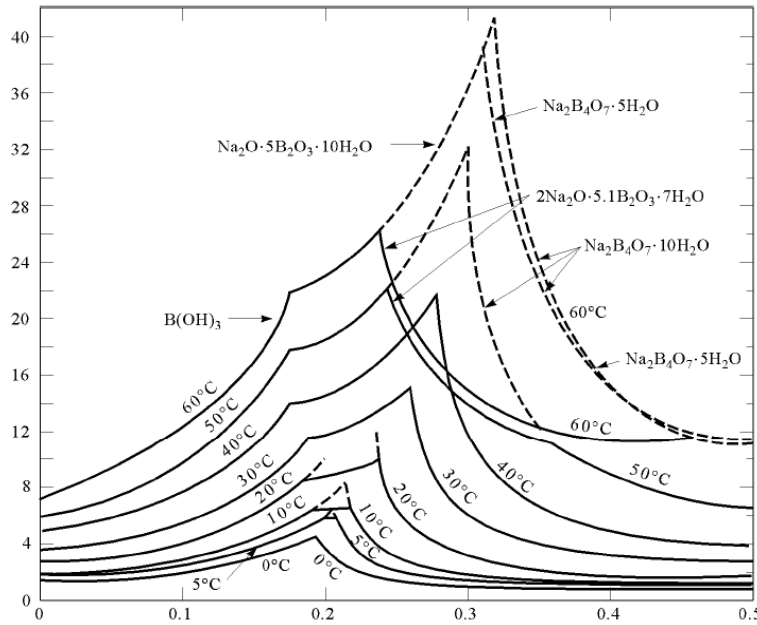
Şekil 2.1 : Türkiye ve ABD’nin yıllara göre bor minerali üretimi

Endüstride kullanılan bor ürünleri, üretim aşamaları ve prosesleri ile kullanım alanları dikkate alınarak; ham bor, konsantre bor, rafine bor ve özel bor ürünleri (uç ürünler) olmak üzere dört grupta toplanabilir. Bor’un, minerallerince zengin yatlardan, uygun madencilik yöntemleri ile çıkarılması sonucunda elde edilmiş olan ve herhangi bir zenginleştirme ve sınıflandırma gibi işlemlere tabi tutulmamış türüne “**ham bor**” (örneğin; tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandemit, szyabelit, hidroborasit ve kernit); cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemine (kıрма, eleme, öğütme, yıkama, sınıflandırma) tabi tutulan bor cevherinden, gang minerallerinin uzaklaştırılması ve B₂O₃ içeriğinin yükseltilmesiyle teknolojik olarak doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir duruma getirilmesi sonucunda elde edilen türüne “**konsantre bor**” (örneğin; konsantre tinkal, konsantre kolemanit, konsantre üleksit, öğütülmüş kolemanit vb.); uygun yapıdaki ham veya konsantre bor cevherinin kimyasal reaksiyona tabi tutularak, ana mineral harici maddelerin uzaklaştırılması ya da kimyasal bir reaksiyon sonucu oluşan yabancı maddelerin arındırılmasına yönelik uygulanan rafinasyon işlemleri sonucu üretilen türüne “**rafine bor / bor kimyasalları**” (örneğin; boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit, bor oksit, susuz boraks, sodyum perborat monohidrat vb.); rafine bor ürünlerinin daha ileri rafinasyona ve/veya metalurjik-kimyasal bir işleme tabi tutulmasıyla elde edilen ve spesifik bir amaç için kullanılan ürünlerine ise “**özel bor ürünü / özel bor**

kimyasalları/uç ürünler’’ (örneğin; çinko borat, bor nitür, bor karbür, sodyum bor hidrür, ferrobör, amorf bor, kristalin bor, vb.) adı verilmektedir (Helvacı, 2005; Hawthorne ve diğ., 1996; Buluttekın, 2008).

2.4 Sodyum Boratlar

Borik asitin sodyum tuzu olan sodyum boratlar, değişik oranlardaki H_3BO_3 ve $NaOH$ karışımları sonucu oluşmaktadır. Literatürde $Na_2O - B_2O_3 - H_2O$ üçlü sistemiyle ilgili yapılan çalışmalar sonucunda, 373 K’ nin altında borik asit ve sodyum hidroksitin çeşitli hidratlarının dışında yedi borat fazının varlığına rastlanmıştır. Bunlar 1:5 borat dekahidrat, 1:2 borat tetra, deka ve pentahidrat, 1:1 borat okta, tetra ve mono hidrat olarak sıralanmaktadır. Şekil 2.1’de $Na_2O-B_2O_3-H_2O$ sisteminin değişik sıcaklıklarda çözünürlük eğrileri görülmektedir (Smith, 2003).



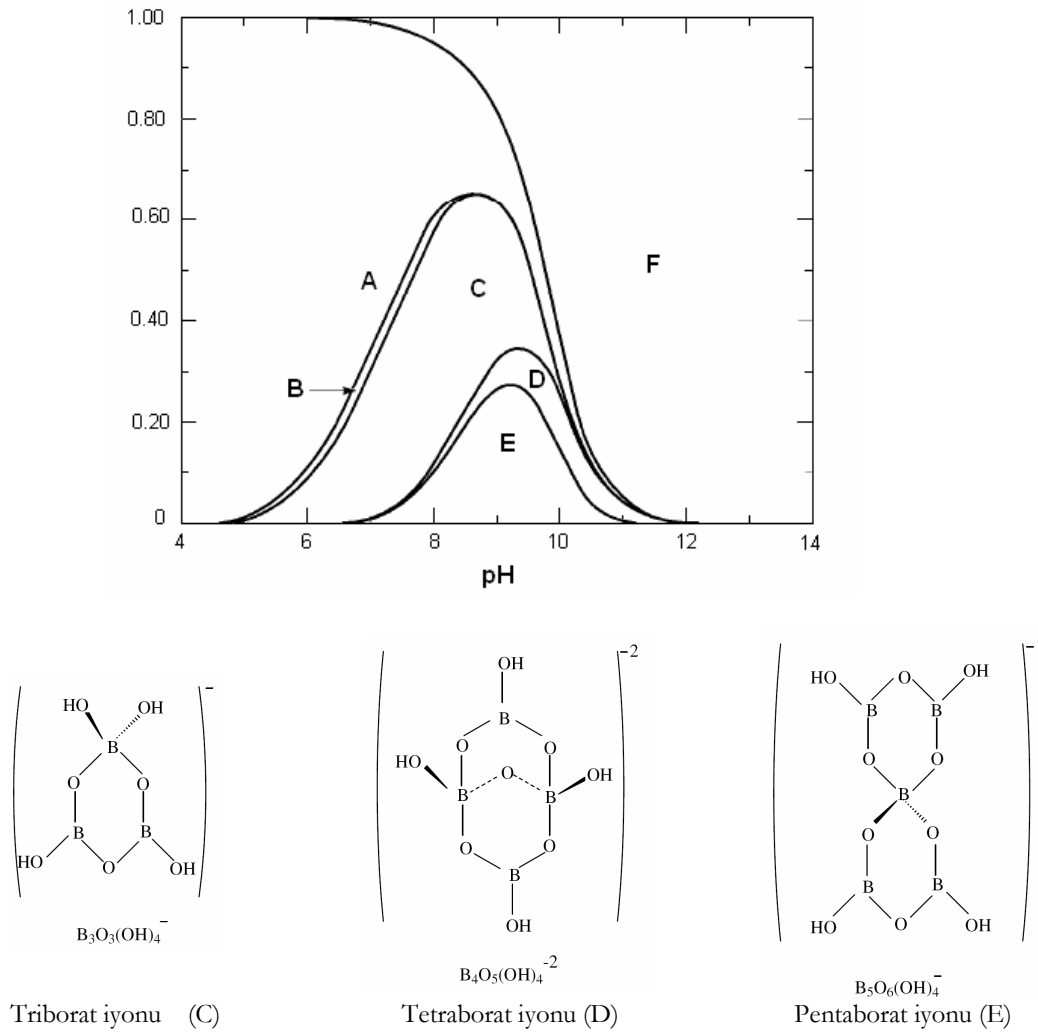
Şekil 2.2 : $Na_2O-B_2O_3-H_2O$ sisteminde çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi

Borik asit seyreltik sulu çözeltilerinde monomerik yapıda olmasına rağmen, 0.1 M ve üzerindeki konsantrasyonlarda polimerik bileşikler oluşturabilir. Borik asitin sulu ortamlardaki konjuge bazı tetrahidroksi borat iyonu veya bilinen ismiyle metaborat iyonudur $B(OH)_4^-$. Bu türler alkali metal borat çözeltilerinde temel anyonlardır. $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ karışımları klasik tampon çözeltilerini oluşturur ve çözeltinin pH’ ını ve asit – tuz oranını belirler.

$$H^+ = B(OH)_3 / B(OH)_4^- \quad (2.1)$$

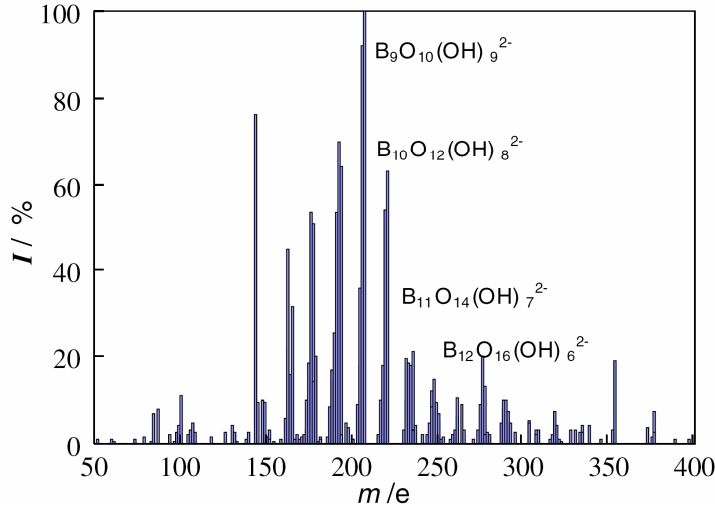
Sodyum ve potasyum boratlar için geçerli olan bu eşitlikte $B(OH)_3 : B(OH)_4^-$ oranı 1 değeri için pH, geniş bir konsantrasyon aralığında 9 olmaktadır. pH değeri 9 değerinin çok altında veya çok üstünde olduğunda seyrelmenin pH üzerine olan etkileri artmaktadır. Bunun sebebi polimerik ve monomerik türlerin denge konsantrasyon değişimi ile relatif asitliklerinin birlikte etkisi olarak açıklanabilir. Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0.41 de (pH=8.91) pH, konsantrasyondan bağımsızdır. Metal tuzlarının varlığında, toprak alkali katyonlar veya halidler, poliborat dengelerinin kaymasına sebep olurlar (Othmer, 2005).

Raman ve NMR spektrum çalışmalarında kristal borat tuzlarının çözeltilerinde ayrıca triborat $B_3O_3(OH)_4^-$ (C), tetraborat, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ (D) ve pentaborat $B_5O_6(OH)_4^-$ (E) polianyonlarının varlığı tespit edilmiş olup, pH ile değişimleri Şekil 2.3' te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Poliborat iyonlarının pH ile değişimi

Tsuyumato ve diğ. 2007, 293 K de Na:B oranı 0.22 – 0.27 aralığında hazırlanan sodyum borat çözeltilerinde, APCI/MS spektrum sonuçlarına dayanarak triborat - $B_3O_3(OH)_4^-$ ve tetraborat - $B_4O_5(OH)_3^-$ iyonlarının yanı sıra, $B_7O_8(OH)_7^{2-}$, $B_8O_{10}(OH)_6^{2-}$, $B_8O_8(OH)_{10}^{2-}$, $B_9O_{10}(OH)_9^{2-}$, $B_{10}O_{12}(OH)_8^{2-}$, $B_{11}O_{14}(OH)_7^{2-}$, $B_{12}O_{16}(OH)_6^{2-}$, $B_{13}O_{18}(OH)_5^{2-}$, $B_{14}O_{20}(OH)_4^{2-}$ ve $B_{15}O_{22}(OH)_3^{2-}$ poliborat iyonlarının varlığını gözlemlemişlerdir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 : Konsantre poliborat çözeltisinin APCI/MS spektrumu (5.24 kg/mol B)

2.5 Disodyum Oktaborat Tetrahidrat (DSOB)

Sodyum poliboratlar içinde en yaygın kullanım alanı olan disodyum oktaborat tetrahidrat, $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ (mineralojik olarak $Na_2O \cdot 4B_2O_3 \cdot 4H_2O$) uygulama alanlarına göre farklı ticari isimlerle pazarlanmaktadır. Bunlar; borlu gübre olarak kullanılan *Solubor*, ahşap korunmasında insektisid ve fungusit olarak kullanılan *Timbor* ve alev önleyici malzeme olarak kullanılan *Polybor*'dur.

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini arttırmak veya zararlı bitki oluşumunu önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Yumru köklü bitkiler (özellikle seker pancarı), kaba yoncalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk bor eksikliği görülen bitkiler arasında sayılmaktadır. Bor eksikliğinin giderilmesi için yapılan uygulama susuz boraks, boraks pentahidrat veya DSOB'ın mahsulün üzerine püskürtülmesidir (Kelling, 1999; Ertuğrul 2004).

İnce pudra şeklinde piyasaya sürülen DSOB borlu gübre olarak toprakta direkt olarak kullanılır. Yağmur suları ile topraktaki bor'un yıkanması nedeniyle kumlu veya gevşek yapılı toprakta veya bor azlığı olan topraklarda uygulanabilir. Ürünlerin beslenebilmesi ve yabancı otların kontrol altında tutulması amaçlandığında hektar başına 3 – 5 kg bor eşdeğeri 15 – 25 kg DSOB kullanılır. Dünya çapında, ziraat uygulamalarında boratların tüketimi toplam 90,000 ton/yıl olup, sektörün yılda yaklaşık %4 büyümeye göstermesi beklenmektedir (**Metalurji M. O., 2003**).

DSOB ahşap malzeme koruma uygulamalarında oldukça yaygın kullanılan bir bileşiktir. Diğer koruyucu maddelere göre daha ucuz olmaları, kolay bulunabilmeleri, çevreye uyumlu olmaları, zararlı mantar ve böceklerle karşı öldürücü özellikte (fungisit, insektisid) olmaları ve yangın geciktirme özellikleri sayesinde ahşap koruma uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedir (Awoyemi ve Westermarck, 2005; Kartal ve diğ. 2007).

DSOB ahşap malzeme üzerinde bakteri yayılımını engeller, aşınmayı durdurur, alev almayı geciktirir ve zaman içinde bu özelliğinde değişme görülmez. Bu özellikleri sayesinde ağaç ürünlerini uzun süre koruyarak, yapı güvenliği sağlar. % 10-15'lik disodyum oktaborat tetrahidrat ahşap koruma uygulamaları için yeterlidir. Borlu bileşiklerin çabuk yıkanmaları onların çok hızlı bir şekilde suda çözünme karakterlerinden kaynaklanmaktadır. Fakat bu bileşikler ahşap ile muamele edildikten sonra, sodyum iyonları (Na^+) atmosferik CO_2 ile nötralize olduğundan ahşapta kalan son borik asit depozitinin normal sıcaklıklarda çok az çözündüğü görülmüştür (Alma ve Acemioğlu, 2001). DSOB özellikle permeabilitesi düşük olan ladin ağaçlarında verimli sonuçlar vermektedir. Taze haldeki ladin ağaç malzemelere difüzyon yoluyla emdirilen DSOB daki bor'un çözünmesi hayli güç olmaktadır. Bu şekilde muamele edilmiş ahşap malzeme zemin malzemelerinde de kolaylıkla kullanılmaktadır.

Borlu ahşap koruyucularının yukarıdaki özelliklerinden başka diğer olumlu yönleri; insan ve hayvanlar için zehirli olmamaları, renksiz ve kokusuz olmalarıdır. Bu nedenle borlu bileşikler çevre dostu ahşap koruyucular olarak tanımlınır (Yalınkılıç, 2000). Bor bileşikleri zemin ile temas durumlarında ve sulu yerlerde kolay bir şekilde yıkandıkları halde, tek olarak kullanıldıklarında bile ahşap korumada etkili olabilmektedir. Ayrıca, temizlik maddelerine eklenerek sert yüzeylerin temizlenmesinde ve kağıt hamurunun ağartılmasında da kullanılır.

2.6 DSOB Üretim Yöntemleri

Borat kimyasında 1:4 sodyum borat olarak adlandırılan DSOB, anhidrit (susuz) yapısının yanı sıra 4 ve 10 molekül kristal suyu içeren bileşimlerde de mevcuttur.

Susuz DSOB, erime noktası 1088 K olan stabil α -Na₂B₈O₁₃ ile nadiren gözlenen ve erime noktası 1069 K olan β -Na₂B₈O₁₃ olmak üzere iki kristal yapıda bulunmaktadır. α -Na₂B₈O₁₃; 1:4 mol oranında, Na₂CO₃ ve B₂O₃'ün platin bir kapta eritilmesi ve 1089 K'deki eriyiğin soğutularak kristallenendirilmesi ile elde edilir. İlk kez Cole ve diğ. (1935), bu üretim yöntemi ile elde ettikleri anhidrit 1:2, 1:3 ve 1:4 sodyum boratın optik özellikleri, erime noktaları ve XRD verilerini yayınlamışlardır.

Nadir görülen β formu sentezi için yapılan çalışmalarda, 3:12:2 oranında hazırlanan Na₂CO₃.H₂O, H₃BO₃ ve NH₄H₂PO₄ karışımı erime noktasına kadar (1123 K) ısıtıldıktan sonra, 1073 K'e kadar 0.1 K/dk. hızla soğutulur ve bu sıcaklıkta 12 saat tutulur. Bu prosedür karışımın sıcaklığı 833 K'e düşene kadar 5 kez tekrar edilir ve sonunda karışımdan tek kristal (β -Na₂B₈O₁₃) ekstrakte edilir (Penin ve diğ., 2002). 10 molekül su içeren DSOB yapı 1:1 mol oranında Na₂B₄O₇.10H₂O ile NH₄Cl çözeltisi kaynatılarak elde edilmiştir.

Susuz kristal boratların ticari olarak üretimi için önerilen proses; Na:B oranı 1:4 olacak şekilde hazırlanan susuz Na₂B₄O₇ ile borik asit, kalsine edilmiş Na₂B₄O₇.5H₂O - H₃BO₃ karışımı veya kalsine edilmiş Na₂B₄O₇.5H₂O - NaB₅O₈.5H₂O karışımının yüksek sıcaklıkta (623 K) fırın içerisinde kalıplara dökülerek eritilmesi ve kontrollü olarak soğutulup kristallendirilmesi prensibine dayanır. Bu yöntemle ağırlıkça en az %80 B₂O₃ içeren, kristal yapıda sodyum 1:4 borat üretilebilmektedir (Taylor ve Nies, 1959).

Amorf DSOB.4H₂O üretimi için ilk kez O'Brein ve Connell (1961) tarafından önerilen üretim prosesi; Na₂O/B₂O₃ mol oranı 0.15 – 0.30 aralığında hazırlanan %10 – 20 bor oksit içeren besleme çözeltilerinin püskürtmeli kurutucuda kurutulması şeklindedir. Dökme yoğunluğu 0.20 – 0.38 g/cm³ aralığında elde edilen sodyum boratların sudaki çözünürlüğünün kristal yapıya göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Amorf DSOB.4H₂O'ın molekül ağırlığı 412.56 g olup teorik olarak ağırlıkça %67.52 B₂O₃, %15.03 Na₂O ve %17.45 H₂O içermektedir.

Tübitak Marmara Araştırma Merkezinde yapılan benzer bir çalışmada, susuz DSOB üretimi için 1:4 ve 1:6 mol oranında boraks/ borik asitten 333 K'de hazırlanan ve %20 bor oksit içeren doygun çözelti 1 L/saat' lik debi ile püskürtmeli kurutucuya beslenmiştir. Kurutma için 17 m³/saat debi ve 623 K hava giriş sıcaklığında yapılan denemede toz ürünün su içeriği %16 olarak bulunmuştur. Çalışmada, ürünün susuz olarak elde edilemeyeşine sebep olarak kurutucunun hava çıkış sıcaklığının düşüklüğü gösterilmiştir (Sayın, 1976).

Üretim prensibi genel çerçevesiyle bilinmekle beraber, DSOB.4H₂O üzerine yapılan çalışmalar literatüre yeterince yansıtılmamıştır. Önemli bir ticari pazar payı bulunan bu borat türü, üretici ticari firmaların araştırma geliştirme çalışmaları ile geliştirilerek piyasaya sunulduğu için, özellikle püskürtmeli kurutucu proses parametreleri ile ilgili olarak hiçbir literatür bilgisi bulunmamaktadır. Türkiye' de gerek tarımsal alanda gerekse ahşap emprenye sanayinde yüksek talep gören bu ürünün ülkemiz bor kaynaklarını kullanarak üretilmesi için üretim proses parametrelerinin, son ürün kalitesi ve maliyet gözetilerek detaylı incelenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada genelde sodyum poliboratlar, özel de ise disodyum oktaborat tetrahidratın üretimi için rafine ürünlerden hazırlanan çözelti ile gerçekleştirilen proses parametreleri tespit çalışmalarının yanı sıra, bor endüstrisi atıklarının bu ürün bazında değerlendirilmesi üzerinde de durulmuştur. Gerek literatürde bulunmayan proses parametrelerinin tespiti gerekse ticari talebi yüksek olan DSOB.4H₂O' un yakın gelecekte ülkemizde gerçekleştirilmesi planlanan endüstriyel boyuttaki üretimine katkı oluşturması amaçlanmıştır.

3. PÜSKÜRTMELİ KURUTMA PARAMETRELERİNİN SODYUM POLİBORATLARIN FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Bir maddenin içerdği suyun veya organik çözücülerin kontrollü koşullarda buharlaştırılarak uzaklaştırılması olarak tanımlanan ‘kurutma’ veya ‘dehidrasyon’; kimya mühendisliğinde bilinen en eski ve en yaygın kullanılan ünit operasyondur. Literatürde 400 çeşit kurutucu tipi rapor edilmesine rağmen yaygın olarak kullanılan 100 değişik tipi mevcuttur. Kurutma operasyonu, yüksek buharlaştırma gizli ısı ve düşük verimi sebebiyle distilasyon ile birlikte en çok enerji gereksinimine ihtiyaç duyulan ünit operasyondur. Yapılan çalışmalar, endüstriyel kurutma prosesleri için harcanan enerjinin, ABD, Kanada, Fransa ve İngiltere’ de toplam enerji tüketiminin %10 – 15’ ine, Danimarka ve Almanya’da ise %20 – 25’ ler seviyesine karşılık geldiğini göstermektedir (Mujumdar ve Dehavastin, 2004).

Kurutma operasyonunun yüksek enerji sarfıyatı nedeniyle, borat çözeltilerinin kuru partiküle çevrilmesi işleminde kaliteli toz ürün elde etmek için optimum işletme parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu bölümde özel bor bileşiklerinden olan sodyum poliboratlardan, pilot ölçek püskürtmeli kurutucuda stokiometrik oranlarda hazırlanan stok çözeltilerinden üretimi, elde edilen ürünün kimyasal yapısı ve her bir işletme parametresinin ürün üzerine etkileri incelenmiştir.

3.1 Püskürtmeli Kurutma

Püskürtmeli kurutma katı içeren sıvı beslemeyi katı partiküllere çeviren bir ünit operasyondur. Püskürtmeli kurutucu, sıvının buharlaştırılması için gerekli ısıyı sağlamak üzere büyük miktarda sıcak gaz debisi ile kurutulmak istenen çözeltinin küçük damlacıklar halinde beslendiği dik, büyük bir silindir şeklindeki kurutma odasından oluşmaktadır. Sıvı besleme kurutma odasına bir atomizer yardımıyla üstten püskürtülerek sıcak hava ile temas etmesi sağlanır. Damlacıktaki nem buharlaşır ve beslemedeki orijinal katı küresel partiküller halinde elde edilir. Isı ve kütle transferi, dağılan damlacıklar ile sıcak gaz arasında doğrudan temasın sağlanması ile

gerçekleşir. Kurutma tamamlandıktan sonra, soğuyan gaz ile katı partiküller birbirinden ayrılır.

Püskürtmeli kurutucuların çalışması, su içeren çözelti ve karışımlara uygulanan basit kurutma prensibine dayanır. Püskürtmeli kurutucunun avantajlı yönü sadece kurumanın çok hızlı olması değil aynı zamanda düzgün küreciklerden oluşan bir ürün elde edilmesine imkan tanınmasıdır.

Püskürtmeli kurutucuların diğer bir avantajı ise, sıcak gazları kurutma için kullanabilmeleri ve maddeyi, gazların yaş termometre sıcaklığının pek fazla üstüne ısıtamamalarıdır. Bu durum, gıda ürünlerinin bir zarara uğramadan kurutulmalarına olanak sağlar. Bunun nedeni kurumanın düşük sıcaklıkta meydana gelmesi ve ürünün kurutucu içinde çok kısa bir süre kalmasıdır. Genellikle mekanik olarak kurutulamayan, ısıya hassas veya yüksek sıcaklıkta kohezif özellik gösteren maddelere uygulanır.

Püskürtmeli kurutucuların ilk yatırım maliyetleri oldukça yüksek olması nedeniyle şu hallerde kullanılmaları uygun olur:

- Püskürtmeli kurutucuda kurutulmuş madde özelliklerinin diğer kurutucularda kurutulmuş olanlardan daha üstün olması.
- Büyük miktarda maddenin kurutulmasına ihtiyaç duyulması.
- Ürünün fiziksel karakterinin püskürtmeli kurutucuda kurutulmasını gerektirmesidir.

Püskürtme ile kurutma dört temel aşamadan oluşur:

1. Beslemenin damlacıklar şeklinde püskürtülmesi (atomizasyon)
2. Damlacık – hava teması
3. Damlacıkların kuruması
4. Kurumuş ürünün havadan ayrılması

3.1.1 Sıvı atomizasyonu

Püskürtme aşaması, istenilen özellikte kuru ürünü sağlayacak optimum buharlaşma koşullarını sağlamak için sıvı damlacık serpintisi oluşturmaktadır. Püskürtme, bir sıvı akımından birim kütle başına büyük yüzey alanlarına sahip damlacıkların oluşturulması işlemidir. Püskürtmeli kurutucularda ideal bir püskürtme, eşit çaplı küçük damlacıkların oluşumuna olanak sağlanmasıdır. Böylece, serpintideki bütün

damlacıklara eşit kütle ve ısı transfer hızı ve kuruma zamanı sağlanarak homojen bir biçimde kurutulmuş ürün karakteristikleri elde edilir. Bütün püskürtücülerde, sıvının küçük damlacıklara parçalanabilmesi için enerjiye gereksinim vardır. Püskürtücü tipinin seçimi kurutulmuş üründe istenen özelliklere ve püskürtülecek sıvının niteliğine bağlıdır.

Püskürtmeli kurutucu operasyonunun en önemli aşamasını atomizasyon ünitesi oluşturur. Seçilecek atomizer tipine karar verilirken, damlacık oluşturmak için harcanacak enerji kadar, elde edilecek ürünün kalitesini etkileyen damlacık boyut dağılımı ve hızları da göz önünde bulundurulmalıdır. Kurutma odasının geometrisi atomizer tipine bağlı olarak tasarlanır. Damlacıkların boyut dağılımı ısı transferi yüzeyine ve dolayısı ile kurutma hızına etki eden en önemli parametredir. Çizelge 3.1 de küresel damlacıkların yüzey ve boyutlarının karşılaştırılması gösterilmektedir. Atomizer tipleri genellikle disk atomizerleri, basınçlı nozül (tek akışkanlı) ve pnömatik nozüller (iki akışkanlı) olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Kurutma endüstrisinde fazla yaygın olmayan pnömatik nozüller genellikle özel uygulamalarda kullanılırlar (Filková ve Mujumdar, 1995).

Çizelge 3.1 : Küresel damlacıkların boyutları ile yüzey alanlarının karşılaştırılması

Toplam hacim (m ³)	Damlacık çapı	Damlacık Sayısı	Bir Damlacığın Yüzey Alanı	Toplam Yüzey Alanı (m ²)
1	1.234 m	1	3.14 m ²	3.14
1	1 cm	1.986 x 10 ⁶	3.14 cm ²	623.6
1	1 mm	1.986 x 10 ⁹	3.14 mm ²	6,236
1	100 µm	1.986 x 10 ¹²	31.4 µm ²	62,360
1	1µm	1.986 x 10 ¹³	3.14 µm ²	6,236,000

3.1.2 Damlacık boyutu ve dağılımı

Püskürtmeli kurutucu işletme parametrelerinin etkilediği en önemli faktör elde edilen toz ürünün kalitesidir. Toz ürün karakteri ve kalitesi kullanım alanı ile birlikte tüketici isteklerine göre belirlenmektedir. İstenilen dökme yoğunluğunu karşılayabilmek için, ürünün partikül boyutu ve dağılımına etki eden parametrelerden ne şekilde etkilendiğinin belirlenmesi gerekmektedir. Püskürtmeli kurutucu seçimi ile ilgili genel bilgiler pek çok kaynakta yer almaktadır (Masters, 1991; Mujumdar, 2006).

Partikül boyutu ve dağılımı damlacıkların boyut ve dağılımıyla doğrudan ilgilidir. Bu nedenle damlacık boyutunun doğru bir şekilde tahmin edilmesi, istenen toz ürün özelliklerinin kontrolünü de sağlamaktadır. Ortalama damlacık boyutu bütün damlacıkların dağılımını karakterize etmektedir. Bu değer, boyut dağılımı ile birlikte ‘*püskürtme karakteristiği*’ olarak tanımlanır. Damlacık boyut dağılımının karakterizasyonu için araştırmacılar tarafından Sauter ortalama çapı önerilmektedir. Sauter ortalama çapı; $D_{3,2}$ toplam damlacık hacminin toplam damlacık yüzey alanına oranı olarak tanımlanmaktadır (Masters, 1991).

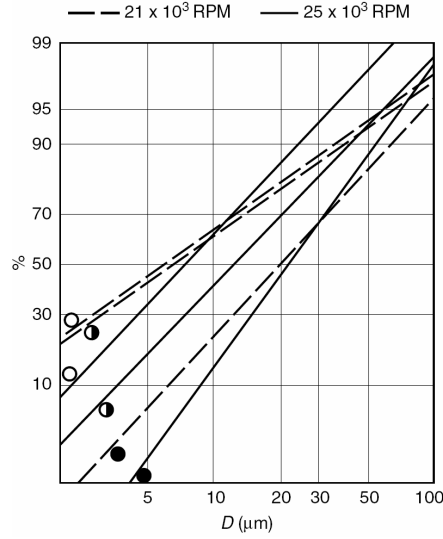
$$D_{3,2} = \frac{\sum_i D_i^3 f_i}{\sum_i D_i^2 f_i} \quad (3.1)$$

Eşitlikte yer alan f_i , damlacık boyutu olan D_i nin frekans sayısıdır. Sauter ortalama çapı damlacıklarda olduğu gibi katı partiküllerin karakterizasyonunda da kullanılır. Bazı durumlarda orta çapın da (medyan) hesaplamalarda kullanıldığı görülmektedir. Boyutları birbirinden farklı olan damlacıkların sıralanması ile ortada yer alan değeri gösteren orta çap genellikle çok büyük ve çok küçük damlacıkların fazla miktarda var olduğu dağılımlar için kullanışlıdır (Filková ve diğ., 2006).

Boyut dağılımı, frekans veya toplam dağılım eğrileri kullanılarak gösterilebilir. Lognormal ve Rosin – Rammler dağılımları püskürtmeli kurutucu hesaplamalarında en sık kullanılan dağılım metotlarıdır. Lognormal dağılımın geometrik ortalama çap D_{GM} ve geometrik standart sapma s_g parametrelerine bağlı matematiksel ifadesi şu şekildedir (Crowe, 2005);

$$\frac{dN}{dD} = \frac{1}{Ds_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\log D - \log D_{GM})^2}{2s_g^2} \right] \quad (3.2)$$

Burada N , damlacık sayısını göstermektedir. Grafiksel olarak gösterimi Şekil 3.1’ de görülmektedir.



Şekil 3.1 : Lognormal olasılık dağılımı

Rosin – Rammler dağılımı, genellikle nozüllerden püskürtülen değişik tip ve çaptaki damlacıklar (veya partiküller) için kullanılmaktadır. Rosin – Rammler fonksiyonu şu şekilde tanımlanır;

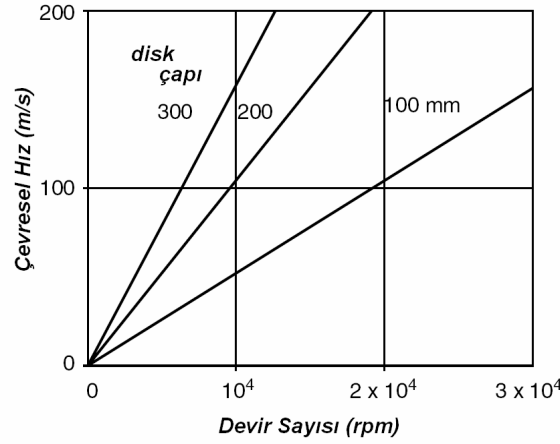
$$R = 100 \exp \left[- \left(\frac{D}{D_m} \right)^n \right] \quad (3.3)$$

Burada, R , çapı D den büyük damlacıkların ağırlık fraksiyonunu (%); D , damlacık çapını (μm), D_m ortalama partikül çapını (μm), n ise dağılım genişliğini göstermektedir (Djamarani ve Clark, 1997).

Dönen Disk Tipi Atomizer: Sıvı beslemesi dönen bir diskin merkezine yapılır ve merkezkaç kuvveti ile oluklardan kenarlara itilerek deliklerden püskürtülür. 180° püskürtme açısı ile geniş bir damlacık bulutu oluşur. Damlacıkların yatay bir şekilde püskürmesinden dolayı büyük çaplı kurutma odası gerektirir. Atomizeri terkeden damlacıkların hızı 100 ile 200 m/s arasında açısal hızları ise 10,000 – 30,000 devir/dakika arasındadır. Şekil 3.2’ de disk çapı ve atomizer devir sayısına bağlı damlacık hızları grafiksel olarak gösterilmektedir.

Atomizerdeki oluk sayısı ve şekli kapasite gereksinimlerine ve ürün kalitesine göre değişiklik göstermektedir. Yüksek kapasite gerektiren uygulamalarda, aynı çapa sahip diske daha yüksek besleme yapılabilmesi için atomizerdeki oluk sayısı ve oluk yüksekliği artırılır. En büyük disk atomizeri 200 ton/saat besleme kapasitesine sahiptir. Özellikle süt endüstrisinde düz oluklu disk atomizerleri yerine olukları

eğrileştirilmiş tiplerin kullanımı ile % 15 oranlarında daha yüksek dökme yoğunluğuna sahip ürün elde edilebileceği ifade edilmektedir (Filková ve diğ., 2006).



Şekil 3.2 : Disk tipi atomizerin çevresel hızının grafiksel olarak ifadesi

Disk tipi atomizer, ortalama damlacık boyutu geniş bir aralıkta değişen homojen damlacıklar üretilir. Boyut dağılımı disk dönme hızının değiştirilmesi ile ayarlanır. Besleme debisindeki değişimlerin etkisi çok daha az görülmektedir. Bundan dolayı, değişik fiziksel özelliklere sahip sıvı beslemeleri için kullanılabilir (Filková ve diğ., 2006).

Sauter ortalama çapının hesaplanması için literatürde araştırmacılar pek çok model önermişlerdir. Bunlardan birkaç tanesi aşağıda gösterilmiştir (Masters 1991).

$$\frac{D_{3,2}}{r} = 0.4 \left(\frac{F_B}{N_v b p N_d r^2} \right)^{0.6} \left(\frac{N_v \mu b}{F_B} \right)^{0.2} \left(\frac{\sigma b^3 \rho N_v^3}{F_B^2} \right)^{0.1} \quad (3.4)$$

$$D_{3,2} = 0.241 \left(\frac{1}{N_d} \right)^{0.6} \left(\frac{1}{\rho} \right)^{0.3} \left(\frac{\mu F_B}{2 r \rho} \right) \left(\frac{\sigma}{N_v b} \right)^{0.1} \quad (3.5)$$

$$D_{3,2} = 1.62 \times 10^{-3} N_d^{(-0.53)} F_B^{0.21} (2r)^{-0.39} \quad (3.6)$$

Burada; F_B , kütle besleme debisi (kg.s^{-1}); N_d , disk dönme hızı (devir/saniye); r , disk yarıçapı (m); b , oluk yüksekliği (m); N_v , oluk sayısı; ρ , beslenen akışkanın yoğunluğu (kg.m^{-3}); σ , akışkan yüzey gerilimi (N.m^{-1}) ve μ , akışkanın viskozitesi (Pa.s).

3.1.3 Damlacık hava teması

Püskürtmenin dışında, püskürtmeli kurucuların tasarım ve işletilmesinde en önemli işlemlerden biri de kurutma odasında hava hareketinin ve izlediği yolun belirlenerek kontrol edilmesidir. Püskürtmeli kurutucularda damlacık ve hava hareketi hava dağıtıcısının yerleşimi, kurutma sırasında damlacığın kuruma davranışı, kurutma odasının boyutları ve ürün ile havanın kurutucudan ayrılma noktasına göre düzenlenir. Her bir damlacığın kurutucu içerisinde kalış süresi damlacık – hava hareketine bağlıdır. Kurutma odası ve hava dağıtıcısının tasarımı, kurutucu duvarında ve püskürtücü yüzeyinde kısmi kurumuş ürünlerin birikimini önleyecek şekilde bir hava dolaşımı yaratır. Damlacıkların yeterli kuruma zamanını geçirmeden, hızlı bir şekilde kurutucu duvarına çarpmaları duvarda birikintilere sebep olur.

Püskürtmeli kurutucular, kurutma odasındaki damlacık ve hava akış yönüne göre; paralel akım, ters akım ve karışık akım kurutucu olmak üzere sınıflandırılır. Paralel akımlı kurutucuda besleme sıcak havanın içine püskürtülür, ürün ve hava, kurutucu boyunca aynı yönde hareket eder. Paralel akım kurutucular ısıya duyarlı ürünlerin kurutulmasında kullanılırlar. Damlacıklardan buharlaşma hızlı, buharlaşma süresi kısadır. Buharlaşma sonucu kuruma havası soğur, ürün sıcaklıktan dolayı bozunmaya uğramaz. Sıcaklık dağılımı, hava dağıtıcısının kurutma odasındaki tapa akış (plug) ya da girdaplı hava akış koşulları oluşturmaya bağlıdır. Girdaplı hava hareketinin artması püskürtme odasında daha homojen sıcaklık dağılımının olmasına neden olur. Zıt akım kurutucularda sıvı damlacıkları ve sıcak hava püskürtmeli kurutucunun karşı uçlarından girerler. Böylece, kurutucuda ısıнын daha iyi kullanımı sağlanır.

3.1.4 Damlacıkların kurutulması

3.1.4.1 Tanımlar

Bağlı Su: Doymuş hava ile denge durumunda bulunan maddenin sahip olabileceği en düşük su konsantrasyonu. Bağlı su içeren maddelere “*higroskopik maddeler*” de denmektedir.

Serbest nem: Denge neminden fazla olan nem miktarı olarak tanımlanır. Denge nemi, belirli şartlar altında maddenin kurutulabileceği bir sınır değeri olduğundan, kurutma ile ancak bu değerden fazla olan nem uzaklaştırılabilir. Bir maddenin nem miktarı;

yaş maddenin birim kütlesindeki su miktarı veya kuru maddenin birim kütlesindeki su miktarı olarak açıklanabilir.

Denge nemi: Nem içeren bir katı madde, sabit sıcaklık ve nemdeki bir hava akımı ile temasa gelirse, havanın sabit sıcaklık ve nemde olması nedeni ile hava akımı özellikleri sabit kalır ve sistemin dengeye erişmesi için yeterli temas zamanı oldukça uzun olur. Böyle bir durumda katı madde belirli bir nem değerine erişir ve bu hava ile daha fazla temasta kalması durumu değiştirmez. Buna belirtilen şartlar altında maddenin denge nemi miktarı adı verilir.

3.1.4.2 Kurutma mekanizması

Nemli bir katının kurutulması sırasında aynı anda iki süreç gerçekleşmektedir. Bunlardan birincisi kurutulan maddeye dışarıdan transfer edilen enerji ile (genellikle ısı) madde yüzeyindeki suyun hava akımı içerisine buharlaştırılması ile gerçekleşir. Isı transferi ısıtılmış hava ile (konveksiyon), ısıtılmış bir yüzey ile doğrudan temas sağlanarak (kondüksiyon), radyasyon ile veya bunların kombinasyonu şeklinde gerçekleşebilir. İkinci süreç ise suyun yüzeyden buharlaşmaya başlaması ile aynı zamanda maddenin iç kısımlarındaki nemin sıvı veya buhar halinde madde yüzeyine transferidir.

Bağılı olmayan nem (serbest nem) buharlaştırılarak veya uçurularak uzaklaştırılır. Buharlaştırma, katı yüzeyindeki nemin buhar basıncı, atmosferik basınca eşit olduğunda gerçekleşir. Bu durum sıcaklığın kaynama noktasına gelmesine kadar devam eder. Kurutulan madde ısıya duyarlı ise kaynama noktasını aşağıya çekmek için vakum uygulamak gereklidir. Basıncın, P-T diyagramında yer alan üçlü noktadan aşağıya düşmesi ve bu noktanın altında sıvı fazın var olmaması durumunda maddedeki nemin donması söz konusudur. Verilecek ilave ısı buzun su buharına süblimleşmesine neden olur (dondurarak kurutma). Uçurma ise sıcak havanın madde üzerinden geçirilmesi ile yani konveksiyonla olur. Sıcak hava ürün tarafından soğutulur, üründen buharlaşan nem havaya transfer olur ve hava akımıyla taşınır. Bu durumda katı üzerindeki nemin doygun buhar basıncı atmosferik basınçtan düşük olmaktadır (Mujumdar, 2006).

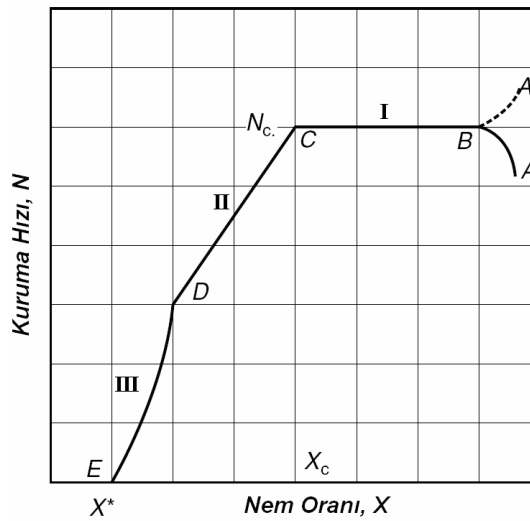
Uygun kurutucu tipinin seçimi, tasarımı ve boyutlandırılması için öncelikle kuruma karakteristiğinin bilinmesine gereksinim duyulmaktadır. Bir maddenin kuruma davranışının karakterize edilebilmesi için nem kaybının zamanın fonksiyonu olarak

ölçülmesi, katı nem dengesinin ve maddenin ısıya duyarlılığının bilinmesi gereklidir (Keey 1978).

3.1.4.3 Kurutma hızı

Kurutma hızı, birim zamanda birim yüzeyden katıyı terk eden su miktarı olarak belirlenir. Kuruma hızını teorik yoldan hesaplamak oldukça güçtür. Bu büyüklük, en sağlıklı şekilde deneysel olarak belirlenir. Deneyler sırasında maddenin nemi belirli zaman aralıklarında alınan numunelerle, katıdaki serbest nem üzerinden diyagramlara taşınarak kuruma eğrileri elde edilmektedir.

Şekil 3.3’ de tipik bir kuruma hızı eğrisi görülmektedir. Genel olarak kuruma hızı eğrileri, higroskopik olmayan maddelerin kurutulmasında, iki periyot gösterir (I – sabit kuruma periyodu, II – azalan kuruma periyodu). Higroskopik maddelerin kurutulmasında azalan kuruma hızında belirgin üçüncü bir kuruma periyodu daha görülmektedir (III – ikinci azalan kuruma periyodu).

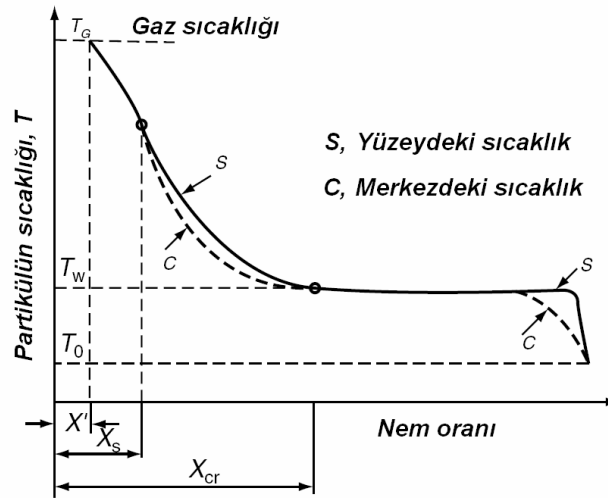


Şekil 3.3 : Karakteristik kuruma hızı eğrisi

Kurutulan maddenin yüzeyi su tabakası ile kaplıdır ve su tabakası sabit bir hızda buharlaşarak maddeyi çevreleyen hava tabakasına geçer. Maddenin özelliklerine bağlı olmayan bu buharlaşma tamamen kurutma havasının şartlarına göre belirlenmekte ve herhangi bir serbest su tabakasının yüzeyinden buharlaşan su ile aynı davranışı göstermektedir. Partikülün nem içeriği belirli bir seviyeye indiğinde, damlacık içerisindeki nem hareketi yüzeyi doymuş halde tutmaya yetersiz kalır, damlacık kritik nem içeriğine (X_c) ulaşarak damlacık yüzeyinde kuru bölgeler ve kabuk oluşumu

gerçekleşir. Buharlaşma, nemin kabuk boyunca difüzyon hızına bağlıdır. Zamanla kabuğun kalınlığı artarak buharlaşma hızını azaltır. Bu aşamaya azalan hızda kuruma bölgesi denir. Eğri, azalan kuruma hızı periyodunda, özellikle higroskopik maddelerde süresizlik gösterir. Bu periyotta hava hızının kuruma hızına etkisi daha düşüktür. İlk kritik nem noktasıyla ikinci kritik nem noktası arasında birinci azalan kuruma hızı periyodu (C – D), ikinci kritik nem noktasından sonra ise ikinci azalan kuruma hızı periyodu yer alır (D – E). Bu periyotta uzaklaştırılan nem miktarı az olmakta, dolayısıyla kuruma uzun sürmektedir. Bu periyot tüm kuruma zamanının önemli bir kısmını almaktadır.

İçinde çözünmüş katı madde içeren damlacıklar suyun normal buhar basıncından daha düşük buhar basıncına sahip olduklarından, kütle ve ısı transferine sebep olan buhar basıncı ve sıcaklık farkları azalmaktadır. Bu nedenle, çözünmüş katı madde içeren damlacıklardaki buharlaşma hızı, saf su içeren damlacıkların buharlaşma hızından daha düşük olur. Azalan kuruma hızı periyodunda, damlacık sıcaklığı sürekli arttığı için ısı transferi sağlayan sıcaklık itici kuvveti azalmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : Partikül yüzey ve merkez sıcaklıklarının nem oranı ile değişimi

Kurutma süresince nem içeriği kritik nem oranına düşmüyorsa tüm kurutma sabit hız periyodunda gerçekleşir. Eğer kurutma başlangıcında maddenin nemi kritik nem noktasının altında ise kurutma yalnızca azalan hız periyodunda gerçekleşmektedir.

3.1.4.4 Termal verim

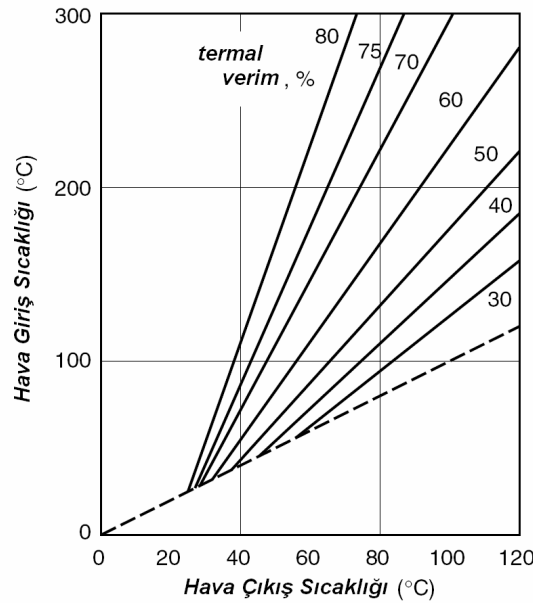
Püskürtmeli kurutma operasyonun verimi, buharlaşma için gerekli ısının toplam ısıya oranı olarak tanımlanır. Matematiksel olarak;

$$\eta = \frac{\dot{M}_{CH} \lambda}{F_H (T_H - T_{WB}) c_{pH} + F_B (T_B - T_{WB}) c_{pB}} \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7’de gösterilen M_{CH} , kurutucunun su buharlaştırma kapasitesini (kg H₂O/s), λ , buharlaşma gizli ısını (J/kg), F_H , hava debisini (kg/s), F_B sıvı besleme debisini (kg/s), c_{pH} ve c_{pB} hava ve besleme ısı kapasitesini (J/kg.K), T_H ve T_B hava ve besleme sıcaklığını (K), T_{WB} ise yaş termometre sıcaklığını göstermektedir. Eğer kurutma operasyonu adyabatik şartlarda gerçekleşiyorsa, net ısı kaybı ihmal edilebilir ve termal verim Eşitlik 3.8’ den hesaplanır.

$$\eta = \left[\frac{T_{HG} - T_{HC}}{T_{HG} - T_{AMB}} \right] \times 100 \quad (3.8)$$

Burada T_{HG} ve T_{HC} hava giriş ve çıkış sıcaklığı T_{AMB} ise ortam sıcaklığıdır. Kurutma havası giriş ve çıkış sıcaklıklarına göre termal verim değişimi grafiksel olarak Şekil 3.5’ te gösterilmiştir.



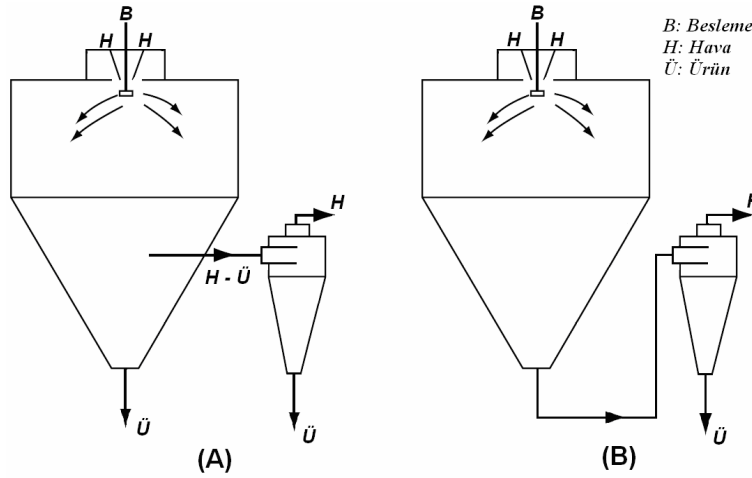
Şekil 3.5 : Giriş ve çıkış sıcaklıklarına göre termal verim değişimi

Kurutucu kapasitesinin, hava giriş ve çıkış sıcaklığı farkı ile doğru orantılı olması, giriş sıcaklığının maksimum, çıkış sıcaklığının ise minimum olduğu durumda maksimum verimin elde edilebileceğini göstermektedir. Ancak bu şartların

sağlanmasında bazı kısıtlamalar ön plana çıkmaktadır. Giriş hava sıcaklığının yüksek olması pek çok ürünün yapısına ciddi zararlar verdiği gibi düşük çıkış sıcaklığı ise ürünün içerdiği nem miktarının artmasına sebep olmaktadır. Diğer yünden, ısı girişinin azaltılması da ayrıca termal verimi artıran diğer bir unsurdur. Isı tüketimi buharlaşma hızıyla doğru orantılıdır ve besleme çözeltisinin konsantrasyonuna bağlıdır. Besleme çözeltisinde katı konsantrasyonunu %10 – 25 seviyesinde artırmak verilen aynı buharlaşma hızında ısı tüketimini % 67 oranında azaltmaktadır (Filkovà ve diğ., 2006).

3.1.5 Kurutulan ürünlerin havadan ayrılması

Ürünün kurutma havasından ayrılması kurutma işleminin son aşamasıdır. Ürünün eldesinde iki değişik sistem kullanılır. Birinci sistemde kurutma işlemi sırasında kuruyan ürünlerin çoğunluğu kurutma odasının tabanına düşer ve az miktarda havayla sürüklenerek siklonda havadan ayrılır (Şekil 3.6A). Bu sistemde büyük parçacıklar kurutma odasının altından, küçük parçacıklar ise kurutucu çıkışındaki siklondan elde edilerek ürün sınıflandırılmış olur. Şekil 3.6B’de gösterilen ikinci sistemde ise ürünün tamamı siklondan alınmaktadır.



Şekil 3.6 : Paralel akışlı püskürtmeli kurutucuda kuruyan ürünlerin ayrılması

3.2 Püskürtmeli Kurutulan Ürünlerin Kalitesi ve Morfolojisi

Son yıllarda literatürde püskürtmeli kurutma ile ilgili oldukça yoğun çalışmalar yapılmasına ve operasyonun iyi bilinir olmasına rağmen kurutulan ürünlerin fiziksel özelliklerinin tahmini için sistematik bir çalışma göze çarpmamaktadır. Kurutucu işletme şartları ile partiküllerin atomizasyonu ve kurutulması arasındaki ilişkiyi net

olarak ifade etmek, gerek kurutma prosesi hidrodinamiğinin karmaşıklığı gerekse kurutulan ürünlerin homojen olmayışı veya partiküllerin birbirine yapışması nedeniyle matematiksel olarak ifadesini zorlaştırmaktadır (Kwapińska ve Zbiciński, 2005).

Partikül boyutu, dağılımı ve morfolojisi üzerine yapılan çalışmalarda, besleme çözeltisinin özelliklerinden yola çıkılarak kuruyan ürün hakkında bilgi verilemeyeceğini, elde edilen verilerin genellikle tahmini sonuçlar olduğu ortaya koymuştur (Alamilla-Beltran ve diğ., 2005, Ellis 1996, Cai ve Corke, 2000).

Partikül formasyonunun deneysel olarak incelendiği çalışmalardan birçoğu asılı tek bir damlacığı veya benzer boyutta damlacıkları içeren ideal sistemleri kullanmaktadır. Kurutulan ürünün morfolojisi üzerine yapılan araştırmalar genellikle filamana asılmış damlacıklar üzerinde gerçekleştirilmektedir (El-Sayed ve diğ., 1990; Sunkel ve King, 1993; Lin ve Chen, 2004). Ancak, asılı damlacığın milimetre çapında olması ve tel ile damlacık arasındaki kondüksiyon ile ısı transferinin, kurutucudaki gerçek ısı transferi şartlarından sapmaya yol açması nedeniyle bu yöntemin bazı sakıncaları vardır.

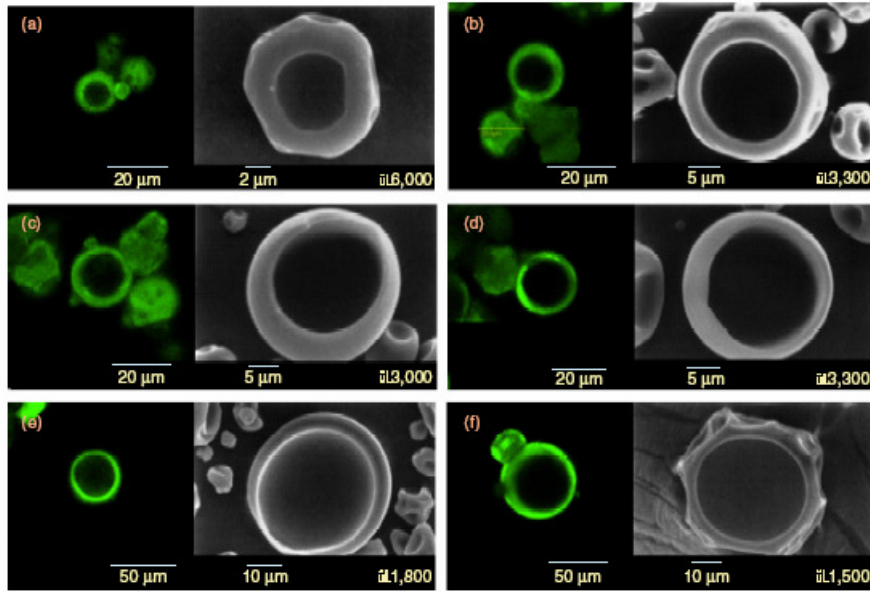
Lin ve Gentry (2003), tele asılı milimetre çapında damlacıklardan partikül oluşumu üzerine yaptıkları çalışmada, partikül yoğunluğu ve morfolojisini, kristallenme sıcaklığı, çözünürlük ve kuruma hızının fonksiyonu olarak elde etmişlerdir.

Diğer bir çalışmada ise serbest düşen damlacıklar üzerinde ısı – kütle transferi, kuruma hızı ve partikül formasyonunu inlenmiştir. El Golli ve diğ. (1974) tuz içeren damlacıklardan suyun buharlaşmasını incelemiş sonuçları teorik modellerle karşılaştırmışlardır. Alexander ve King (1985) ve El-Sayed ve diğ. (1990) benzer yöntemi kullanarak kurutma hızının partikül formasyonuna etkilerini ortaya koymuşlardır.

Partikül morfolojisi üzerine yapılan diğer bir yaklaşım ise tek bir damlacık yerine, püskürtmeli kurutulan partiküllerin analiz edilmesidir. Walton ve Mumford, (1999a, 1999b), püskürtme ile kurutulmuş farklı türde toz ürünler üzerine yaptıkları kapsamlı araştırmalarında, elde edilen ürünlerin fiziksel yapılarından yola çıkarak, ürünlerin ‘kabuk şeklinde’, ‘aglomere olmuş’ ve ‘kristal yapıda’ olmak üzere üç kategoriye ayrıldıklarını ifade etmişlerdir. Kabuk şeklinde oluşan partiküllerin genellikle küresel yapıda şekillendiği, bir kısmının ise yüzeyel bozukluklar ve kırılmalar ile şekillendiğini ifade etmişlerdir. Aglomere olmuş partiküller genellikle gözenekli ve

dolu küreler halinde iken kabuk şeklinde oluşan püskürtmeli kurutulmuş partiküller içlerinde hava boşlukları içermektedir.

Soottitantawat ve diğ. (2007) püskürtmeli kurutucuda kurutulan gıda ürünlerinin kurutucu işletme şartlarının fonksiyonu olarak ürün morfolojisine etkilerini eş odaklı (konfokal) lazer taramalı mikroskop (CLSM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak incelemişlerdir. Ortalama 300 partikül üzerinde yaptıkları çalışmada 393 K kurutma sıcaklığında, partikül içindeki boşlukların partikül hacminin yaklaşık %27' si civarında olduğunu, diğer kurutma şartları sabit tutularak giriş sıcaklığının 473 K' e çıkarılması ile bu boşlukların partikül hacminin %44' ünü oluşturduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.7). Aynı çalışmada düşük atomizasyon hızlarında, hava giriş sıcaklığındaki artışın partiküllerin dış yüzeyine etkilerinin az olduğu, yüksek dönme hızlarında ise yüksek sıcaklıkta (473 K) küresel ve büyük çapta partiküllerin elde edildiği gözlemlenmiştir.

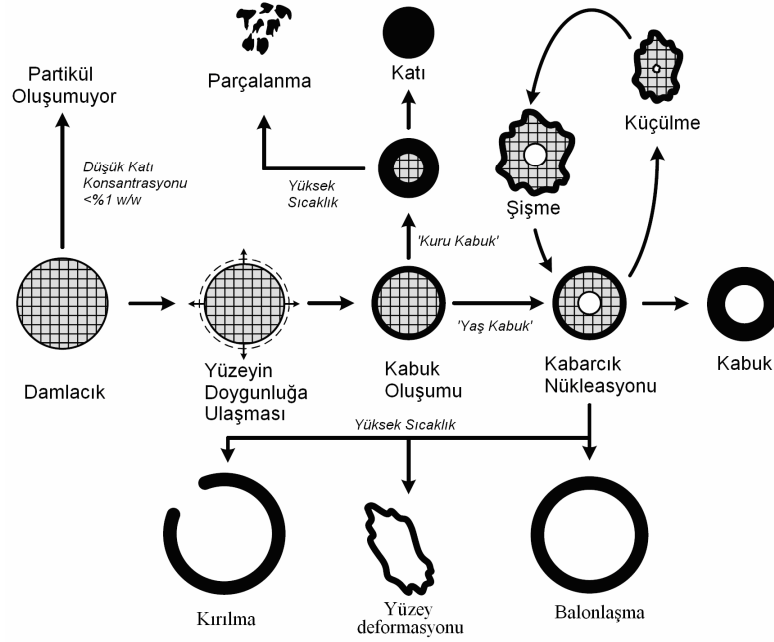


Şekil 3.7 : Değişik kurutma şartlarında püskürtmeli kurutucuda kurutulan gıda ürünlerinin CLSM ve SEM görüntüleri (Soottitantawat ve diğ. 2007)

Partikül morfolojisi üzerine yapılan benzer çalışmalar da kabuk şeklinde kuruyan partiküllerde, kurutma sıcaklığının artması ile içi boş partiküllerin sayısının ve boşluk hacminin arttığını göstermektedir (Greenwald 1982; Walton ve Mumford 1999a, 1999b).

Handscorn ve diğ. (2007, 2008)' e göre partikül morfolojisi kabuk oluşumuna bağlıdır. Damlacık yüzeyinden suyun buharlaşması ile partikül yüzeyi doyumuna ulaştığında nem yüzeyde kalıyorsa 'yaş kabuk', nem partikülün içlerine doğru hareket

ediyorsa ‘kuru kabuk’ oluşumu gözlenir. Damlacığın kuruması sırasında, tamamen maddenin yapısına göre farklılık gösteren bu kabuk oluşum biçimlerine göre, kuruyan ürünün morfolojisi iki farklı yol izlemektedir (Şekil 3.8). Kabuğun kuru oluşması durumunda devam eden kuruma, partikülün küçülmesi ve katı partikülün oluşması ile sonuçlanırken, kabuğun yaş olması partikülün boş olmasına, yüksek sıcaklıklarda ise deforme olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 3.8 : Çözülmüş katı içeren damlacıkların kurutulması sırasında oluşan farklı partikül morfolojilerinin şematik gösterimi

Düşük dökme yoğunluğuna sebep olan içi boş partikülleri azaltmak üzerine yapılan çalışmalarda, çözelti besleme debisini artırarak daha nemli ancak yüksek dökme yoğunluğuna sahip ürün elde etmenin mümkün olduğu ifade edilmektedir. Diğer işletme şartları sabit tutularak kurutma havası giriş sıcaklığını düşürmek, besleme çözeltisinin katı içeriğini artırmak ve atomizerden püskürtülen damlacıkların boyut dağılımının homojenliğini sağlamak, daha yüksek dökme yoğunluğuna sahip ürün eldesi için önerilen diğer metotlardır (Meenan, 1997; Birchall ve diğ. 2004, 2005; Alamilla-Beltran ve diğ., 2005; Oneda ve Re, 2003; Goula ve diğ., 2004; Banat ve diğ., 2002; Chegini ve Ghobadian, 2007).

Püskürtmeli kurutulan ürünün dökme yoğunluğu üç temel faktöre bağlıdır (Peleg, 1983). Bunlar partikül boyutu, partiküller arası çekme kuvvetleri ve partiküllerin fiziksel temaslarıdır. Bu üç parametreden her biri dökme yoğunluğunun büyüklüğünü

değiştirebilir. Kurutulan ürünlerin boyut dağılımı genellikle homojen değildir. Homojen sistemlerde, partiküller arası boşluğun büyük olması dökme yoğunluğunun düşük olmasına sebep olur. Homojen olmayan sistemlerde ise partikül boyut dağılımı dikkate alındığında büyük partiküllerin arasına küçük partiküllerin girmesi sebebiyle daha yüksek dökme yoğunluğu elde edilir (Schubert, 1987).

Kohezif özellikli partiküllerin kurutulmasında; sürtünme ve partiküller arası kuvvetler, partiküllerin birbirleriyle, içinde geniş boşlukların yer aldığı stabil köprüler oluşturmalarına sebep olurlar. Bu durumda, daha büyük partiküller, partiküller arası ilişkinin zayıflaması nedeniyle daha yüksek dökme yoğunluğuna yol açarlar. Toz ürünlerin özellikleri besleme çözeltisinin özelliklerine, kurutma ve atomizasyon işletme parametrelerine bağlıdır. Bu parametrelerin birbiriyle oldukça yakın ilişkili olması kurutulan ürünün özelliklerinin tahminini güçleştirmektedir (Kwapinska ve Zbicinski, 2005).

Püskürtmeli kurutma operasyonunun dezavantajlarından biri olan düşük dökme yoğunluklu ürün eldesini önleme üzerine değişik yöntemler önerilmiştir (Masters,1991).

- Partiküllerin mukavemetini artırmak ve buharlaşma sırasında balonlaşmayı engellemek için besleme çözeltisine bağlama ajanı eklemek bu yöntemlerden birisidir. Böylece katı içeriği yüksek çözeltileri beslemek ve düşük dökme yoğunluğuna sebep olmadan ürün elde etmek mümkün olmaktadır. Bilinen en yaygın bağlayıcı ajanları sülfite likör, polietilen glikol, polivinil alkol, hidroksi etilen selüloz ve metil selülozdur.
- Kurutma sırasında kısa süreliğine sıcak hava hattının kesilerek kurutma odasına buhar enjekte etmek, kuruyan partiküllerin içindeki havanın %30 oranında azaltılmasına ve daha yüksek dökme yoğunluğunda ürün elde edilmesini sağlamaktadır.
- Besleme çözeltisi sıcaklığını düşürerek kristallenmenin başlatılması ve çözünürlük değerleri göz önünde bulundurularak mümkün olduğunca konsantrasyon çözelti hazırlanması dökme yoğunluğunda %50'lere varan bir artış sağlamaktadır.

3.3 Deneysel Çalışma

3.3.1 Kullanılan kimyasallar

Püskürtmeli kurutucuya beslenecek olan besleme çözeltisinin hazırlanmasında ve elde edilen toz sodyum poliborat numunelerin kimyasal analizleri için kullanılan kimyasal maddeler ve bunların özellikleri Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal	Bileşimi	Özellikleri	Markası
Borik asit	H ₃ BO ₃	Safılık ≈ %99.9	Eti Maden İşletmeleri
Boraks Dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	Safılık ≈ %99.9	Eti Maden İşletmeleri
Mannitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	Safılık ≥ %99.5	Merck
Hidroklorik Asit	HCl	% 37	Reidel
Sodyum Hidroksit	NaOH	Safılık ≥ %99	Merck
Fenoltalein	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Safılık ≥ %98	Merck
Metil kırmızısı	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	Safılık ≥ %98	Fluka
Potasyum hidrojen ftalat	C ₈ H ₅ KO ₄	Safılık ≥ %99.5	Aldrich
Su	H ₂ O	Deiyonize edilmiş distile su	-

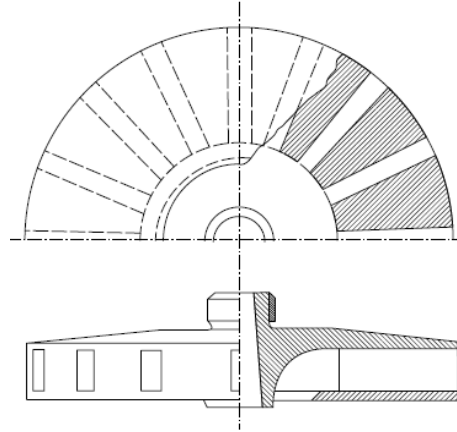
3.3.2 Kullanılan cihazlar

Reaktör: Deneysel çalışmada 2 litre hacminde, üç boyunlu, ceketli ve karıştırılmalı bir cam reaktör kullanılmıştır. Stokiometrik oranlarda reaktöre eklenen reaktantlar kriyostattan reaktör ceketine beslenen gliserin-saf su karışımı ile ısıtılmaktadır. Reaktör üzerinde çift kanatlı, hızı ayarlanabilen bir mekanik karıştırıcı mekanizması ve geri soğutucu bulunmaktadır.

Püskürtmeli Kurutucu: Dönen disk tipinde bir atomizerin yerleşik olduğu Niro Atomizer Mobile Minor marka pilot ölçek püskürtmeli kurutucu kullanılmaktadır. Kurutma odasının iç çapı 0.8 m, yüksekliği 1.3 m dir. 7.5 kW gücünde üç kademeli bir ısıtıcıya sahip paralel akışlı bir sistemdir. Kurutma havası sıcaklığı, kurutucunun panelinde yer alan üç kademeli ısıtıcı ile kontrol edilmektedir. Kurutma sistemi kompresör, ısıtıcı, atomizer, kurutma odası ve siklon bölümlerinden oluşmaktadır. Maksimum 8 kg/saat buharlaştırma kapasitesi vardır. Kurutma hava sıcaklığı en fazla

623 K' e kadar ayarlanabilmektedir. Atomizer hava basıncı maksimum 6 kg/cm² ye ayarlanmaktadır. Kurutucu hakkında detaylı bilgi **Ek A'** da verilmiştir.

Çalışmalarda, radyal kanatlı, 24 püskürtme oluğuna sahip ve çapı 0.05 m olan disk tipi atomizer kullanılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : Deneysel çalışmalarda kullanılan dönen disk tipi atomizer

3.3.3 Kurutulan ürünlerin analizleri

Siklondan alınan sodyum borat numunelerinin bor oksit, sodyum ve bağlı su içeriklerinin analizi için titrimetrik metot kullanılmıştır. Ayrıca ürün yapı aydınlatma çalışmaları çerçevesinde partikül çapı, dökme yoğunluğu, kaba nem, XRD, FTIR, SEM ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.3.1 Kimyasal analizler

Bor tayini: Bor oksitin, sulu çözeltilerinde düşük iyonlaşmasından dolayı direkt titrasyonu mümkün değildir. Eşdeğerlik noktasında keskin bir renk değişimi gösteren indikatör olmadığından, genellikle polihidrik alkollerle veya şekerlerle daha güçlü asit özelliğine sahip kompleksler oluşturarak alkalilerle titrasyonu şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle bor tayininin hassasiyeti, 0.02 – 0.2 g bor oksit içeren numuneler için %5, 0.2 g ve daha fazla B₂O₃ içeren numuneler için %0.1 – 0.5 aralığındadır (Nemodruk ve diğ., 1969).

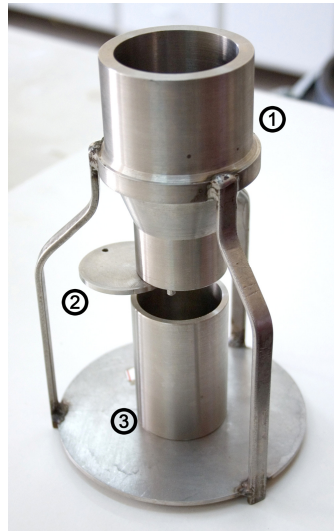
Toz partiküllerin bor oksit içeriğini bulmak için öncelikle belirli miktarda tartılan numune distile suda çözmüştür. Çözeltiye 6N HCl eklenerek ortamdaki borat iyonları borik asite çevrilmiştir. Asidik ortamda, çözünen karbondioksiti uzaklaştırmak için çözelti kaynama noktasına yakın (363 K) ısıtılmıştır. Daha sonra soğutulan çözelti, metil kırmızısı varlığında NaOH ile nötralize edilerek, kompleks oluşumu için



Şekil 3.11 : İmaj analizörü

3.3.3.4 Gerçek ve dökme yoğunluğu analizi

Numunenin dökme yoğunluğu Şekil 3.10’ da gösterilen düzeneğe yardımıyla ölçülmüştür. Düzeneğin ortasında bulunan kapak (2) kapatılarak üst kap (1) numune ile doldurulmuştur. Daha sonra bu kabın altında bulunan kapak hızla açılarak numunenin altta bulunan 100 cm³ hacmindeki diğer kaba (3) serbest düşmesi sağlanmıştır. Bu kaptaki numune tartılarak o hacme karşılık gelen ağırlık ölçülmüş ve dökme yoğunluğu hesaplanmıştır.



Şekil 3.12 : Dökme yoğunluğu ölçüm düzeneği

Numunenin gerçek yoğunluğu ise helyum piknometresi (*Micromeritics, AccuPic 1330*) yardımı ile ölçülmüştür.

3.3.3.5 X-Işınlari kırınımı (XRD) analizi

353 K’de 4 saat etüvde kurutulmuş toz numunelerin x-ışınları analizleri *Pananaltical X’pert-Pro-MPD* model difraktometrede gerçekleştirilmiş; 2θ açısı $5 - 60^\circ$ aralığında kırınım desenleri elde edilmiştir.

3.3.3.6 Termogravimetrik analiz (TGA)

Yaklaşık olarak 10 mg tartılan toz numuneler, *Shimadzu TGA-50* cihazında azot atmosferinde oda sıcaklığından 1073 K’e kadar 5 K/dk. lık artırımlarla ısıtılarak numunelerin ağırlık kaybı zamana bağılı olarak elde edilmiştir.

3.3.3.7 FT-IR spektrofotometresi analizi

Toz numunelerin, kimyasal yapısındaki etkin fonksiyonel grupları belirlemek amacı ile 353 K’ de etüvde 4 saat kurutulan numunelere %0.1 oranında KBr eklenerek hidrolik preste peletler elde edilmiş ve bu peletlerin infared spektrumları alınmıştır. Bu analizlerde *Perkin Elmer* model spektrometre kullanılmıştır.

3.3.3.8 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Kurutulan partiküllerin 250 – 2000 kat büyütölmüş yüzey görüntüleri *Jeol 5410* model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak çekilmiştir.

3.3.4 Deneysel yöntem

Deneylein yapılışı dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlar püskürtmeli kurutucuya beslenecek besleme çözeltilerinin hazırlanması, filtrasyon, kurutma ve toz ürünlerin ayrılması aşamalarıdır.

3.3.4.1 Çözeltinin hazırlanması

Püskürtmeli kurutucuya beslenecek çözeltilerinin hazırlanmasında Bölüm 3.3.2’ de anlatılan reaktör kullanılmıştır. Sodyum poliboratların üretimi ve kurutma parametrelerinin etkilerini incelemek için sodyum oksit - bor oksit oranı 0.20, 0.22, 0.25 ve 0.29 olan ve ağırlıkça % 20 – 30 aralığında susuz borik asit (B_2O_3) içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Çözünürlük diyagramından, üretim için daha yüksek

konsantrasyonlu çözelti hazırlamak mümkün görünse de, %30' dan daha yüksek konsantrasyona sahip çözeltiler viskozite artışı nedeniyle tercih edilmemiştir. 1 kg besleme çözeltisi hazırlamak için gerekli reaktant miktarları Çizelge 3.3' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 : Besleme çözeltisi kompozisyonları

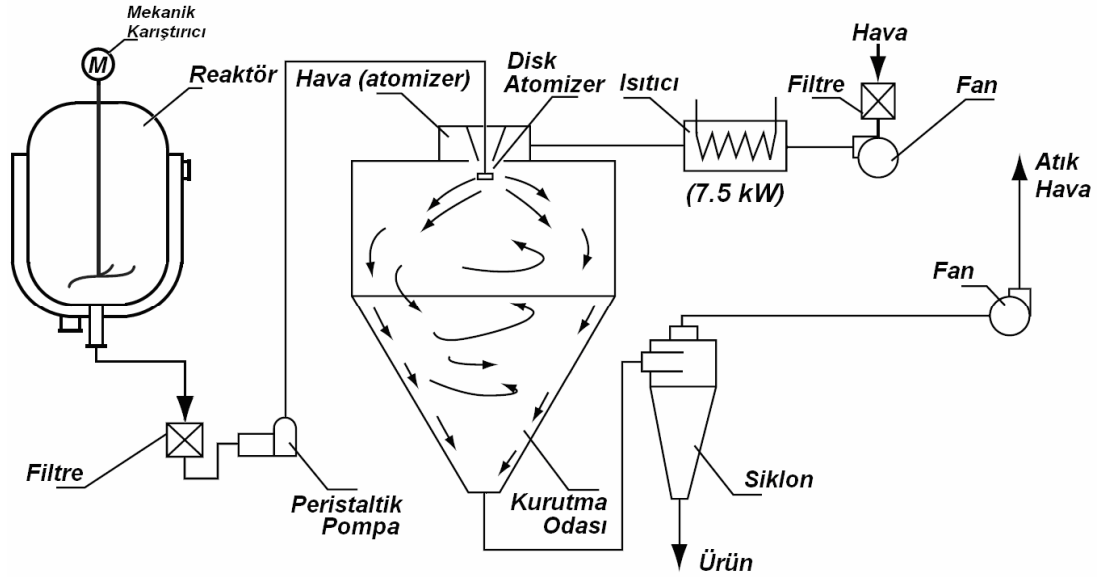
%B ₂ O ₃	Na ₂ O:B ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O (g)	H ₃ BO ₃ (g)	H ₂ O (g)
20	0.29	312.9	152.2	534.9
	0.25	273.8	177.6	548.6
	0.22	243.4	197.3	559.3
	0.20	219.0	213.1	567.9
25	0.29	391.1	190.3	418.6
	0.25	342.3	222.0	435.8
	0.22	304.2	246.6	449.2
	0.20	273.8	266.4	459.9
30	0.29	469.4	228.3	302.3
	0.25	410.7	266.4	323.0
	0.22	365.1	295.9	339.0
	0.20	328.6	319.6	351.8

Çizelgede verilen stokiometrik orandaki boraks dekahidrat, borik asit ve su reaktöre eklenerek çift kanatlı bir mekanik karıştırıcı ile 800 devir/dakika hızla karıştırılmıştır. Geri soğutucu altında, 353 K' deki karıştırma işlemi, çözünme tamamlanarak berrak çözelti elde edilene kadar devam ettirilmiştir. Başlangıç hammaddelerinden olan boraks dekahidrat, düşük miktarda beyaz renkli, suda çözünmeyen kalsiyum boratlar içerdiğinden çözme işlemi tamamlandığında reaktörden alınan çözelti kurutucuya beslenmeden önce filtrasyon işleminden geçirilmiştir.

3.3.4.2 Kurutma işlemi

Reaktörden alınarak filtre işleminden geçirilen çözelti, soğutularak doymun hale getirilmiştir. Çözeltinin kurutucuya beslenmesi öncesinde, kurutucunun operasyon için hazırlanması gerekmektedir. Bu amaca yönelik olarak önce ısıtıcılar ve kompresör çalıştırılır. Kurutma işleminde kullanılacak hava, filtre ve ısıtıcıdan geçirilerek çalışma sıcaklığına ayarlanır. Hava giriş sıcaklığı ayarlanan değere ulaştığında, sisteme kurutucu içerisinde termal denge sağlanana kadar besleme çözeltisi ile aynı sıcaklıkta distile su beslenir. Hava çıkış sıcaklığı sabit bir değere

geldiğinde, hazırlanan doygun çözelti peristaltik pompa yardımı ile belirlenen debide atomizere beslenir. Hava yardımıyla dönen atomizere ince damlacıklar halinde püskürtülen çözelti, sıcak hava ile karşılaşır. Başlangıçta püskürtülen çözelti ve hava karışımı spiral bir yol takip ederek, kurutucunun konik tabanına doğru iner. Bu esnada çözücü buharlaşır, katı partiküller sıcak gaz ve hava karışımı ile birlikte siklon girer. Teğetsel giriş nedeniyle oluşan santrifüj kuvvet, katı parçacıkları havadan ayırır ve ürün siklon tabanından alınırken atık hava siklonu terk eder. Siklon tabanındaki toplama kabından alınan ürün kimyasal ve morfolojik analizler için stoklanır. Deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.13’ de verilmiştir.



Şekil 3.13 : Deney sisteminin şematik gösterimi

Deneyisel çalışmalarda, kurutma havası giriş sıcaklığı, kurutma havası debisi, atomizer hava basıncı, çözelti besleme debisi, besleme çözeltisinin B_2O_3 içeriği ve çözelti kompozisyonu parametreleri Çizelge 3.4’ de verilen çalışma aralığında değiştirilmiştir. Belirtilen çalışma aralığında yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerde; kimyasal analizler, dökme yoğunluğu, çözünürlük, partikül çapı ve nem tayinleri yapılarak, parametre değişimlerinin, ürün özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Çizelge 3.4 : Kurutma parametreleri çalışma aralığı

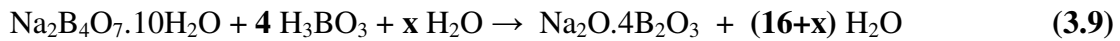
Kurutma Şartları	Çalışma Aralığı
Hava Giriş Sıcaklığı (T_{HG})	483 – 563 K
Atomizer Hava Basıncı (P_{AT})	0.5 – 2 kg.cm ⁻²
Besleme Debisi (F_B)	1.5 – 6 L.saatt ⁻¹
Kurutma Hava Debisi (F_H)	70 – 80 kg.saatt ⁻¹
Na:B mol oranı (MO)	0.20 – 0.29
Çözeltili B ₂ O ₃ içeriği	%20 – %30

3.3.5 Deneysel sonuçlar

3.3.5.1 Kurutma havası giriş sıcaklığının etkisi

Kurutma havası giriş sıcaklığının ürününün özelliklerine olan etkilerini incelemek için, 1/4 mol oranında boraks dekahidrat (Na₂B₄O₇.10H₂O) – borik asit (H₃BO₃), çözeltide %20 B₂O₃ olacak şekilde 353 K de çözünerek hazırlanmıştır. Kurutucuya beslenmeden önce çözelti 323 K' e soğutulurak doymuş hale getirilmiştir. Çözelti besleme debisi 3 L/saat, atomizer hava basıncı 1 kg/cm² de sabit tutulmuş, hava giriş sıcaklığı 483 – 563 K arasında 20 K lik artırımlarla değiştirilerek elde edilen her üründe sodyum ve bor tayinleri yapılarak ürünün kimyasal bileşimi hesaplanmıştır. Hava giriş sıcaklığının etkisi üzerine yapılan deneyler, 70, 75 ve 80 kg/saat hava debisi için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Borik asit ve boraks dekahidrat karışımının çözeltide disodyum oktaborat tetrahidratı oluşturması Eşitlik 3.9' da verilen reaksiyon denklemi ile gerçekleşmektedir.



Kurutma havası giriş sıcaklığının değiştirilmesi ile elde edilen her ürünün kimyasal bileşimi ve hesaplanan kimyasal formülü Çizelge 3.5' de toplu olarak gösterilmiştir. Elde edilen toz sodyum boratların fiziksel özelliklerini incelemek üzere ayrıca ürünlerin dökme yoğunluğu, ortalama partikül çapı ve nem içeriği bulunmuş, kurutma havası giriş sıcaklığındaki değişimin bu fiziksel özellikler üzerindeki etkisini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 3.14, 3.15 ve 3.16' da verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Kurutma havası giriş sıcaklığının ürünün kimyasal özelliklerine etkisi

F_H (kg/saat)	T_{HG} (K)	T_{HC} (K)	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	%H ₂ O	Hesaplanan Kimyasal Formülü
70	483	388	66.20	14.50	19.30	Na ₂ O 4.07 B ₂ O ₃ 4.58 H ₂ O
	503	393	66.42	14.60	18.98	Na ₂ O 4.05 B ₂ O ₃ 4.48 H ₂ O
	523	397	66.84	14.80	18.36	Na ₂ O 4.02 B ₂ O ₃ 4.27 H ₂ O
	543	406	67.14	15.10	17.76	Na ₂ O 3.96 B ₂ O ₃ 4.05 H ₂ O
	563	412	69.26	15.40	15.34	Na ₂ O 4.01 B ₂ O ₃ 3.43 H ₂ O
75	483	391	66.80	14.80	18.40	Na ₂ O 4.02 B ₂ O ₃ 4.28 H ₂ O
	503	396	66.85	14.80	18.35	Na ₂ O 4.02 B ₂ O ₃ 4.27 H ₂ O
	523	399	66.88	14.90	18.22	Na ₂ O 4.00 B ₂ O ₃ 4.21 H ₂ O
	543	410	68.48	15.00	16.52	Na ₂ O 4.07 B ₂ O ₃ 3.79 H ₂ O
	563	415	69.52	15.40	14.80	Na ₂ O 4.02 B ₂ O ₃ 3.37 H ₂ O
80	483	394	67.21	14.80	17.99	Na ₂ O 4.04 B ₂ O ₃ 4.19 H ₂ O
	503	399	67.36	14.83	17.81	Na ₂ O 4.04 B ₂ O ₃ 4.14 H ₂ O
	523	403	67.51	15.11	17.38	Na ₂ O 3.98 B ₂ O ₃ 3.97 H ₂ O
	543	412	68.02	15.27	16.71	Na ₂ O 3.97 B ₂ O ₃ 3.77 H ₂ O
	563	419	69.87	15.29	14.84	Na ₂ O 4.07 B ₂ O ₃ 3.34 H ₂ O

Püskürtmeli kurutucuda, hava giriş ve çıkış sıcaklıkları kurutulan ürün üzerine etki eden önemli parametrelerdir. Hava çıkış sıcaklığının, giriş sıcaklığına bağlı olduğu düşünülürse, hava giriş sıcaklığı kurutma operasyonunun en önemli parametresi olup, optimum değerinin tespit edilmesi gerekmektedir.

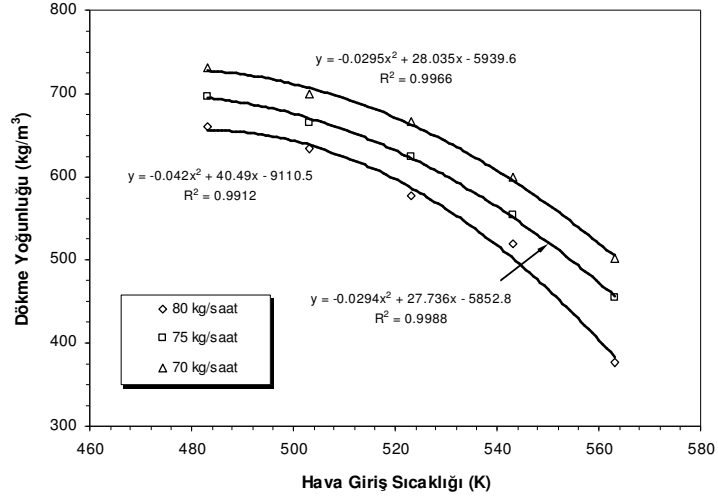
Kurutma havası giriş sıcaklığının etkilerinin incelendiği deneylerde; ürünün hesaplanan kimyasal bileşiminde Na/B mol oranı 1:4 olan hidrate disodyum oktaborat elde edildiği, kuruma şartlarına bağlı olarak yapıdaki hidrat miktarının değiştiği saptanmıştır. Kimyasal ve termo-gravimetrik analizler, hava giriş sıcaklığı 483 K iken ağırlıkça % 17.99 olan hidrat oranının 563 K de % 15.34 seviyelerine gerilediğini göstermektedir.

Hava giriş debisinin değiştiği denemelerde yine hava sıcaklığındaki artışın hidrat miktarında azalmaya yol açtığı gözlemlenmiştir. Ancak hava debisindeki artış, giriş sıcaklığı artışının hidrat azalmasına etkisini daha belirgin kılmaktadır. Hava giriş debisinin 70 kg/saat olduğu deneylerde 583 K de % 19.30 olan hidrat oranı 80 kg/saat 'de % 17.99'a düşmüştür. Benzer şekilde, 70 kg/saat debide 563 K de 15.84 olan hidrat oranı, 80 kg/saat debide aynı hava giriş sıcaklığı için % 14.84' e düşmüştür. Bu değerler göz önüne alındığında hava giriş sıcaklığı kadar hava giriş debisinin de kurutma işleminde önemli bir parametre olduğunu söylemek mümkündür. Ancak, kurutma etkinliği açısından yapıdaki hidrata bakılarak yapılan bu değerlendirme, ürün bileşimi ile de desteklenmelidir.

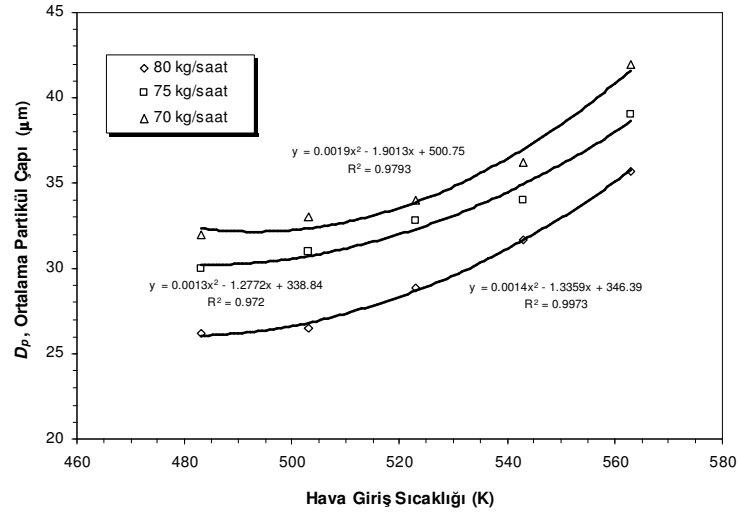
Çizelge 3.5' e bakıldığında sonuç ürün bileşimi olarak DSOB yapısı tüm şartlarda yaklaşık olarak yakalanmış görülmektedir. Ancak, 70 kg/saat şartlarında özellikle hidrat bileşimi “tetra hidrat” olmaktan uzak “oktaborat” yapısı ise nispeten kabul edilebilir bir aralıktadır. Bu debide DSOB.4H₂O' a en yakın yapı 543 K de elde edilmiştir. Çizelge incelendiğinde, hava giriş debisinin artması ile, özellikle 483 – 523 K aralığındaki sıcaklıklarda DSOB.4H₂O yapısına daha yakın ürün bileşimleri elde edildiği görülebilir.

Bu grup denemelerde, en yakın kimyasal yapının 80 kg/saat debide ve 522 K sıcaklıkta elde edildiği sonucuna varılmıştır. 70 kg/saat debi 543 K' de elde edilen DSOB.4H₂O yapısı da uygun olmakla beraber, püskürtmeli kurutucudaki enerji sarfıyatı ekonomisi göz önüne alınarak 80 kg/saat debi ve 523 K hava giriş sıcaklığı bundan sonraki parametrik denemeler için uygun sabit parametre değerleri olarak seçilmiştir.

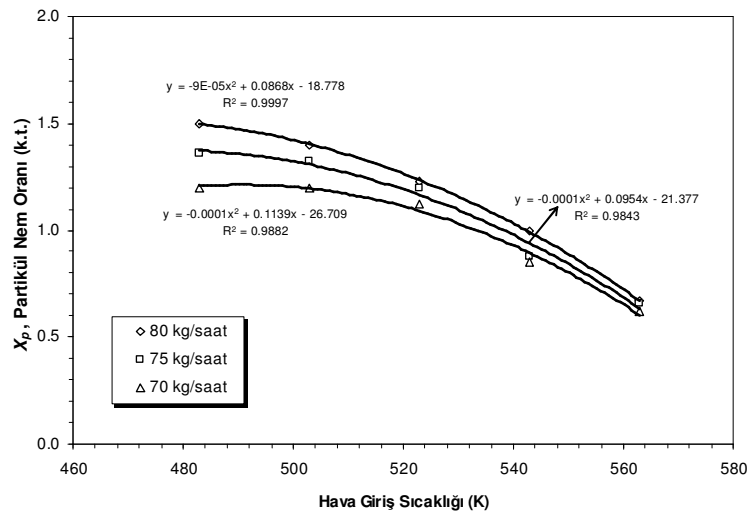
Bu seçimi destekleyen diğer bir parametre de hava çıkış sıcaklığı olup, 70 kg/saat debi ile 543 K' de, 406 K olan bu değer 80 kg/saat debi ile 523 K' de 403 K' dir. Püskürtmeli kurutma operasyonlarında hava çıkış sıcaklığı önemli parametrelerden olup ürün morfolojisi açısından düşük değerde olması tercih edilmektedir.



Şekil 3.14 : Kurutma hava giriş sıcaklığının dökme yoğunluğuna etkisi



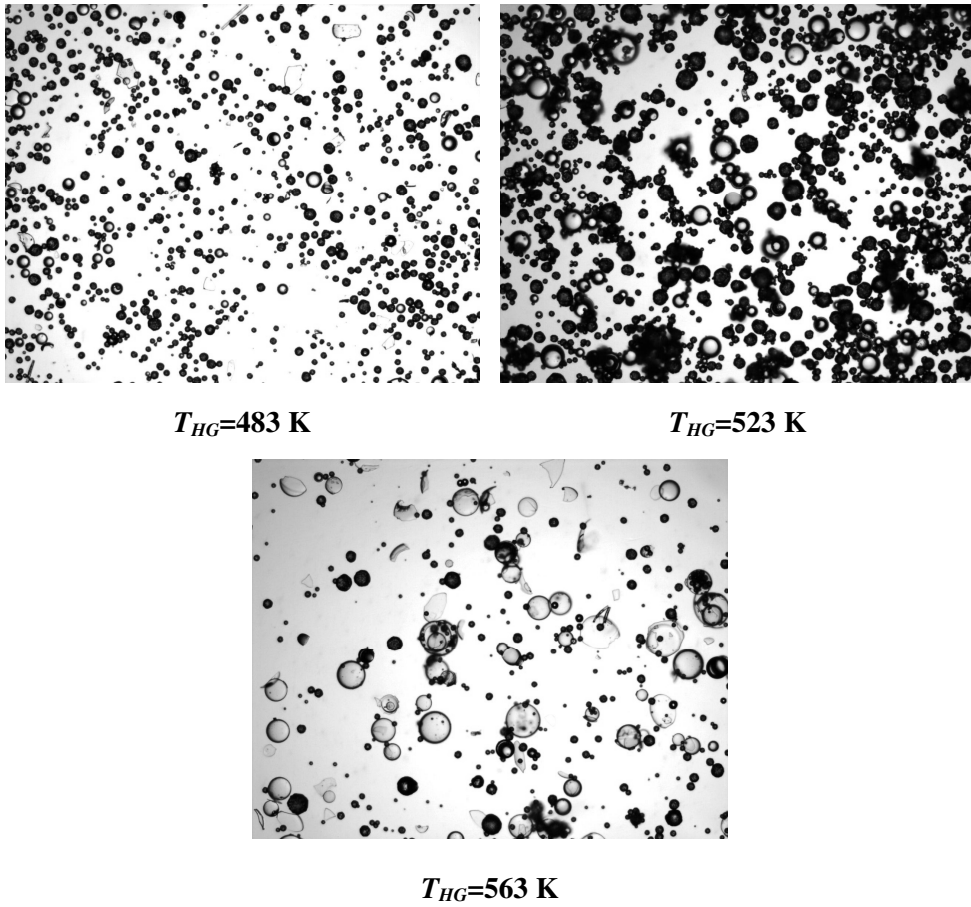
Şekil 3.15 : Kurutma hava giriş sıcaklığının partikül çapına etkisi



Şekil 3.16 : Kurutma hava giriş sıcaklığının ürün nemine etkisi

Hava giriş sıcaklığının yüksek olması, çözücüyü damlacık yüzeyinden yeterince kısa sürede uzaklaştırması açısından önemlidir. Ancak, bu sıcaklığın partikül morfolojisine ve kimyasal yapısına zarar verecek kadar da yüksek olmaması gerekmektedir. Termal zarar genellikle partikül deformasyonu (balonlaşma, kırılma) ile gözlenmektedir. Sıcak hava akımı ile damlacıkların etkin bir biçimde karşılaşması üniform bir kurumaya ulaşmak için gereklidir. Hava giriş sıcaklığının artması ile, sabit atomizer hızında ortalama çapları aynı olan damlacıkların kurutulması sonucu elde edilen partiküllerin imaj analizörde hesaplanan partikül çaplarında artış gözlemlenmektedir (Şekil 3.15). Aynı besleme çözeltisi için, kurutma havası giriş sıcaklıklarının yükselmesi ile hava çıkış sıcaklığının arttığı ve yüksek sıcaklıklarda kuruyan disodyum oktaborat partiküllerinin daha düşük nem miktarına sahip olduğu Şekil 3.16’ dan görülmektedir.

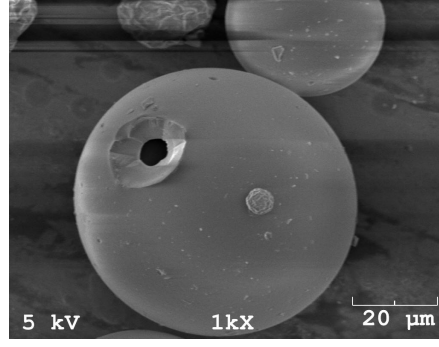
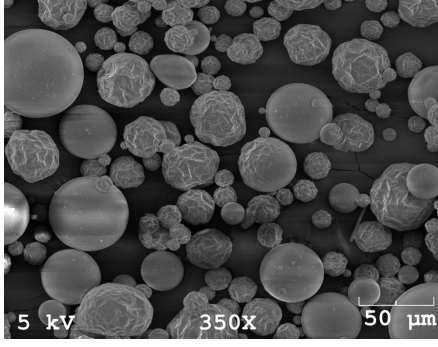
Şekil 3.17’ de değişik kurutma havası sıcaklıklarında üretilen disodyum oktaborat partiküllerinin optik mikroskop altında 50 kat büyütülmüş resimleri verilmiştir.



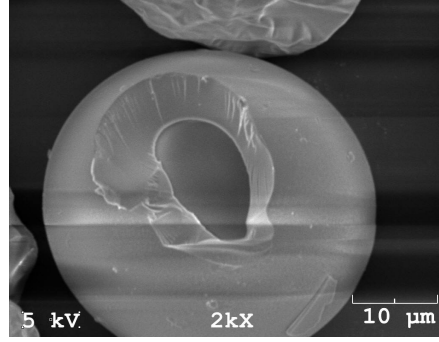
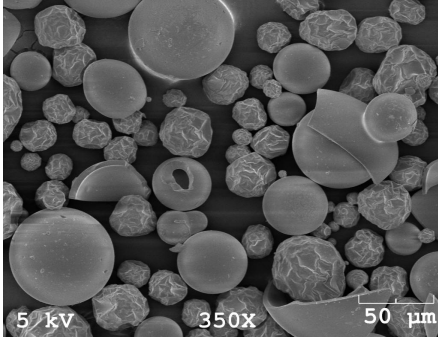
Şekil 3.17 : Değişik kurutma havası sıcaklıklarında elde edilen partiküllerin optik mikroskop görüntüleri ($P_{AT}=1\text{ kg.cm}^{-2}$, $F_H=80\text{ kg.saat}^{-1}$, $F_B=3\text{ L.saat}^{-1}$)

Şekil 3.17’ de görüldüğü üzere, kurutma hava sıcaklığının artması ile partikül çapının büyüdüğü ve partikül cidar kalınlıklarının ise azaldığı anlaşılmaktadır. Optik mikroskopta elde edilen görüntülerin daha detaylı analizi için partikül yüzey görüntüleri, taramalı elektron mikroskobu ile 350 – 2000 kat aralığında büyütülerek de incelenmiştir. Şekil 3.18’ de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, püskürtmeli kurutucuda üretilen tüm hidrate disodyum oktaborat ürünlerinin, Walton ve Mumford (1999) tarafından ‘kabuk formasyonu’ olarak adlandırılan oluşum ile elde edildiği görülmektedir. Azalan kuruma periyodunda nemin partikül içinde yer alması ve partikül yüzeyinde de nemin sıvı veya buhar olarak geçişini engelleyen sert bir kabuk tabakasının oluşması partikülün iç kısımlarından buharlaşmanın gerçekleştiği yüzeye nemin geçmesini engellemektedir. Kabuk oluşumunun kurumayı büyük ölçüde yavaşlattığı bilinmektedir. Kurutma havası giriş sıcaklığı arttıkça cidar kalınlığındaki azalma, SEM görüntülerinde de belirgin olarak tespit edilmiş olup, Şekil 3.17’ deki bulgularla paralellik göstermektedir.

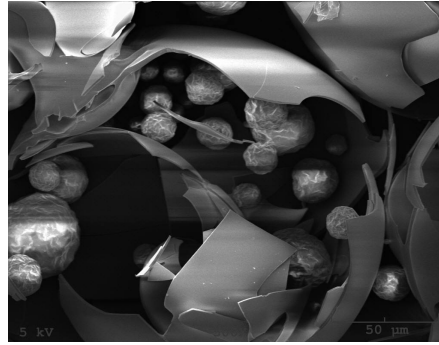
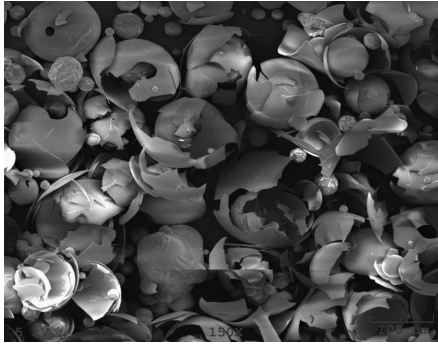
Kuruma hızının yavaş olduğu durumda, nemli partikülün birim ağırlığının yüzeyindeki değişim büzülme ile sonuçlanırken, yüksek sıcaklıklarda partikül içindeki nemin hızla terk ederek buharlaşması partikülün içinin boş kalmasına ve partikül yüzeyinde deformasyona neden olduğu anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinden, 483 ve 523 K’ lik kurutma giriş sıcaklığında elde edilen partikül yüzeylerinde genellikle büzülmenin etkin olduğu, içleri boş ve deforme olmuş partiküllerin en yüksek hava sıcaklığı olan 563 K’ de elde edildiği anlaşılmaktadır. Dökme yoğunluğuna olumsuz olarak etki eden bu boşluklar, kurutma havası sıcaklığının artması ile birlikte artış göstermektedir. Şekil 3.14’ de kurutma havası giriş sıcaklığı arttıkça dökme yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Hava giriş sıcaklığındaki 80 K’ lik artış, partikül ortalama çapının 32 μm ’ den 42 μm ye artmasına neden olurken; SEM sonuçlarından da görüldüğü gibi cidar kalınlığında azalmaya neden olmuştur. İçi boş ve deforme olmuş bu partiküllerin dökme yoğunluğu, hava giriş sıcaklığındaki 80 K’ lik artış sonucu %38.8 oranında azalmıştır.



$T_{HG}=483\text{ K}$



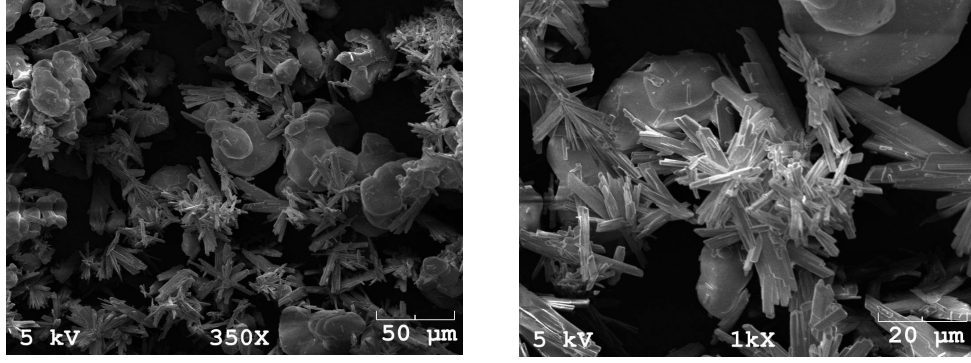
$T_{HG}=523\text{ K}$



$T_{HG}=563\text{ K}$

Şekil 3.18 : Değişik hava giriş sıcaklıklarında kurutulan numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ($P_{AT}= 1\text{ kg/cm}^2$, $F_H= 80\text{ kg/saat}$, $F_B= 3\text{ L.saat}^{-1}$) ..

Yüksek hava giriş sıcaklığının kurutulan partiküller üzerindeki deformasyonunu incelemek üzerine 80 kg/saat' lik debiyle 563 K' de kurutma havasının maksimum, çözelti besleme debisinin 1 L.saat⁻¹ ile minimum tutulduğu deneysel çalışma gerçekleştirilmiş, bu çalışma sonunda hava çıkış sıcaklığının 433 K' in üzerinde olduğu ve küresel partiküller yerine kristal yapıya sahip ürünlerin elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 3.19). X-ışınları difraktometrisi sonuçları, elde edilen kristalin disodyum tetraborat olduğunu göstermektedir.



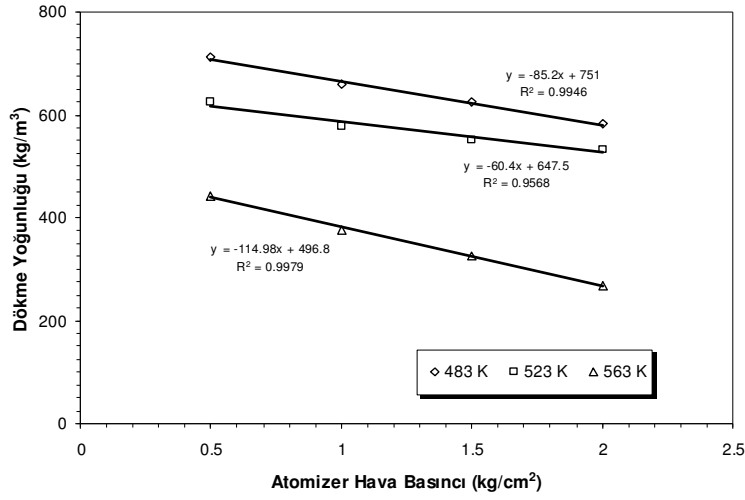
Şekil 3.19 : Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri $T_{HG}=563$ K, $P_{AT}=1$ kg.cm⁻², $F_H=80$ kg.saat⁻¹, $F_B=1$ L.saat⁻¹

3.3.5.2 Atomizer hızının etkisi

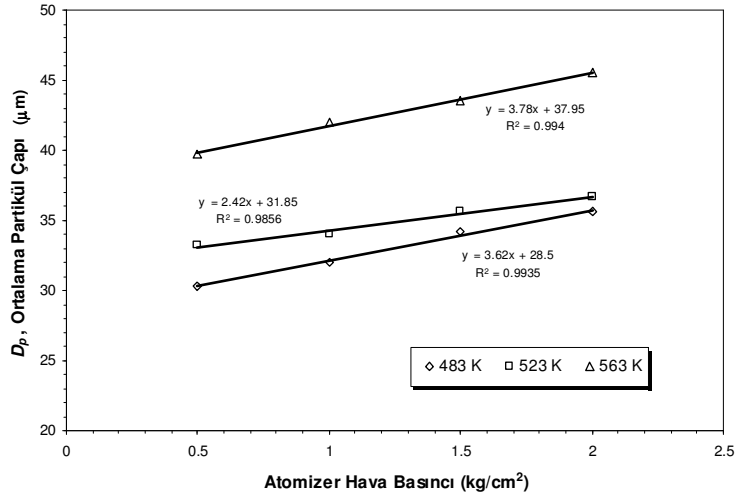
Atomizer hızının etkilerinin incelendiği deneylerde; kurutma hava debisi 80 kg/saat ve çözelti besleme debisi 3 L/saat’ te sabit tutulmuş, Na₂O/B₂O₃ mol oranı 0.25 için, atomizer basıncı 0.5 – 2 kg/cm² aralığında değiştirilmiş ve 483, 523 ve 563 K kurutma havası sıcaklığında elde edilen ürünlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin kimyasal analizleri sonucunda belirlenen ürün bileşimi ve hesaplanan kimyasal formüller Çizelge 3.6’ da, atomizer hızının dökme yoğunluğu, partikül çapı ve nem içeriklerine etkileri sırasıyla Şekil 3.20, 3.21 ve 3.22’ de verilmiştir.

Çizelge 3.6 : Atomizer Hızının Ürünün Kimyasal Özelliklerine Etkisi

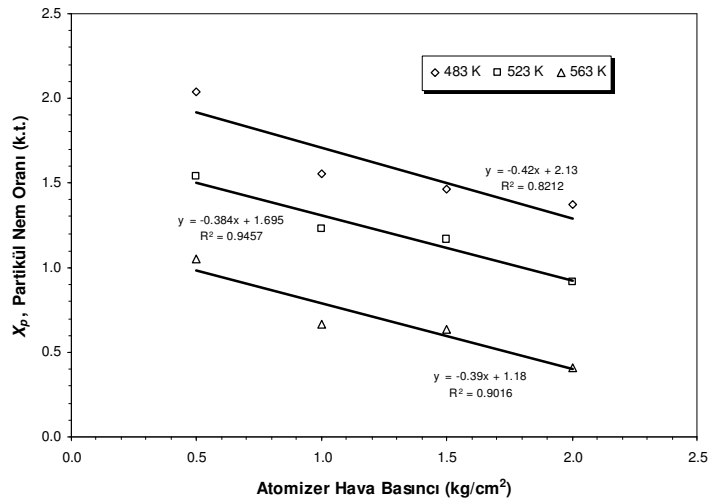
T_{HG} (K)	T_{HC} (K)	P_{AT} (kg/cm ²)	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	%H ₂ O	Hesaplanan Kimyasal Formül
483	391	0.5	66.66	14.80	18.54	Na ₂ O 4.01 B ₂ O ₃ 4.31 H ₂ O
	394	1	67.21	14.80	17.99	Na ₂ O 4.04 B ₂ O ₃ 4.19 H ₂ O
	396	1.5	67.53	14.90	17.57	Na ₂ O 4.04 B ₂ O ₃ 4.06 H ₂ O
	398	2	67.83	14.90	17.17	Na ₂ O 4.05 B ₂ O ₃ 3.99 H ₂ O
523	403	0.5	67.51	14.90	17.49	Na ₂ O 4.03 B ₂ O ₃ 4.07 H ₂ O
	403	1	67.51	15.10	17.38	Na ₂ O 3.98 B ₂ O ₃ 3.97 H ₂ O
	406	1.5	68.70	15.20	16.00	Na ₂ O 4.03 B ₂ O ₃ 3.65 H ₂ O
	410	2	69.11	15.30	15.59	Na ₂ O 4.02 B ₂ O ₃ 3.51 H ₂ O
563	415	0.5	69.20	15.50	15.40	Na ₂ O 3.98 B ₂ O ₃ 3.40 H ₂ O
	419	1	69.87	14.90	15.23	Na ₂ O 4.07 B ₂ O ₃ 3.34 H ₂ O
	421	1.5	70.41	15.40	13.99	Na ₂ O 4.07 B ₂ O ₃ 3.17 H ₂ O
	425	2	71.22	15.50	13.18	Na ₂ O 4.09 B ₂ O ₃ 2.95 H ₂ O



Şekil 3.20 : Atomizer basıncının dökme yoğunluğuna etkisi

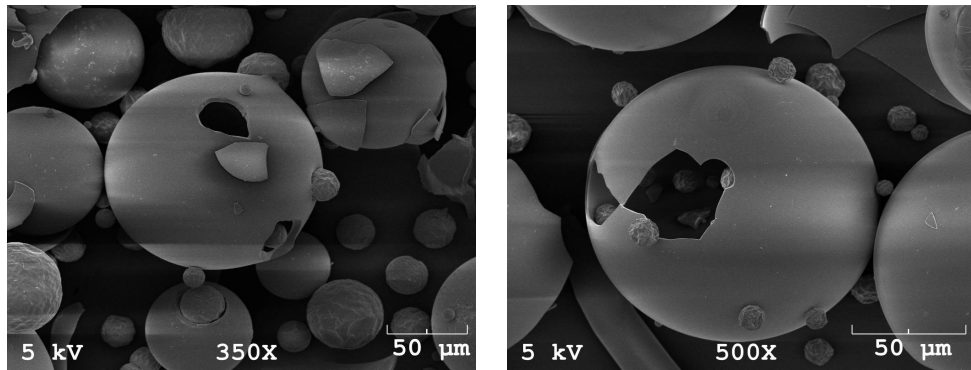


Şekil 3.21 : Atomizer basıncının ortalama partikül çapına etkisi



Şekil 3.22 : Atomizer basıncının nem oranına etkisi

Atomizer hızının değiştirilmesi ile gerçekleştirilen deneylerde, toz ürünlerin kimyasal analizleri sonucu elde edilen bileşimin oktaborat yapısının oldukça yakın olduğu görülürken, sıcaklık ve atomizasyon hızının değiştirilmesi ile yapıdaki bağlı su oranının değiştiği gözlenmektedir. Ortalama damlacık çapı ile atomizer hızı arasındaki ilişki Eşitlik 3.4 – 3.6’ da gösterilmektedir. Buna göre damlacık çapı, N_d atomizer dönme hızı olmak üzere (devir/dakika), $N_d^{0.6}$ ile ters orantılıdır. Çizelge 3.6 incelendiğinde, yüksek atomizer hızlarında oluşan daha küçük damlacıkların kuruması ile ürüne bağlanan hidrat miktarının azaldığı görülmektedir. Çalışma aralığında, en düşük bağlı su oranının en yüksek kurutma sıcaklığı 563 K ve en yüksek atomizasyon basıncı (2 kg/cm^2) ile püskürtülen damlacıklarda %13.18, en yüksek bağlı su oranının ise %18.54 ile 483 K kurutma hava sıcaklığı ve 0.5 kg/cm^2 atomizer basıncında elde edildiği anlaşılmaktadır. Tetrahidrat yapısında teorik olarak % 17.45 olan bağlı su oranının, 483 K kurutma hava sıcaklığı için yüksek atomizasyon basınçlarında ($1.5 - 2 \text{ kg/cm}^2$), 483 K için $0.5 - 1 \text{ kg/cm}^2$ aralığında elde edildiği, 563 K’ deki kurutma sıcaklığında ise hidrat oranının teorik yapının oldukça altında olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.21’de görüldüğü gibi, daha yüksek atomizasyon hızı ile püskürtülerek küçülen damlacıkların kurutulması sonucu elde edilen ürünlerin ortalama çapının artması, partikül içi hava boşluklarının arttığına ve partikül cidarının incelmesine işaret etmektedir. Damlacıkların sıcak hava ile temas edip suyun buharlaşması ile damlacık yüzeyinin doygunluğa ulaşması ve kabuk oluşumu gerçekleştikten sonra, küçük damlacıklarda göreceli olarak daha yüksek kuruma hızı ile nemin partikülü terk etmesi partikül içinde hava boşluğunun kalmasına ve genişmeden dolayı daha büyük boyutlu partiküllerin oluşmasına yol açmaktadır.



$$P_{AT}=1 \text{ kg/cm}^2 \quad P_{AT}=2 \text{ kg/cm}^2$$

Şekil 3.23 : Farklı atomizer hızlarında kurutulan ürünlerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ($T_{HG}=523 \text{ K}$, $F_H=80 \text{ kg/saat}$, $F_B=3 \text{ L/saat}$)

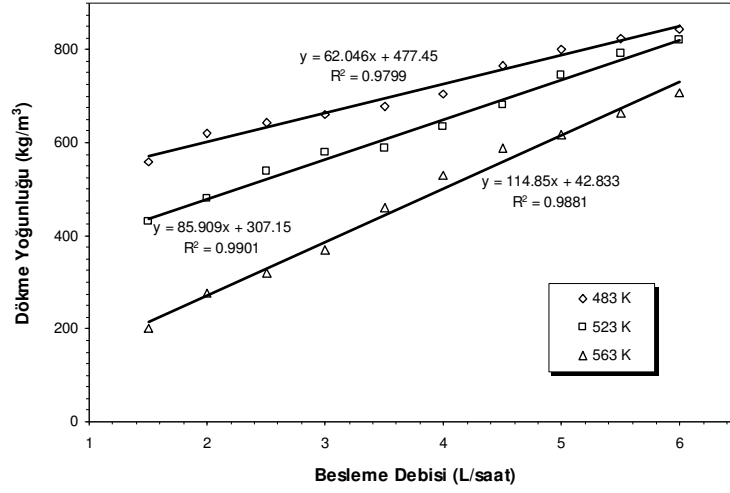
Şekil 3.20’ de görüldüğü üzere, dökme yoğunluklarının atomizer hızındaki artıştan olumsuz yönde etkilenmesi de bu kanıyı doğrulamaktadır. Bu durum, aynı kuruma şartlarında, farklı atomizer hızlarında püskürtülen damlacıkların kurutulması ile elde edilen partiküllerin Şekil 3.23’ de verilen SEM görüntülerinin incelenmesi ile de anlaşılmaktadır. Şekil 3.23’ de görüldüğü gibi, 2 kg/cm² atomizer basıncında elde edilen partikülün cidar kalınlığı, 1 kg/cm² ile elde edilen partikül cidar kalınlığından daha düşüktür. Atomizer hızının ürün özelliklerine etkilerinin incelendiği bu denemeler sonucunda, 1 kg/cm² basınca bağlı olarak elde edilen atomizer dönme hızı ile, 80 kg/saat debi 523 K kurutma havası şartlarında en uygun DSOB.4H₂O yapısına ulaşılabildiği gözlenmiştir.

3.3.5.3 Çözelti besleme debisinin etkisi

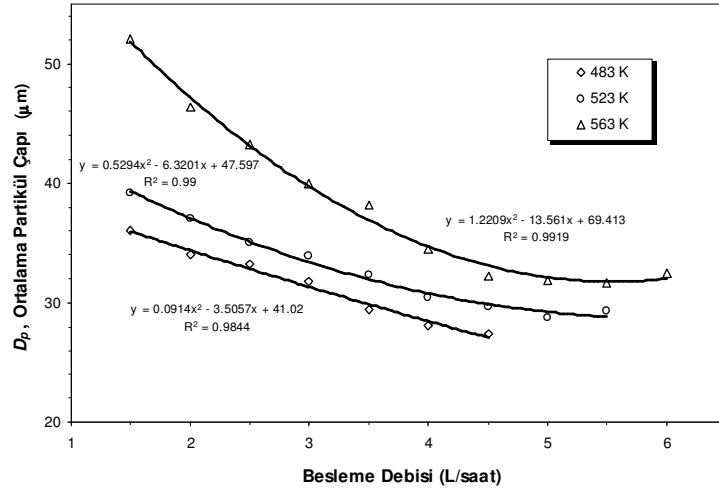
Çözelti besleme debisinin etkilerini incelemek için, Na₂O/B₂O₃ oranı 0.25 olan ve %20 B₂O₃ içeren çözelti hazırlanmış, 483, 523 ve 563 K hava giriş sıcaklığı için, atomizer basıncı 1 kg/cm², kurutma hava debisi 80 kg/saat’ de sabit tutulmuştur. Hacimsel çözelti besleme debisi 2 – 6 L/saat aralığında değiştirilerek elde edilen her üründe Na₂O ve B₂O₃ analizleri yapılarak ürünün bileşimi hesaplanmış sonuçlar Çizelge 3.7’ de verilmiştir. Çözelti besleme debisinin ürün özelliklerine etkilerini incelemek için elde edilen katı partiküllerin dökme yoğunluğu, partikül çapı ve nem içerikleri bulunmuş, elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 3.24, 3.25 ve 3.26’ da verilmiştir.

Çizelge 3.7 : Besleme debisinin ürünün kimyasal özelliklerine etkisi

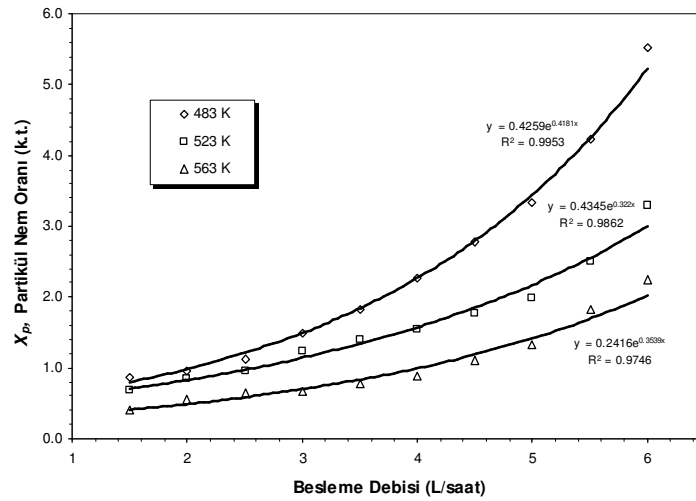
T_{HG} (K)	T_{HC} (K)	F_B (L/saat)	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	%H ₂ O	Hesaplanan Kimyasal Formülü
483	394	2	67.26	15.00	17.74	Na ₂ O 3.99 B ₂ O ₃ 4.07 H ₂ O
	387	3	67.21	14.80	17.99	Na ₂ O 4.04 B ₂ O ₃ 4.19 H ₂ O
	380	4	66.76	14.70	19.14	Na ₂ O 4.04 B ₂ O ₃ 4.34 H ₂ O
	368	5	64.54	14.50	20.96	Na ₂ O 3.96 B ₂ O ₃ 4.98 H ₂ O
523	415	2	69.56	15.30	15.14	Na ₂ O 4.05 B ₂ O ₃ 3.41 H ₂ O
	403	3	67.51	15.10	17.38	Na ₂ O 3.98 B ₂ O ₃ 3.97 H ₂ O
	397	4	67.44	15.00	17.56	Na ₂ O 4.00 B ₂ O ₃ 4.03 H ₂ O
	391	5	66.92	14.80	18.28	Na ₂ O 4.03 B ₂ O ₃ 4.25 H ₂ O
	385	6	66.02	14.70	19.28	Na ₂ O 4.00 B ₂ O ₃ 4.52 H ₂ O
563	423+	2	71.01	15.70	13.29	Na ₂ O 4.03 B ₂ O ₃ 2.92 H ₂ O
	419	3	69.87	15.29	14.84	Na ₂ O 4.07 B ₂ O ₃ 3.34 H ₂ O
	414	4	69.45	15.40	15.15	Na ₂ O 4.02 B ₂ O ₃ 3.39 H ₂ O
	408	5	69.12	15.30	15.58	Na ₂ O 4.02 B ₂ O ₃ 3.51 H ₂ O
	402	6	68.52	15.30	16.18	Na ₂ O 3.99 B ₂ O ₃ 3.64 H ₂ O



Şekil 3.24 : Besleme debisinin dökme yoğunluğuna etkisi



Şekil 3.25 : Besleme debisinin ortalama partikül çapına etkisi

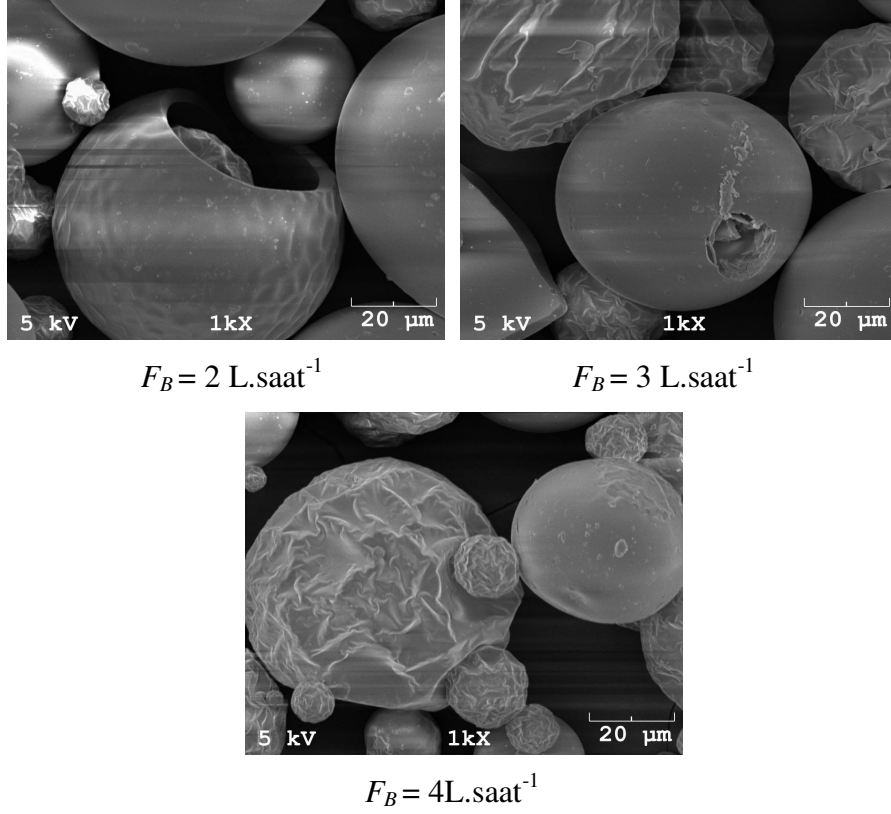


Şekil 3.26 : Besleme debisinin nem oranına etkisi

Çözelti besleme debisinin etkilerinin incelendiği deneylerde, toz ürünlerin kimyasal analizleri sonucu elde edilen katı ürünlerdeki Na:B oranının besleme çözeltisindeki oran ile aynı olduğu ve besleme çözeltisi debisindeki değişimin yapıdaki bağlı su oranını üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen ve çözelti besleme debisinin 2 – 6 L/saat aralığında değiştirildiği deneylerde, atomizere beslenen çözelti debisinin artırılması ile damlacık yüzeyinden suyun buharlaşma hızının azaldığı ve bunun da yapıdaki bağlı su oranı üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 3.7 incelendiğinde, 483 K’ de 2 L/saat beslemede % 17.74 olan bu oran 5 L/saat beslemede % 20.96’ ya yükselmektedir. DSOB.4H₂O yapısına en uygun bileşimlerin 483 K’ de 2 L/saat beslemede, 523 K de ise 3 – 4 L/saat aralığında elde edildiği görülmektedir.

Ortalama damlacık çapı ile besleme çözeltisi debisi arasındaki ilişki Eşitlik 3.4 – 3.6’ da gösterilmektedir. Buna göre damlacık çapı, çözelti besleme debisi, F_B olmak üzere $F_B^{0.2}$ ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu nedenle çözelti besleme debisinin damlacık boyutuna etkisi, atomizer dönme hızı etkisi ile ters yönde gelişecektir. Başka bir ifadeyle, atomizer hızının artırılması ile damlacık boyutu düşerken çözelti besleme debisinin artması damlacık boyutunu büyütecektir. Eşitlik 3.4 – 3.6 dikkate alındığında, çözelti besleme debisinin artması ile atomizerden kurutma odasına daha büyük damlacıklar püskürtülmektedir. Diğer kurutma şartları aynı iken, daha büyük damlacıkların kurutulması sırasında partikül yüzeyinden suyun daha yavaş buharlaşması, düşük besleme debilerine kıyasla küresel partiküllerin içindeki boşluğun daha az ve ortalama cidar kalınlığının daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla, yüksek besleme debisinde elde edilen ürünler, partikül içi boşlukların az olması nedeniyle daha küçük çaplı, daha yüksek dökme yoğunluğuna sahip daha yüksek nem oranına sahip olmaktadır. Besleme debisinin artırılması ile dökme yoğunluğu lineer olarak artarken (Şekil 3.24), aynı artış ürün neminde eksponansiyel bir davranış göstermektedir (Şekil 3.26). Partikül çapı ise yüksek kurutma havası sıcaklığında (563 K) genleşmenin azalmasına bağlı olarak hızla düşerken, daha düşük sıcaklıklarda lineer bir azalma göstermektedir (Şekil 3.25).

Şekil 3.27’de aynı kurutma şartlarında ($T_{HG} = 523$ K, $P_{AT}=1$ kg/cm⁻², $F_H=80$ kg/saat) değişik çözelti besleme debisi ile kurutulan ürünlerin elektron mikroskobu ile çekilen yüzey görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.27 : Değişik çözelti besleme debisi ile kurutulan ürünlerin SEM görüntüleri ($T_{HG}=523$ K, $P_{AT}=1$ kg.cm⁻², $F_H=80$ kg.saat⁻¹)

Şekilden, 2 L/saat besleme debisinde elde edilen toz partiküllerin küresel olduğu ve hava boşluğu içerdiği görülmektedir. Çözelti besleme debisinin yüksek tutulduğu diğer iki deneyde ise cidar kalınlığının giderek arttığı, daha dolu partiküllerin elde edildiği anlaşılmaktadır.

Bu bölümde yapılan deneyler sonucunda, 523 K ve 80 kg/saat kurutma havası ve 1 kg/cm² atomizer basıncı şartlarında en uygun DSOB.4H₂O yapısının 3 L/saat besleme debisi ile elde edildiği gözlenmiştir. 483 K hava giriş sıcaklığı ve 2 L/saat besleme debisinde elde edilen DSOB yapısı da uygun olmakla beraber, bu şartlar ürün dökme yoğunluğu düşük olduğundan dolayı daha sonraki deneysel çalışmalar için tercih edilmemiştir.

3.3.5.4 Kurutma hava debisinin etkisi

Kurutma hava debisinin etkisini incelemek için, ağırlıkça % 20 bor oksit içeren, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı 0.25 olan çözelti hazırlanmış, atomizer dönme hızı 1 kg/cm^2 , çözelti besleme debisi 3 L/saat ’ te sabit tutulmuş, üç farklı hava giriş sıcaklığı için kurutma havası debisi değiştirilerek elde edilen her üründe Na_2O ve B_2O_3 analizleri yapılarak ürünün bileşimi hesaplanmış, bu sonuçlar Çizelge 3.8’ de verilmiştir.

Kurutma hava debisi, orifizmetre ve manometreden oluşan bir düzenele ölçülmüştür. Orifizden geçen gazın kütleli debisini bulmak için kullanılan denklem aşağıda verilmiştir.

$$W = KYA_o \sqrt{2(p_1 - p_2) \rho} \quad (3.10)$$

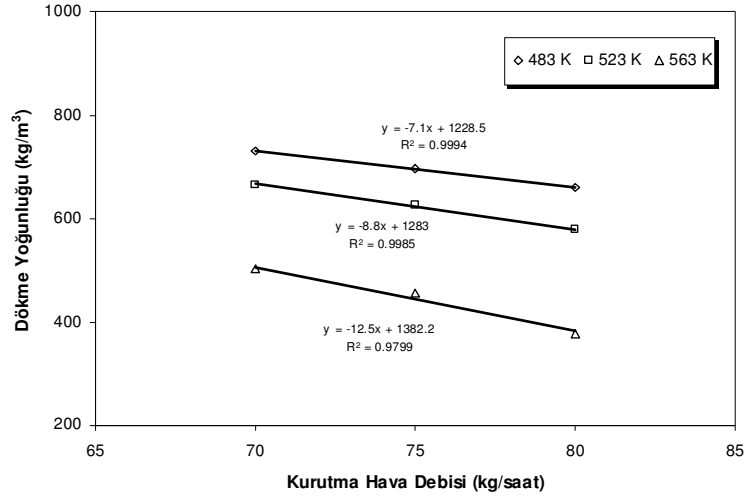
$$K = \sqrt{C / (1 - \beta^4)} \quad (3.11)$$

Eşitlik 3.10 ve 3.11’ de, W ; kütleli boşaltma debisi (kg/s); Y ; boyutsuz genleşme çarpanını (0.95); A_o ; orifiz geçiş alanını (m^2); p_1 ve p_2 orifizin giriş ve çıkışındaki statik basınçları (N/m^2), ρ ; orifizden geçen havanın yoğunluğunu (kg/m^3), C ; boşaltma katsayısını, β ; orifiz çapının boru çapına oranını göstermektedir.

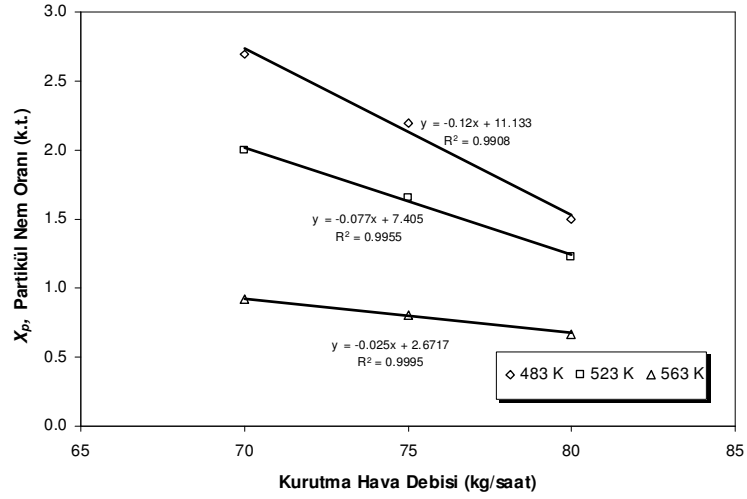
Hava debisini değiştirerek yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlere ayrıca nem tayini, imaj analizör ile partikül çapı analizi ve dökme yoğunluğu tayini yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 3.28 – 3.30’da sunulmuştur.

Çizelge 3.8 : Kurutma hava debisinin ürünün kimyasal özelliklerine etkisi

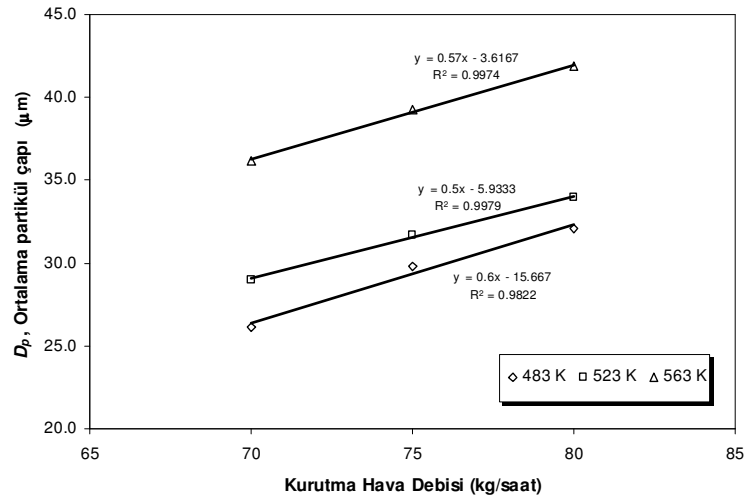
T_{HG} (K)	T_{HC} (K)	F_H (kg/saat)	% B_2O_3	% Na_2O	% H_2O	Hesaplanan Kimyasal Formülü
483	388	70	66.20	14.50	19.30	Na_2O 4.07 B_2O_3 4.58 H_2O
	391	75	66.80	14.80	18.40	Na_2O 4.02 B_2O_3 4.28 H_2O
	394	80	67.21	14.80	17.99	Na_2O 4.04 B_2O_3 4.19 H_2O
523	397	70	66.84	14.80	18.36	Na_2O 4.02 B_2O_3 4.27 H_2O
	399	75	66.88	14.91	18.22	Na_2O 4.00 B_2O_3 4.21 H_2O
	403	80	67.51	15.11	17.38	Na_2O 3.98 B_2O_3 3.97 H_2O
563	412	70	69.26	15.40	15.34	Na_2O 4.01 B_2O_3 3.43 H_2O
	415	75	69.52	15.40	14.80	Na_2O 4.02 B_2O_3 3.37 H_2O
	419	80	69.87	15.29	14.84	Na_2O 4.07 B_2O_3 3.34 H_2O



Şekil 3.28 : Kurutma hava debisinin dökme yoğunluğuna etkisi



Şekil 3.29 : Kurutma hava debisinin nem oranına etkisi



Şekil 3.30 : Kurutma hava debisinin ortalama partikül çapına etkisi

Püskürtmeli kurutma operasyonunda anahtar faktör atomizerde oluşan damlacık ile kurutma havası arasındaki ilişkidir. Paralel akışlı sistemlerde temas atomizere yakın noktalarda gerçekleşmektedir. Kurutma hava debisi, hem damlacık yüzeyine olan ısı transferi etkinliği açısından hem de buharlaşan nemin damlacık yüzeyinden uzaklaşmasını ve böylece kurumanın devam etmesini sağlamak açısından kurutma işleminde önemli bir parametredir. Ayrıca, damlacıkların kurutucu içerisinde kalma sürelerini kontrol eden en önemli parametre olduğu için, fiziksel özellikleri bakımından en kaliteli ürünün optimum üretim hızı ile elde edilmesini sağlamak üzere tespit edilmesi gereken bir tasarım bileşenidir.

Kurutma hava debisinin değiştirilmesi ile elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimlerinin verildiği Çizelge 3.8 incelendiğinde, ürün bileşimi olarak Na:B mol oranı 1:4 ile tüm şartlarda yaklaşık olarak yakalanmış görülmektedir. Üç farklı hava giriş sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerde, diğer kurutma şartları sabitken kurutma hava debisinin artırılması ile buharlaşan nem miktarının arttığı yapıdaki hidrat oranının azalmasından anlaşılmaktadır. Hava sıcaklığının 483 K olduğu denemede, 70 kg/saat debide %19.30 olan hidrat oranı aynı sıcaklıkta debinin 80 kg/saat' e çıkartılması ile % 17.99'a düşmüştür. Diğer kurutma sıcaklıklarında da benzer değişimler görülmektedir. Hava sıcaklığının 523 K olduğu denemede, hava debisindeki 10 kg/saat' lik artış hidrat oranını %18.36 dan 17.38' e, 563 K' de ise %15.34' den % 14.84' e düşürmektedir. Çalışılan kurutma şartlarında, teorik $\text{DSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a en yakın kimyasal bileşim 523 K kurutma sıcaklığı ve 80 kg/saat debide elde edilmiştir.

Yüksek hava debisi, damlacıkların kurutucuda kalma sürelerini azaltırken aynı zamanda damlacıklardan buharlaşan nemin yüzeyden uzaklaşma hızını artırmakta, ayrıca kurutucuyu terk eden hava çıkış sıcaklığının da artmasına yol açmaktadır. Hava çıkış sıcaklığının yüksek olması siklondan alınan toz partiküllerin daha kuru olmasına neden olmaktadır (Şekil 3.29). Şekil 3.30' da görüldüğü gibi, daha hızlı kuruyan partiküllerin ortalama çaplarının arttığı ve bu artışın sonuç ürünün dökme yoğunluğunda düşmeye neden olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 3.28).

Ayrıca, hava debisindeki 10 kg/saat' lik artış, dökme yoğunluğunun 540 kg/m^3 dan 670 kg/m^3 e, partikül çapının $26 \mu\text{m}$ den $32 \mu\text{m}$ ye, nem oranının ise %1.5 dan % 2.6' ya yükselmesini sağlamaktadır. Bu değerler göz önüne alındığında, kurutma hava debisi, diğer işletme parametrelerine kıyasla, partiküllerin fiziksel özelliklerine ve morfolojisine daha az etki ettiği anlaşılmaktadır.

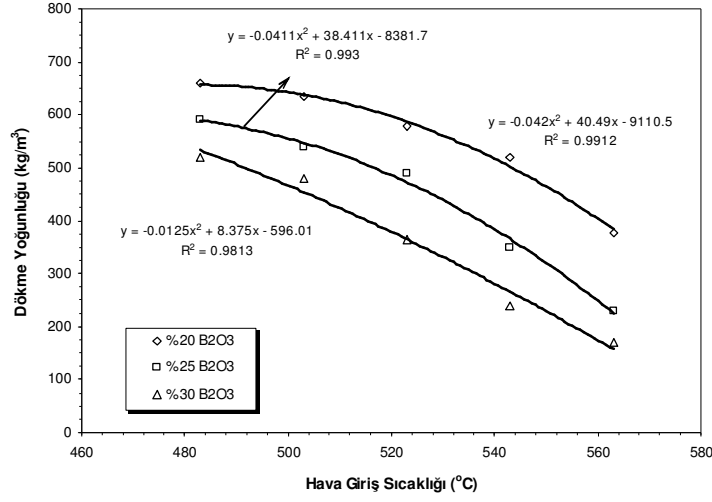
3.3.5.5 Katı içeriğinin etkisi

Katı içeriğinin etkilerinin incelemek için, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı 0.25 olan ve ağırlıkça %20, %25 ve % 30 B_2O_3 içeren çözeltiler hazırlanmış, atomizer dönme hızı 1 kg/cm^2 , çözelti besleme debisi 3 L/saat, kurutma hava debisi 80 kg/saat' de sabit tutulmuştur. Üç farklı kurutma havası sıcaklığında elde edilen toz ürünlerde Na_2O ve B_2O_3 analizleri yapılarak ürünün bileşimi hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 3.9' da gösterilmiştir.

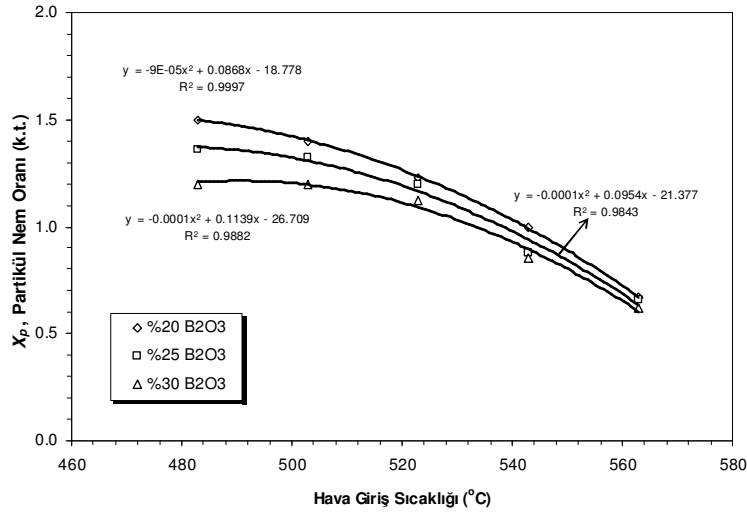
Çizelge 3.9 : Katı içeriğinin ürünün kimyasal özelliklerine etkisi

Çözeltide % B_2O_3	T_{HG} (K)	% B_2O_3	% Na_2O	% H_2O	Kimyasal Formülü (Hesaplanan)	% Katı Oranı (Hesaplanan)
20	483	67.21	14.80	17.99	Na_2O 4.04 B_2O_3 4.19 H_2O	30.07
	523	67.51	15.11	17.38	Na_2O 3.98 B_2O_3 3.97 H_2O	29.48
	563	69.87	15.29	14.84	Na_2O 4.07 B_2O_3 3.34 H_2O	29.12
25	483	69.33	15.33	15.34	Na_2O 4.03 B_2O_3 3.45 H_2O	36.33
	523	69.96	15.48	14.56	Na_2O 4.02 B_2O_3 3.24 H_2O	35.90
	563	71.18	15.89	12.93	Na_2O 3.99 B_2O_3 2.80 H_2O	35.03
30	483	70.14	15.58	14.28	Na_2O 4.01 B_2O_3 3.16 H_2O	42.88
	523	71.28	15.88	12.84	Na_2O 4.00 B_2O_3 2.79 H_2O	42.09
	563	72.03	15.90	12.07	Na_2O 4.03 B_2O_3 2.61 H_2O	41.97

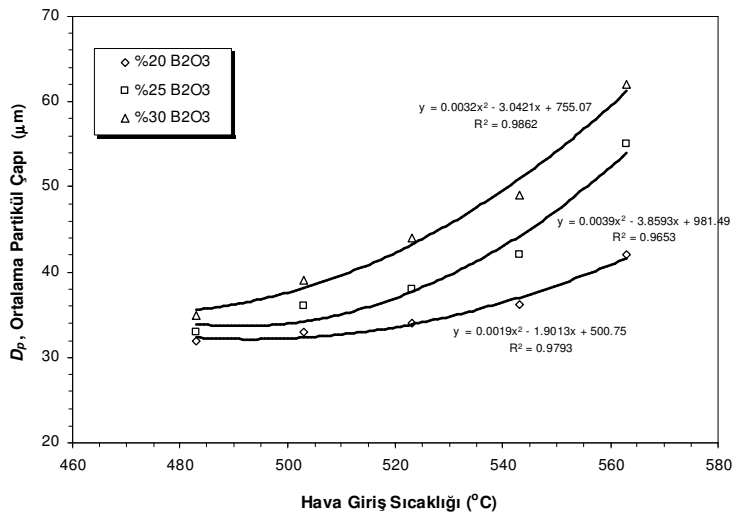
Damlacık içinde çözünmüş katı miktarının, kimyasal yapıya etkilerinin incelendiği deneylerde elde edilen toz numunelerde gerçekleştirilen sodyum oksit ve bor oksit tayinleri sonucunda disodyum oktaborat yapısının yaklaşık olarak yakalandığı, önceki deneylerde olduğu gibi kurutma havası sıcaklığına bağlı olarak hidrat oranının değiştiği görülmektedir. Elde edilen üründe hidrat miktarının kurutma şartlarıyla değişim göstermesinden dolayı, besleme çözeltisinde sabit bir katı oranından bahsetmek mümkün değildir. Bu nedenle, deneylerde çözeltinin içerdiği bor oksit miktarı sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmanın bu bölümünde, elde edilen toz partikülün kimyasal bileşiminden yola çıkarak ve Eşitlik 3.9 kullanılarak, çözeltideki katı oranı hesaplanmış ve Çizelge 3.9' da gösterilmiştir. %20 B_2O_3 içeren çözeltinin yaklaşık %30 katı madde içerdiği, %25 ve %30 B_2O_3 içeren çözeltiler için ise bu oranın sırasıyla %36 ve %42 civarında olduğu anlaşılmaktadır. Teorik $\text{DSOB.4H}_2\text{O}$ yapısına en uygun ürünün %20 B_2O_3 (%29.48 katı madde) içeren damlacıkların, 523 K' de kurutulması ile elde edildiği ayrıca çizelgeden görülmektedir. Katı içeriğinin, elde edilen ürünlerin dökme yoğunluğu, ortalama partikül çapı ve nem içeriğine etkileri sırasıyla Şekil 3.31, 3.32 ve 3.33' de verilmiştir.



Şekil 3.31 : Katı içeriğinin dökme yoğunluğuna etkisi



Şekil 3.32 : Katı içeriğinin nem oranına etkisi



Şekil 3.33 : Katı içeriğinin ortalama partikül çapına etkisi

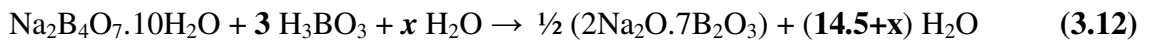
İçinde çözülmüş katı madde miktarı daha yüksek olan damlacıkların kurutulmasında, damlacıktan suyun buharlaşması daha kısa zamanda gerçekleştirilmektedir. Bu durum nemin yüzeyden uzaklaştırılarak kurumanın devam etmesi aşamasında elde edilen partiküllerin daha kuru olmasına neden olmaktadır (Şekil 3.32). Kabuk oluşumundan sonra sıcaklığın etkisi ile genleşen partiküllerde ortalama çapın arttığı (Şekil 3.33) ve bu nedenle daha düşük dökme yoğunluğuna (Şekil 3.31) sahip ürün elde edildiği gözlemlenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda, çözeltideki katı içeriğinin artması elde edilen katı ürünün daha az nemli olmasını sağlamakta ancak ticari açıdan önemli bir parametre olan dökme yoğunluğunu düşürmektedir. Ayrıca, elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimindeki ‘oktaborat’ yapısı katı oranının artışından etkilenmese de bağlı hidrat yapısı $DSOB.4H_2O$ uzaklaşmaktadır. Bu nedenle çözeltideki B_2O_3 oranının %20 oranında tutulması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

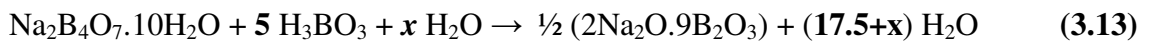
3.3.5.6 Çözelti kompozisyonun etkisi

3.3.5.1 – 3.3.5.5 bölümlerinde yapılan parametrik analizler DSOB’ ın kimyasal yapısına uygun olarak $Na_2O:B_2O_3$ oranı 0.25 temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde, besleme çözeltisinin içerdiği sodyum – bor oranı değiştirilerek çözelti kompozisyonunun elde edilen ürün özelliklerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Buna göre, Çizelge 3.3’ de verilen reaktant miktarları baz alınarak $Na_2O:B_2O_3$ oranı 0.20, 0.22 ve 0.29 olacak şekilde hazırlanan çözelti kurutucuya beslenmiştir. Belirtilen çözelti kompozisyonlarını oluşturmak için geçerli olan çözünme eşitlikleri aşağıda sunulmuştur.

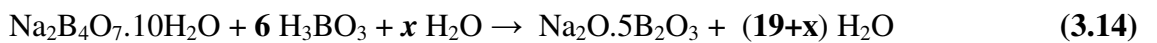
$$\underline{Na_2O:B_2O_3 = 0.29} :$$



$$\underline{Na_2O:B_2O_3 = 0.22} :$$



$$\underline{Na_2O:B_2O_3 = 0.20} :$$



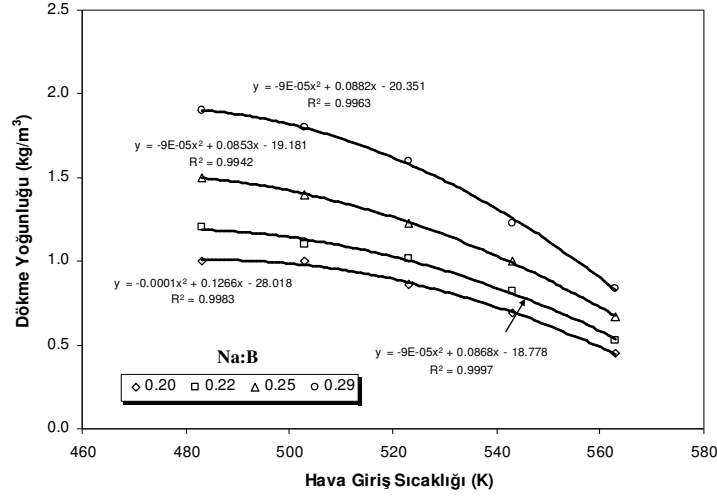
Üretimi planlanan bu üç yeni sodyum poliborat için DSOB deneylerinde en önemli parametreler olduğu gözlemlenen hava giriş sıcaklığının ve besleme debisinin katı ürün üzerine etkileri incelenmiştir.

Kurutma Hava Giriş Sıcaklığının Etkisi

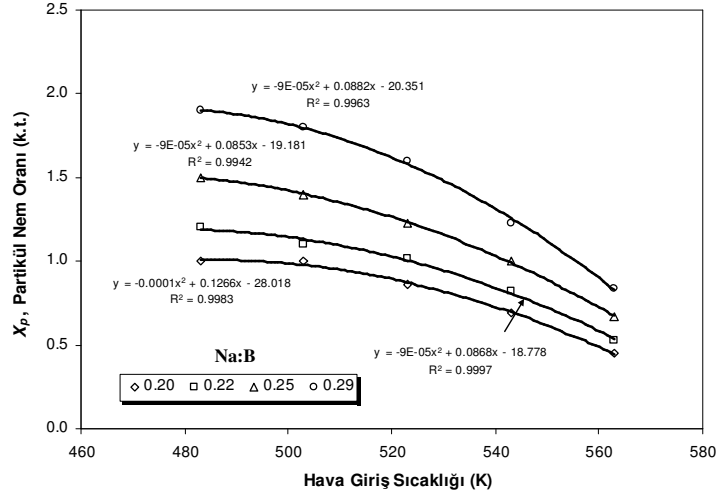
Kurutma havası giriş sıcaklığının toz ürün üzerine etkilerini incelemek için, 1/3, 1/5 ve 1/6 mol oranında boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) – borik asit (H_3BO_3) karışımları reaktöre eklenerek, %20 B_2O_3 olacak şekilde doygun çözeltiler hazırlanmıştır. Çözelti besleme debisi 3 L/saat, atomizer hava basıncı 1 kg/cm^2 de sabit tutulmuş, hava giriş sıcaklığı 483 – 563 K arasında 20 K lik artırımlarla değiştirilerek elde edilen her üründe sodyum ve bor tayinleri yapılmıştır. Kimyasal analizler sonucunda hesaplanan kimyasal formüller Çizelge 3.10'da, dökme yoğunluğu ve nem içerikleri, sırasıyla Şekil 3.34 ve 3.35' de verilmiştir.

Çizelge 3.10 : Kurutma hava sıcaklığının ürünün kimyasal özelliklerine etkisi

Na:B	T_{HG} (K)	% B_2O_3	% Na_2O	% H_2O	Hesaplanan Kimyasal Formülü
0.20	483	72.26	12.9	14.84	Na_2O 4.99 B_2O_3 3.96 H_2O
	503	72.82	12.9	14.28	Na_2O 5.03 B_2O_3 3.82 H_2O
	523	73.12	13.0	13.88	Na_2O 5.01 B_2O_3 3.68 H_2O
	543	73.80	13.1	13.10	Na_2O 5.02 B_2O_3 3.44 H_2O
	563	73.97	13.1	12.93	Na_2O 5.03 B_2O_3 3.40 H_2O
0.22	483	69.62	13.8	16.58	Na_2O 4.49 B_2O_3 4.14 H_2O
	503	69.82	13.8	16.38	Na_2O 4.51 B_2O_3 4.09 H_2O
	523	70.41	13.9	15.69	Na_2O 4.51 B_2O_3 3.89 H_2O
	543	70.93	14.0	15.07	Na_2O 4.51 B_2O_3 3.71 H_2O
	563	71.57	14.1	14.33	Na_2O 4.52 B_2O_3 3.50 H_2O
0.25	483	67.21	14.80	17.99	Na_2O 4.04 B_2O_3 4.19 H_2O
	503	67.36	14.83	17.81	Na_2O 4.04 B_2O_3 4.14 H_2O
	523	67.51	15.11	17.38	Na_2O 3.98 B_2O_3 3.97 H_2O
	543	68.02	15.27	16.71	Na_2O 3.97 B_2O_3 3.77 H_2O
	563	69.87	15.29	14.84	Na_2O 4.07 B_2O_3 3.34 H_2O
0.29	483	63.16	16.1	20.74	Na_2O 3.49 B_2O_3 4.44 H_2O
	503	63.81	16.2	19.99	Na_2O 3.51 B_2O_3 4.25 H_2O
	523	64.46	16.4	19.14	Na_2O 3.50 B_2O_3 4.02 H_2O
	543	64.52	16.5	18.98	Na_2O 3.48 B_2O_3 3.96 H_2O
	563	65.26	16.6	18.14	Na_2O 3.50 B_2O_3 3.76 H_2O



Şekil 3.34 : Hava giriş sıcaklığının dökme yoğunluğuna etkisi



Şekil 3.35 : Hava giriş sıcaklığının nem oranına etkisi

Kurutma havası giriş sıcaklığının etkilerinin incelendiği deneylerde elde edilen ürünlerin kimyasal analizleri, katı partiküllerin Eşitlik 3.9 – 3.11’ de görülen stokiometrik oranlara uygun hidrate poliboratlar yapısında olduğunu göstermiştir. Çizelge 3.10 incelendiğinde, Na:B mol oranı 0.29 olarak hazırlanan besleme çözeltisinin kurutulması ile $2Na_2O \cdot 0.7B_2O_3$ yapısında katı ürün elde edildiği, kurutma sıcaklığının 483 K den 563 K e yükseltilmesi ile yapısındaki bağlı su oranının ağırlıkça %20.74 den %18.14’ e düştüğü görülmektedir. Na:B oranı 0.22 olarak hazırlanan besleme çözeltisinin kurutulması ile kimyasal yapısı $2Na_2O \cdot 0.9B_2O_3$ olan sodyum 2:9 borat elde edildiği, kurutma havası sıcaklığına bağlı olarak yapısında %16.33 – 14.38 aralığında hidrat bulunduğu görülmektedir. Ayrıca çizelgeden, çalışılan aralıkta kristal yapıya sahip tek borat olan ve Na:B oranı 0.20 olan doygun

çözeltinin soğutularak kristallendirilmesi ile elde edilen sodyum pentaborat dekahidratın ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), aynı doymuş çözeltinin püskürtmeli kurutucuya beslenmesiyle 10 molekül kristal suyu içeren yapısından daha susuz elde edilebileceği görülmektedir. Bilindiği gibi, boratların değeri içerdikleri B_2O_3 ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Na:B mol oranı 0.20 – 0.29 aralığında kurutma havasının etkilerinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneysel çalışmada, en yüksek B_2O_3 içeren yapı mol oranı 0.20 için 563 K de %73.97 olarak bulunmuştur.

Bir önceki bölümde DSOB.4H₂O üretiminde gözlemlenen sonuçlara paralel olarak, hava giriş sıcaklığının artması ile ürünlerin dökme yoğunluğunun düşmesine yol açmaktadır. Borik asit girdi miktarının artırılması ile ürünlerin gerçek yoğunluğun artmasından dolayı, Şekil 3.34’ e bakıldığında, aynı şartlarda kurutulan üç farklı çözeltiden elde edilen katı ürünlerde, Na:B mol oranı 0.29 dan 0.20 ye gidildikçe dökme yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Şekil 3.35’ den, düşük nem oranlarının beklendiği gibi yüksek kurutma sıcaklıklarında elde edildiği gözlemlenmektedir.

Çözelti Besleme Debisinin Etkisi

Bu bölümde, çözelti besleme debisinin 0.29 – 0.20 aralığında değişen Na:B oranıyla hazırlanan çözeltilerden elde edilen sodyum poliboratlara üzerine etkileri incelenmiştir. Katı ürünlerin kimyasal analizi yapılarak sodyum borat bileşimleri hesaplanmış ve Çizelge 3.11’ de toplu olarak sunulmuştur.

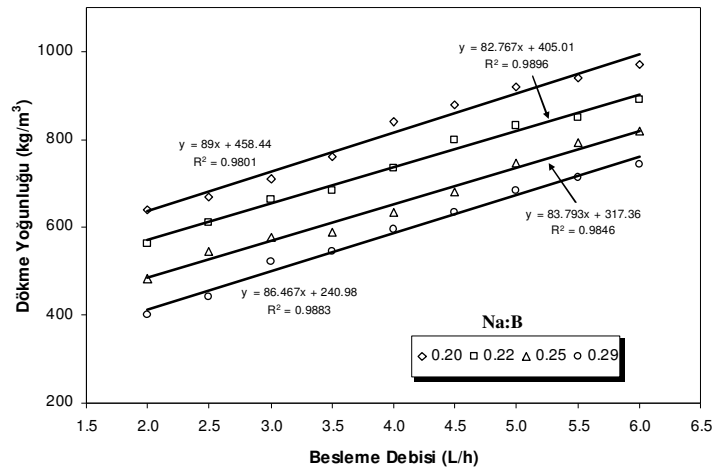
Çizelge 3.11 : Çözelti besleme debisinin ürünün kimyasal özelliklerine etkisi

Na:B	F_B (L.saat ⁻¹)	% B_2O_3	% Na_2O	% H_2O	Hesaplanan Kimyasal Formülü
0.20	2	73.89	13.1	13.01	Na_2O 5.02 B_2O_3 3.42 H_2O
	3	73.12	13.0	13.88	Na_2O 5.01 B_2O_3 3.68 H_2O
	4	72.28	12.9	14.82	Na_2O 4.99 B_2O_3 3.96 H_2O
	5	71.77	12.8	15.43	Na_2O 4.99 B_2O_3 4.15 H_2O
	6	70.98	12.6	16.42	Na_2O 5.02 B_2O_3 4.49 H_2O
0.22	2	71.89	14.2	13.91	Na_2O 4.51 B_2O_3 3.37 H_2O
	3	70.41	13.9	15.69	Na_2O 4.51 B_2O_3 3.89 H_2O
	4	70.15	13.8	16.05	Na_2O 4.53 B_2O_3 4.01 H_2O
	5	69.67	13.7	16.63	Na_2O 4.53 B_2O_3 4.18 H_2O
	6	69.15	13.7	17.15	Na_2O 4.49 B_2O_3 4.31 H_2O

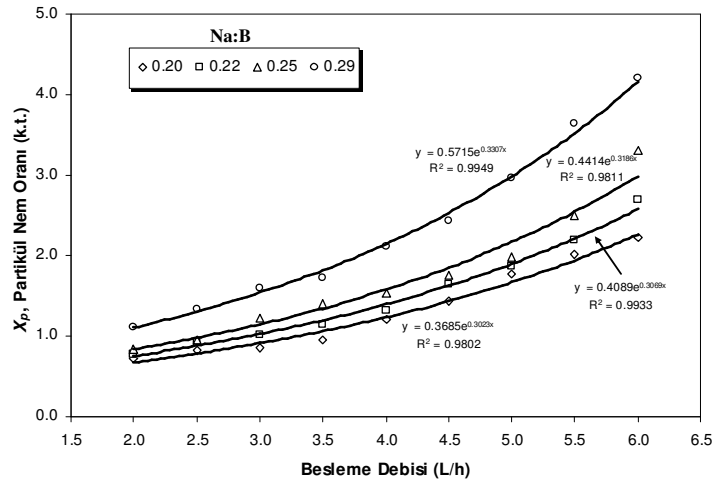
Çizelge 3.11 (devam)

0.25	2	69.56	15.30	15.14	Na ₂ O 4.05 B ₂ O ₃ 3.41 H ₂ O
	3	67.51	15.10	17.38	Na ₂ O 3.98 B ₂ O ₃ 3.97 H ₂ O
	4	67.44	15.00	17.56	Na ₂ O 4.00 B ₂ O ₃ 4.03 H ₂ O
	5	66.92	14.80	18.28	Na ₂ O 4.03 B ₂ O ₃ 4.25 H ₂ O
	6	66.02	14.70	19.28	Na ₂ O 4.00 B ₂ O ₃ 4.52 H ₂ O
0.29	2	65.21	16.5	18.29	Na ₂ O 3.52 B ₂ O ₃ 3.82 H ₂ O
	3	64.46	16.4	19.14	Na ₂ O 3.50 B ₂ O ₃ 4.02 H ₂ O
	4	63.88	16.3	19.82	Na ₂ O 3.49 B ₂ O ₃ 4.19 H ₂ O
	5	63.32	16.1	20.58	Na ₂ O 3.50 B ₂ O ₃ 4.40 H ₂ O
	6	62.56	15.9	21.54	Na ₂ O 3.50 B ₂ O ₃ 4.67 H ₂ O

Çözelti besleme debisinin, elde edilen sodyum poliboratlardan dökme yoğunluğu ve nem oranlarına etkisi, sırasıyla Şekil 3.36 ve 3.37 de verilmiştir.



Şekil 3.36 : Besleme debisinin dökme yoğunluğuna etkisi



Şekil 3.37 : Besleme debisinin nem oranına etkisi

Çizelge 3.11 incelendiğinde, çözeltideki stokiometrik oranlara uygun hidrate poliboratların üretildiği, çalışılan 3 farklı kurutma havası sıcaklığında da tüm poliborat yapıları için en düşük besleme debisinde (2 L/saat) en susuz yapının elde edildiği görülmektedir.

Çözelti besleme debisinin artması ile atomizerden kurutma odasına daha büyük damlacıklar püskürtülmektedir. Daha büyük damlacıkların kurutulması partikül yüzeyinden suyun daha yavaş buharlaşması, düşük besleme debilerine kıyasla küresel partiküllerin içindeki boşluğun daha az, ortalama cidar kalınlığının daha yüksek olmasına yol açmakta, bu nedenle yüksek besleme debisinde elde edilen ürünler, partikül içi boşlukların az olması nedeniyle daha küçük çaplı, daha yüksek dökme yoğunluğuna sahip ancak daha nemli olmaktadır. DSOB çözeltisinin kurutulmasında gözlemlenen etkilere paralel olarak besleme debisinin artırılması ile dökme yoğunluğu lineer olarak artarken (Şekil 3.36), aynı artış ürün neminde eksponansiyel bir davranış göstermektedir (Şekil 3.37). Borik asit girdi miktarı ile artan gerçek yoğunluğa paralel olarak Na:B oranı 0.29 dan 0.20 ye azaldıkça katı ürünlerin dökme yoğunlukları artmaktadır.

3.3.6 Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu

Püskürtme ile kurutulan ürünler, katılaşmanın çok çabuk gerçekleşmesinden dolayı genellikle amorf yapıya sahip olmaktadır. Üretilen hidrate sodyum poliboratların XRD desenleri incelenerek tüm ürünlerin amorf yapıda olduğu saptanmıştır.

Elde edilen toz poliboratların gübre ve ahşap koruyucu madde olarak kullanımında pH' sınırın nötre yakın olması gerekmektedir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan disodyum oktaborat çözeltilerinin pH değerleri Çizelge 3.12' de verilmiştir.

Çizelge 3.12 : Disodyum oktaborat çözeltilerinin pH değerleri

Konsantrasyon g Na ₂ B ₈ O ₁₃ .4H ₂ O/100 g çözelti	1	2	5	10	15
pH (298 K)	8.5	8.4	8.0	7.6	7.3

Çözelti kompozisyonun değiştirilmesi ile elde edilen dört farklı sodyum boratın doymuş çözeltileri hazırlanarak bor oksit konsantrasyonu cinsinden sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi Çizelge 3.13' de gösterilmiştir. Elde edilen sodyum boratların B₂O₃ konsantrasyonu cinsinden sudaki çözünürlüklerinin

sıcaklıkla birlikte arttığı ve başlangıç hammaddeleri olan borik asit ve boraks dekahidratın çözünürlüklerinden oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.

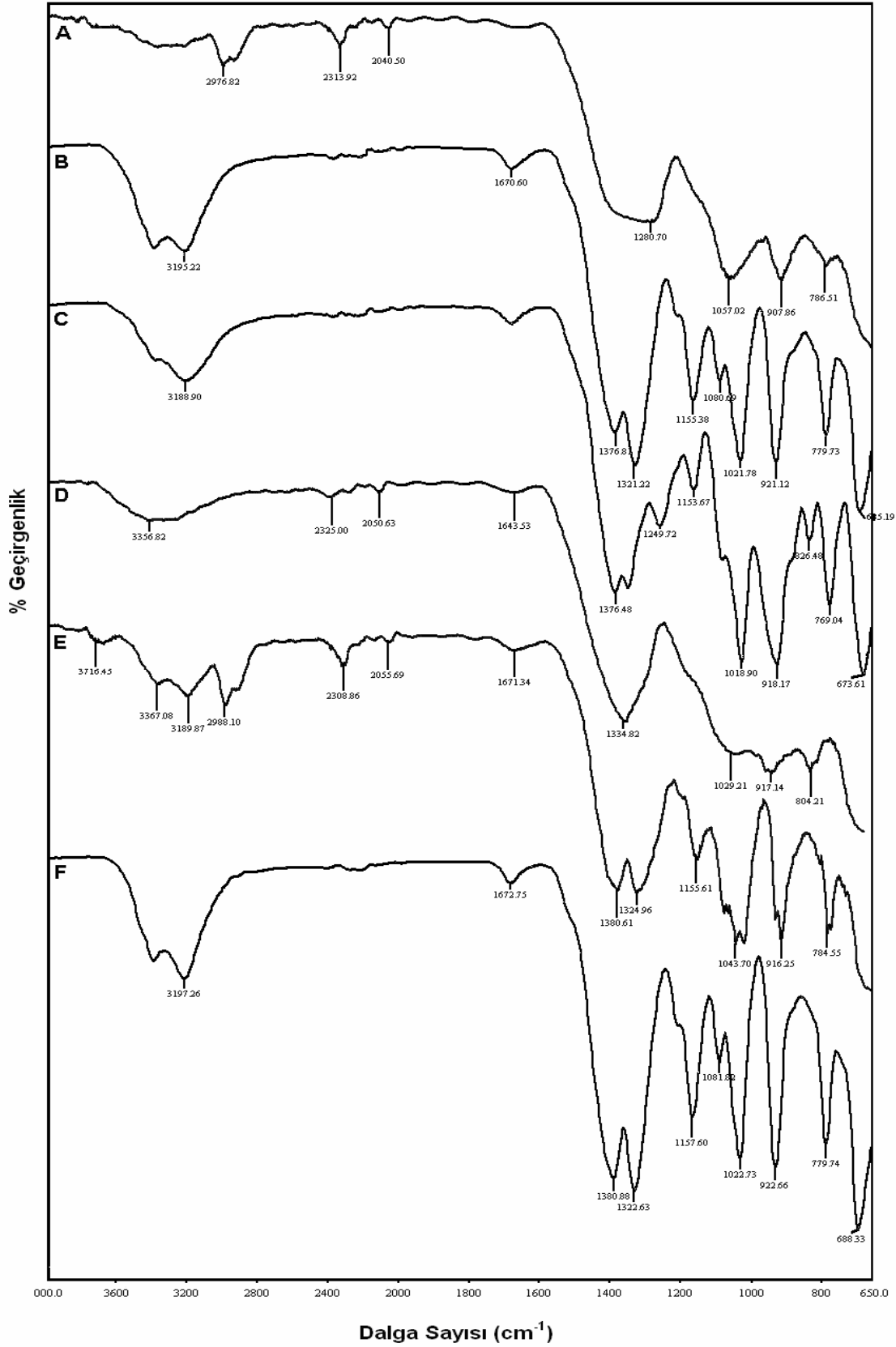
Çizelge 3.13 : Üretilen sodyum poliboratların çözünürlüklerinin reaktantlar ile karşılaştırılması (gB₂O₃/100g doymuş çözelti)

Sıcaklık (K)	Reaktantlar		Ürünler			
	Boraks* (Na ₂ B ₄ O ₇)	Borikasit* (H ₃ BO ₃)	2Na ₂ O.7B ₂ O ₃	Na ₂ O.4B ₂ O ₃	2Na ₂ O.9B ₂ O ₃	Na ₂ O.5B ₂ O ₃
278	1.00	1.77	1.90	2.21	3.80	4.52
283	1.22	1.98	2.11	3.30	4.13	5.04
293	1.81	2.58	3.69	6.78	8.59	7.21
303	2.66	3.57	6.15	13.61	12.81	12.06
313	4.15	4.60	11.87	18.12	16.21	14.45
323	6.61	5.76	13.79	21.42	19.04	17.86
333	11.45	7.30	14.88	23.21	24.23	22.50

***Blasdale ve Slansky (1939)**

Bu ürünlerde Na:B oranı 0.20 olan Na₂O.5B₂O₃ den 0.29 olan 2Na₂O.7B₂O₃’ e gidildikçe borik asit girdi miktarı azalmaktadır. Dolayısıyla üretim için girdi maliyetinin borik asit kullanım miktarının azalmasıyla düşeceği açıktır. Ancak çözünürlük açısından bakıldığında, özellikle ürünlerin gerek gübre olarak gerekse ahşap emprenye prosesinde düşük sıcaklıklarda (293 – 313 K) kullanılacağı düşünülürse, Çizelge 3.13’ den görüleceği üzere başlangıç borik asit miktarı fazla olan Na₂O.4B₂O₃ , 2Na₂O.9B₂O₃ ve Na₂O.5B₂O₃ ürünlerinin bu sıcaklıklarda daha yüksek çözünürlük değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu özellikler dikkate alınarak istenen kimyasal ve fiziksel özelliklerde ürünlerin üretimi mümkündür.

Elde edilen toz sodyum boratların FTIR spektrumları Şekil 3.38’ de verilmiştir. Çok güçlü bir bant grubu olan karakteristik B – O gerilme titreşim pikleri 1200 – 1500 cm⁻¹ aralığında, B₂O₃’e ait B – O eğilme titreşimleri de 600 – 800 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir. 3222 – 3422 cm⁻¹ de görülen bantlar O – H gerilme, 1638 - 1671’ de görülen bant ise hidrat yapıya ait H–O–H bağlarını göstermektedir. Belirlenen diğer bantlar literatürde verilen değerlerle uyushmaktadır (Zhihong ve diğ., 2003, Mary ve diğ., 2008). Şekil 3.38’de, püskürtmeli kurutucuda üretilen DSOB’ ile ticari ürün (*solubor*) ve Na:B = 0.2 mol oranında üretilen amorf 1:5 borat ile kristal 1:5 borata (sodyum pentaborat dekahidrat) ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, 650 – 4000 cm⁻¹ aralığında spektrumda yer alan piklerin örtüştüğü, elde edilen ürünlerin ticari olarak piyasada bulunan ürünler ile aynı fonksiyonel gruplara sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.38 : Elde edilen poliborat numunelerinin FT-IR analiz sonuçları

(**A:** sodyum 2:7 borat, **B:** DSOB, **C:** ticari DSOB (*solubor*), **D:** sodyum 2:9 borat, **E:** sodyum 1:5 borat, **F:** kristal 1:5 borat ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$))

3.4 Bölüm Sonuçları ve Değerlendirme

Düşük sıcaklıklarda B_2O_3 konsantrasyonu cinsinden yüksek çözünürlüğe sahip olan sodyum poliboratların püskürtmeli kurutucuda üretimi incelenmiştir. Çözelti besleme debisi, kompozisyonu ve katı içeriği, kurutma havası giriş debisi ve sıcaklığı, atomizer dönme hızı parametrelerinin elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimine, dökme yoğunluğuna, tane boyutuna olan etkileri gözlemlenmiştir.

Kurutucuda üretilen sodyum poliboratların kimyasal yapısı ve morfolojik özelliklerinin, damlacıkların kuruma hızına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır. Yüksek kuruma hızlarında, kimyasal yapıdaki bağlı su oranının azaldığı, içlerinde hava boşluğu içeren, düşük dökme yoğunluğuna sahip ve daha kuru partiküllerin elde edildiği gözlemlenmiştir. Atomizer hızı, kurutma havası sıcaklığı, kurutma havası debisi ve katı içeriğinin artması ile artan kuruma hızı, besleme debisi ile ters orantılı değişmektedir. Kuruma hızının işletme parametreleri ile kontrol edilmesiyle istenen fiziksel özelliklere ve kimyasal bileşime sahip ürünlerin elde edilebileceği görülmüştür. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü kurutma parametreleri çalışma aralığında, disodyum oktaborat tetrahidrat yapısına en yakın ürünlerin elde edildiği kurutma şartları ve ürünlere ait özellikler Çizelge 3.14’ de verilmiştir.

Çizelge 3.14 : Teorik $DSOB.4H_2O$ yapısı elde edilen ürünlerin kurutma şartları ve ürün özellikleri

Hava Giriş Sıcaklığı K	Çözelti Debisi L/saat	Hava Debisi kg/saat	Atomizer Basıncı kg/cm^2	Hesaplanan Kimyasal Yapı	Nem Oranı kg/kg	Partikül Çapı μm	Dökme Yoğunluğu kg/m^3
483	2	80	1	Na_2O 3.99 B_2O_3 4.07 H_2O	0.97	34.6	620
523	3	80	0.5	Na_2O 4.03 B_2O_3 4.07 H_2O	1.54	33.4	625
523	3	80	1	Na_2O 3.98 B_2O_3 3.97 H_2O	1.23	33.9	582
523	4	80	1	Na_2O 4.00 B_2O_3 4.03 H_2O	1.54	30.4	634
543	3	70	1	Na_2O 3.96 B_2O_3 4.05 H_2O	1.35	36.2	552

Ticari olarak satılan disodyum oktaborat tetrahidratın dökme yoğunluğunun 320 – 480 kg/m^3 aralığında olduğu bilinmektedir. Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin analizleri sonucu, toz partiküllerin paketlenmesi, depolanması ve taşınmasında önemli bir parametre olan dökme yoğunluğunun, ticari DSOB dökme yoğunluğundan daha yüksek olduğu Çizelge 3.14’ den görülmektedir. Çok ince toz şeklinde ve amorf yapıda elde edilen bu ürünlerde kekleşme ve topaklaşma problemi

görülmemektedir. Teorik yapıda elde edilen toz ürünlerin kurutma şartlarına bağlı olarak ortalama çaplarının 30 – 36 µm aralında olduğu gözlemlenmektedir. Partikül boyut dağılımına ait grafikler **Ek B'** de verilmiştir.

Ayrıca, yapılan deneyler düşük sıcaklık koşullarında (293 – 313 K) kullanılan bu ürünlerin sudaki çözünürlük değerlerinin oldukça yüksek ve pH değerinin nötre yakın olması nedeniyle gübre, alev önleyici ve ahşap koruyucu madde olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Deneysel sonuçlardan elde edilen veriler üzerinde yapılan istatistiksel çalışma sonucu, toz ürün özelliklerini kurutucu işletme parametreleri ile ilişkilendiren eşitlikler türetilmiştir. Buna göre, ürün dökme yoğunluğu, nem oranı ve partikül çapı gibi fiziksel özellikler ile hava çıkış sıcaklığını; kurutma havası giriş sıcaklığı T_{HG} (K), hava besleme debisi F_H (kg/saat) ve çözeltisi besleme debisi F_B (L/saat) parametrelerine bağlayan matematiksel eşitlikler aşağıdaki gibidir:

- dökme yoğunluğu (kg/m³)

$$= -0.021T_{HG}^2 + 19.91T_{HG} + 1.69F_H^2 - 259.12F_H + 91.56F_B + 5692.48$$

$$(R^2=0.9346)$$
- hava çıkış sıcaklığı (K)

$$= -9.57 \cdot 10^{-5}T_{HG}^2 + 0.47T_{HG} - 0.025F_H^2 + 4.28F_H + 0.298F_B^2 - 9.03F_B + 27.79$$

$$(R^2=0.9567)$$
- partikül nem oranı (kg/kg k.t.)

$$= 3.187 \cdot 10^{-5}T_{HG}^2 - 0.051T_{HG} - 0.081F_H - 0.1385 \exp(0.5234F_B) + 24.992$$

$$(R^2=0.8966)$$
- partikül çapı (µm)

$$= 1.2987 \cdot 10^{-3}T_{HG}^2 - 1.2463T_{HG} - 0.2151F_H - 0.9848F_B^2 - 10.2930F_B + 367.7266$$

$$(R^2=0.8902)$$

Yukarıda verilen matematiksel eşitlikler, deneysel olarak çalışılan aralıkta geçerlidir. Püskürtmeli kurutucularda akışın karmaşık olması ve üretilen ürün özelliklerinin kuruma hızından önemli bir biçimde etkilenmesi nedeniyle ölçek büyütmek ve yeni geometride ürün özelliklerini tahmin edebilmek, ancak uygun bir kuruma modeli seçilerek kurutucudaki gaz ve damlacık akış yörüngelerinin, damlacıkların kurutucuda kalma sürelerinin, sıcaklık ve nem dağılım profillerinin belirlenmesi ve dolayısı ile damlacıkların kuruma hızlarının hesaplanması ile mümkün olmaktadır.

4. BOR ENDÜSTRİSİ ATIKLARINDAN B₂O₃ GERİ KAZANIMI ve DSOB ÜRETİM PROSESİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Giriş

Bor mineralleri çok çeşitli ve yaygın kullanım alanları ile endüstrinin vazgeçilmez hammaddelelerinden biridir. Türkiye sahip olduğu bor mineralleri rezervlerinin büyüklüğü, minerallerinin dünya pazarlarında aranılan nitelikleri ve çeşitliliği açısından önemli bir konumda olup, toplam dünya rezervlerinin yaklaşık %63'üne sahiptir (DPT, 2003). Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip ülkemizde büyük ölçekte yapılan üretimden kaynaklanan atıkların ve bunların neden olduğu çevresel sorunları en aza indirmek için üretim proseslerini geliştirmenin yanı sıra mevcut atıkların değerlendirilmesi için de çalışmalar yapılmalıdır.

Bor minerallerinin işlenmesi sırasında, yüksek oranda bor oksit içeren atıklar önemli ekonomik kayıplara neden olduğu gibi ciddi çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Yüksek çözünürlüklü sodyum poliboratların üretiminin incelendiği Bölüm 3' te bahsedildiği gibi başlangıç maddeleri olarak borik asit ve disodyum tetraborat (boraks) kullanılmaktadır. Üretim prosesinde rafine reaktantlar yerine bor endüstrisi atıklarından geri kazanılan maddelerin kullanımı hem ekonomik hem de çevresel faktörler açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu bölümde, bor endüstrisi atıklarından bor oksitin yüksek verimle geri kazanımı için katı sıvı ekstraksiyon parametrelerinin incelenmesi ve DSOB üretim prosesinde rafine boraks yerine atıktan geri kazanılan bor oksitin kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

4.2 Endüstriyel Üretim Yöntemleri ve Bor Endüstrisi Atıkları

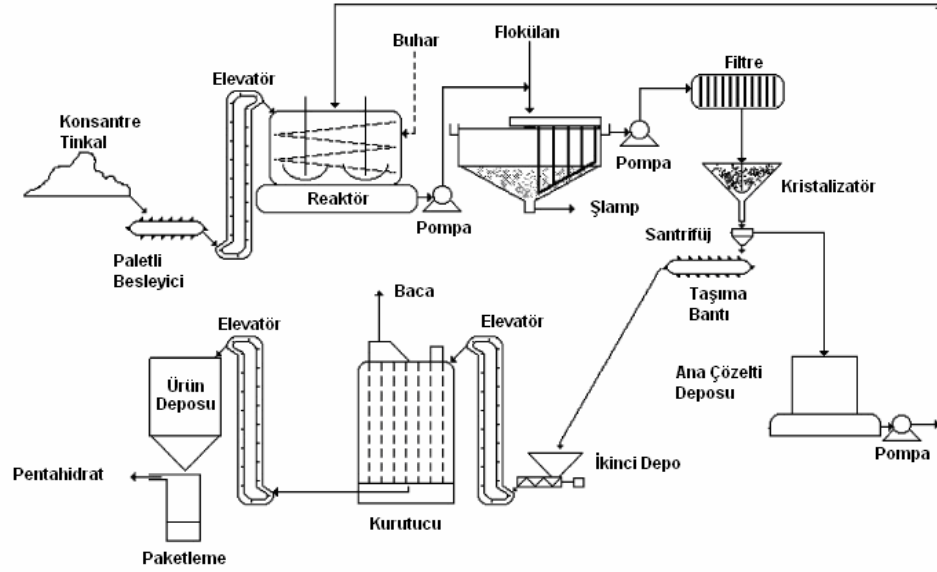
DSOB üretimi için başlangıç maddelerinden biri olan borik asit, ülkemizde kolemanitten (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) üretilmektedir. Kolemanitin 358 K' de sülfürik asitle reaksiyonu sonucu borik asit ve jips oluşmakta, iki aşamalı filtrasyon aşamasından sonra ana çözelti toplama tanklarına, jips çamuru (şlomp) ise atık toplama sahasına

gönderilmektedir. Jipsten ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ayrılan ana çözelti 313 K' e soğutularak borik asit üretilmektedir.

Diğer başlangıç maddesi olan boraks ise tinkal cevherinin suda çözünmesi ile elde edilmektedir. Doğada renksiz ve saydam olarak bulunan tinkalin ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sertliği 2 – 2.5 Mohs, özgül ağırlığı 1.7 g/cm^3 , B_2O_3 içeriği %36.6'dır. Tinkal, su ile bağ oluşturma ve ayrışma yatkınlığı sayesinde, 5 molekül suyunu kolaylıkla kaybederek ince taneli, beyaz görümlü endüstride sıkça kullanılan bir türevi olan tinkalkonite ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kolaylıkla dönüşebilmektedir. Suda çözünebilir olan tinkalin çözünürlüğü sıcaklıkla artmaktadır. Tinkal, kil ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur, ülkemizde Eskişehir Kırka yataklarından üretilmektedir (Helvacı, 2004). Tinkal mineralinden yola çıkarak, hidrate ve susuz boraks üretim yöntemleri aşağıda anlatılmıştır.

Tinkal cevheri topraktan çıkarıldıktan sonra, içerdiği killerden arındırılarak konsantre edilmekte, elde edilen bu konsatreden rafine bor ürünleri denilen boraks dekahidrat, boraks pentahidrat ve susuz boraks üretilmektedir. Tinkal cevherinin ham boraks halinde olması ve boraks ana çözeltisinin sadece kil minerallerinin çöktürülerek ayrılması ile elde ediliyor olması, kolemanitten üretime kıyasla, boraks üretiminin maliyetini büyük ölçüde düşürmüştür. Bu nedenle 1971 yılından itibaren Bandırma tesislerde boraks üretimi için başlangıç maddesi olarak Tinkal minerali kullanılmaya başlanmıştır (DPT, 1995).

Tinkalden başlatılan boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) üretimi kesikli şartlarda yapılmaktadır. Yaklaşık 10 mm tane boyutundaki konsantre tinkal, paletli besleyici ve elevatörle reaktöre yüklenmektedir (Şekil 4.1). Su buharıyla endirekt ısıtılan çift karıştırıcılı reaktörde 368 – 373 K de çözünme sağlanır. Çözeltide kolloidal halde olan kili çöktürmek için çözeltiye, düşük miktarda iyonik olmayan bir flokülün çözeltisi eklenir. Çöken killi kısım (şlomp) reaktörün altından alınır ve kısmen berrak olan çözelti, filtre-presten geçirilerek kristalizöre verilir. Burada 313 K' e kadar soğutularak kristallendirilir. Santrifüjde kristallerden ayrılan ana çözelti su buharı ile ısıtılan depolara gönderilmektedir. Santrifüjden alınan ve yaklaşık % 5 oranında nem içeren boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kristalleri kurutuculara verilerek dekahidrat yapısının korunması için 60°C' yi aşmayan sıcaklıklarda kurutularak depolanır.



Şekil 4.1 : Tinkalden boraks üretimi proses diyagramı (Boncukçuoğlu ve diğ., 2003)

Boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) üretimi ise, doymuş boraks çözeltisinin 333 – 338 K' üstü sıcaklıklarda kontrollü kristallendirilmesi ile gerçekleştirilmektedir.

Susuz boraksın (B_2O_3 % 69,2) üretimi ise tinkal konsantresinden elde edilen ham boraks pentahidratın ve rafine boraks dekahidratın elek altı ve üstü kısımlarının kalsinasyonu ve daha sonra da fırında eritilmesi ile yapılmaktadır.

Eskişehir Kırka' daki tinkal cevheri dünyanın en büyük boraks yatağını oluşturmaktadır. B_2O_3 içeriği % 26 – 27 arasında değişen ve açık ocak işletmeciliği ile ocaktan çıkarılan cevher, konsantratör tesisinde yıkama ve dağıtma yöntemiyle zenginleştirilerek tenörü % 32 – 34 B_2O_3 seviyesine çıkartılmaktadır. Cevherde tinkal mineralinin yanında suda çözünmeyen safsızlıklar da bulunmaktadır. Bu safsızlıkların dolomit ve montmorillonit tipi kilden oluştuğu literatürden bilinmektedir (Bulutçu ve diğ., 1988, Sabah ve Yeşilkaya, 2000). Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne bağlı Bor Türevleri Tesisinde tinkal konsantresi ve boraks pentahidrat üretimi yapılırken önemli miktarda (400.000 ton/yıl) atık açığa çıkmaktadır. Yaklaşık olarak %12 – 14 B_2O_3 içeren bu atığın 250.000 ton'u konsantratör tesisinden, 150.000 ton'u ise bor türevleri tesisinden atılmaktadır. Bu şekilde oluşan ve atık göletlerinde biriktirilen katı atığın 4 milyon tona ulaştığı bildirilmektedir (Yamık ve diğ., 1995). Türkiye'de üretilen ham ve rafine bor bileşikleri kurulu kapasiteleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : Türkiye’ de üretilen ham ve rafine bor bileşikleri kurulu kapasiteleri
(Eti Maden İşletmeleri, 2006)

İŞLETMELER	KURULU KAPASİTELER (ton/yıl)		
	ÜRÜNLER	KONSANTRE BOR	RAFİNE BOR
Kırka Bor İşletme Müdürlüğü	Tinkal konsantresi	800,000	
	Boraks pentahidrat		480,000
Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü	Boraks dekahidrat + pentahidrat		55,000
	Borik asit		85,000
	Bor oksit		1,000
	Sodyum perborat		20,000
Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü	Konsantre kolemanit + üleksit	650,000	
	Öğütülmüş kolemanit		190,000
Emet Bor İşletme Müdürlüğü	Konsantre kolemanit	900,000	
	Borik asit		100,000
Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü	Konsantre kolemanit	100,000	
Toplam		2,450,000	931,000

Yapılan çalışmalar, 1 ton boraks üretiminde açığa çıkan tinkal atığının 500 kg olduğu ve en az %5.20 B₂O₃ içerdiğini göstermektedir (Boncukçuoğlu ve diğ., 2002).

Bor endüstrisi atıklarının değişik sektörlerde hammadde veya katkı maddesi olarak kullanımına yönelik çalışmalardan elde edilen olumlu sonuçlar, bu atıklarının mümkün olduğunca etkili şekilde geri kazanılması gereğini ortaya koymaktadır. Bor atıklarının çeşitli sektörlerde hammadde veya katkı maddesi olarak kullanımına yönelik çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Genç ve diğ. (1998), yaptıkları deneysel çalışmada bor atıklarının genleşme katsayılarının yüksek olmasından dolayı fayans sırında direk olarak kullanılamayacağını, ancak genleşme katsayısını düşürecek şekilde reçete düzenlenmesi durumunda fayans ürünlerinde sır maddesi olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Başlıca hammaddeleri kil, kaolin, kalsit veya dolomit olan çini yapımında bor içerikli kil atıklarının kullanımı mümkündür. Bu amaçla Bentli ve Çakı (2001), tinkal konsantresi ve boraks pentahidrat üretimi yapılırken önemli miktarda açığa çıkan killi malzemenin; plastik özellik taşıyan kil olması ve pişme renginin beyaza yakınlığı nedenlerinden ötürü çini hamurunda değerlendirilebileceğini göstermişlerdir.

Son yıllarda bor endüstrisi atıklarının değerlendirilmesine yönelik çalışmaların yapıldığı diğer bir alan da çimento sektörüdür. Birçok araştırmacı, çimentoda katkı

maddesi olarak uçucu kül, taban külü, kolemanit konsantratör atığı, tinkal konsantratör atığı ile bunların ikili veya üçlü karışımlarını kullanarak farklı türde atık malzemelerin çimento üretiminde değerlendirilebilirliğini incelemişlerdir (Erdoğan ve diğ., 1992,1998; Kula ve diğ., 2002; Targan ve diğ., 2002). Tinkalden boraks üretimi esnasında açığa çıkan ve tromel elek atığı (TEA) olarak nitelendirilen borlu atık malzeme, Boncukçuoğlu ve diğ. (2002a) tarafından çimento üretiminde kullanılmış ve atık katkılı (TEA) çimentolardan elde edilen betonların geleneksel çimentolardan elde edilen betonlara oranla daha iyi mekanik özellik sergilemekte olduğu görülmüştür. Çimento bünyesine bor ilavesinin klinker birim maliyetinde azalma sağladığı ve çimento priz süresini kısalttığı sonucuna ulaşmışlardır.

Bor, sulu çözeltilerde borik asit ve polianyonlar şeklinde bulunmaktadır. Atıktaki bor içeriğine bağlı olarak, buharlaştırma – kristalizasyon, solvent ekstraksiyonu, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal çöktürme ve iyon değiştiriciler kullanılabilir (Parks ve Edwards, 2005). Kimyasal çöktürme, çözeltide askıda kalan katı maddenin, daha sonra filtre edilebilecek veya santrifüjlenebilecek şekilde bir katı çökelek halinde çözeltiden ayrılmasını sağlamaya yarayan bir yöntemdir. Çöktürme işlemi, çözeltideki askıda kalmış küçük partikülleri toplayıp daha büyük yığınlara dönüştüren koagülantlar yardımıyla gerçekleştirilir. Atıklardan bor'un solvent ekstraksiyonla geri kazanımı için organik çözücü olarak dioller ve monooller kullanılmaktadır (Miyazaki ve Bansho, 1986). Termal yöntemlerle bor giderilmesi yöntemlerin temelde atık suların kısmen buharlaştırılması ve daha sonra aşırı kristali verilip, soğutularak borik asitin kristalizasyonuna dayanmaktadır. Bor madenleri ve tesisinden kaynaklanan yüksek bor oksit konsantrasyonu içeren atıklar için araştırmacılar genellikle katı - sıvı ekstraksiyon ile bor'un geri kazanımını takiben buharlaştırma-kristalizasyon yöntemini uygulamışlardır. Bu yöntem kullanılarak yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Yamık ve diğ. (1995), Kırka boraks konsantratörü atıklarına soda liçi uygulayarak sıcaklık, çözücü miktarı, katı – sıvı oranı ve çözme süresi parametrelerinin geri kazanım verimine etkilerini incelemişlerdir. Uygulanan yöntemde temel yaklaşım, atığın soda çözeltilisi ile, çözünürlüğü borakstan daha yüksek olan sodyum metaborata çevrilerek çözeltiliye alınmasıdır. Yapılan çalışmada yaklaşık %90 verim elde edilmiştir.

Boncukçuoğlu ve diğ. (1997), katı kısmı %17.60, sıvı kısmı %7.14 B_2O_3 içeren katı – sıvı karışım halindeki reaktör atıklarının CO_2 ve SO_2 ile doyurulmuş su ile çözünmesi sürecinde sıcaklık, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresinin etkilerini incelemişlerdir. Boncukçuoğlu ve diğ. (1998), %5.20 B_2O_3 tenörlü reaktör atıklarını SO_2 ile doyurulmuş suyla çözünmesi üzerine yaptıkları deneylerde sıcaklık, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresinin etkilerini incelemiş ve ortalama %90' lık B_2O_3 geri kazanım verimine ulaşmışlardır. Ayrıca numunedeki kalsiyum oksitin SO_2 ile gerçekleştirdiği tepkime sonucu $Ca(HSO_3)_2$ ve $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$ e dönüştüğü ve bunların kağıt sektöründe kullanılabileceği sonucuna varmışlardır. Benzer bir çalışmada Boncukçuoğlu ve diğ. (2002b), SO_2 ile doyurulmuş suyun çözücü olarak kullanımı ile tek kademe ve 4 kademeli ekstraksiyon çalışmaları yapmış, %90 verim elde etmişlerdir.

Demirbaş ve diğ. (2000), borik asit üretim tesisi atıklarını distile su, CO_2 ve SO_2 ile ekstrakte ederek borik asidi geri kazanmaya çalışmışlar ve atıkların içerdiği B_2O_3 'ün %90'dan fazlasının geri kazanılabileceğinin belirtmişlerdir. Çalışmada, sıcaklık artışının SO_2 ve CO_2 'nin sudaki çözünürlüklerini azalttığı ancak ekstraksiyon verimini arttırdığı saptanmıştır.

Özdemir ve Kıpçak (2003), Etibank Kırka Boraks Tesisi katı atıklarından katı – sıvı ekstraksiyon ile boraksın geri kazanılması çalışmalarında, çözücü olarak saf su ve % 1'lik sülfürik asit çözeltisi kullanarak katı/sıvı oranı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin etkisini incelemiş; 1/120 g/mL katı/sıvı oranı, 60 dakika reaksiyon süresi ve 348 K reaksiyon sıcaklığı şartlarında ekstraksiyon veriminin yaklaşık %90 seviyelerine ulaştığını bildirmişlerdir.

4.3 Deneysel Çalışma

Çalışmanın bu bölümünde, rafine reaktantlar yerine bor endüstrisi atıklarından yola çıkarak elde edilen bor oksitin, uygun besleme çözeltisi bileşimine getirilerek püskürtmeli kurutucuya beslenmesi ve 3. Bölümde elde edilen optimum kurutma şartlarında DSOB üretilmesi amaçlanmıştır.

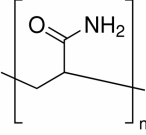
Dört aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda öncelikle endüstri katı atıklarının distile su ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş, katı – sıvı oranı ve çözme sıcaklığı parametrelerinin bor oksit geri kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir. İkinci aşamada

değişik bazik çözücüler (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_3PO_4) ve borik asit (H_3BO_3) ile ekstraksiyon çalışmaları tekrar edilmiş çözücü konsantrasyonunun geri kazanım verimine ve safsızlıklar üzerine etkileri incelenmiştir. Üçüncü aşamada dört kademeli ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Dördüncü ve son bölümde, atıklardan geri kazanılan ve Na:B oranı 0.25 olarak ayarlanmış çözeltilerin püskürtmeli kurutucuya beslenmesiyle elde edilen toz ürünlerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.1 Kullanılan kimyasallar

Tinkal atıklarından bor oksit geri kazanımında çözücü olarak kullanılan kimyasal maddeler ve bunların özellikleri sırasıyla Çizelge 4.2’de verilmiştir.

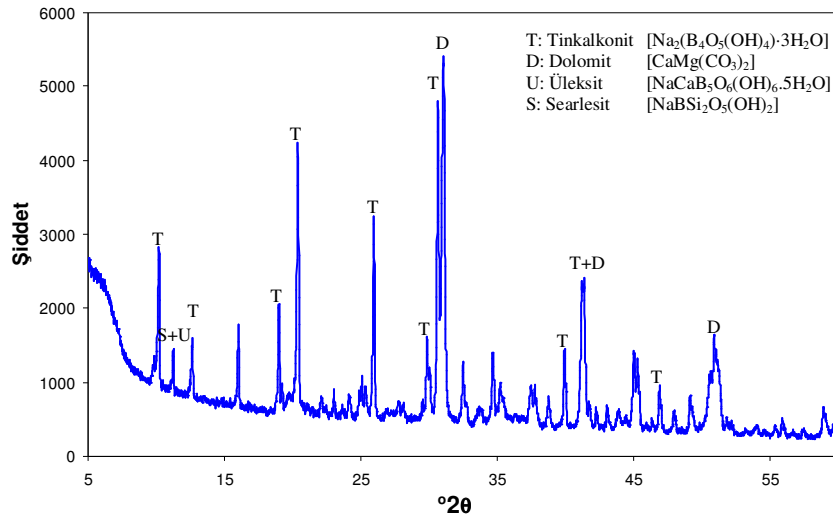
Çizelge 4.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal	Bileşimi	Özellikleri	Markası
Borik asit	H_3BO_3	Safılık $\approx$ %99.9	Eti Maden İşletmeleri
Diamonyum hidrojen fosfat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Safılık $\geq$ %99	Merck
Sodyum fosfat dodekahidrat	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Safılık $\geq$ %98	Pancreac
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Safılık $\geq$ %99.9	Merck
Poliakrilamid		İyonik olmayan flokulan N95	SNF
Su	H_2O	Deiyonize edilmiş distile su	-

4.3.2 Tinkal atığının karakterizasyonu ve hazırlanması

Boraks şlampsı olarak da bilinen tinkal atıkları (TA), katı – sıvı karışımı halinde Etibank Bandırma Bor Türevleri tesisinden temin edilmiştir. Boraks şlampsının katı kısmı, sıvı kısmından filtrasyon işlemi ile ayrıldıktan sonra etüvde 318 K’ de kurutulmuş, -250 μm tane boyutuna öğütülmüş ve ASTM standartlı elekler kullanılarak sınıflandırılmıştır.

Deneylerde kullanılan TA numunesinin x-ışınları kırınım deseni Şekil 4.2’de, gösterilmiştir.



Şekil 4.2 : Deneylerde Kullanılan Boraks Şlomp Numunesinin XRD Deseni

Numunenin XRD deseni incelendiğinde (Şekil 4.2), yapıda suda çözünebilir tinkalkonitin $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ yanı sıra dolomit $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, searlesit $[\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]$ ve üleksit $[\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ görülmektedir. Atık numunesinin kimyasal bileşimi Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Boraks şlomp numunesinin kimyasal bileşimi

İçerik	% (ağırlıkça)
B_2O_3	16.13
Na_2O	8.05
MgO	13.01
SiO_2	11.32
CaO	16.85
Fe_2O_3	1.49
Al_2O_3	1.30
K_2O	1.01
Kızdırma kaybı	30.84

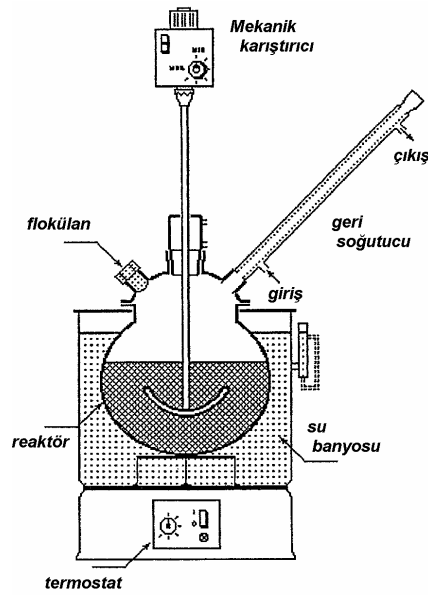
4.3.3 Flokülün çözeltisinin hazırlanması

Endüstriyel amaçla kullanılan flokülünler suda çözünebilir özellikte organik polimerlerdir. Deneylerde *SNF* firması tarafından üretilen ve ticari ismi *N95* olan toz halindeki iyonik olmayan yapıda poliakrilamid (PAM) kullanılmıştır. Sentetik orijinli olan bu maddenin molekül ağırlığı $(3-4)10^6$ g/mol aralığındadır. Mümkün olduğunca seyreltik flokülün çözeltilerinin beslenmesi hem ekonomik hem de flokülün etkinliği bakımından iyi sonuç vermektedir. Poliakrilamidin seyreltik çözeltilerinin uzun süreli stabil olmadığı bilindiğinden öncelikle derişik stok çözelti

hazırlanmıştır. Saf suya ağırlıkça % 0.2 olacak şekilde toz numune eklenerek oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ile yaklaşık 4 saat karıştırılarak çözünme gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan seyreltik flokülün çözeltisi deneye başlamadan hemen önce, stok çözeltisinin % 0.05' e seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

4.3.4 Deneysel yöntem

Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan cam reaktör 250 ml hacminde olup geri soğutucu ve mekanik karıştırıcı içermektedir. Deney düzeneği Şekil 4.3' de gösterilmiştir. Reaktördeki çözelti sıcaklığı su banyosu yardımıyla sabit tutulmuştur. Reaktöre eklenen 100 mL ekstraksiyon çözücüsü istenen çalışma sıcaklığına ulaştığında sisteme belirlenen katı – sıvı miktarına uygun miktarda katı numune eklenmiş ve 400 devir/dakika sabit karıştırma hızında çözündürme gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3 : Ekstraksiyon deney düzeneği

Çözünme işlemi sürerken belirli zaman aralıklarında numune alınarak B_2O_3 , NaO ve safsızlıkların analizi yapılmıştır. Çözünmenin tamamlanmasını takiben, % 0.05' lik iyonik olmayan flokülün çözeltisi reaktöre yavaşça eklenmiş ve mekanik karıştırıcı minimum devire ayarlanarak flokların etkin bir biçimde oluşması için çözelti yaklaşık 1 dakika daha karıştırılmış ve flokların çökmesi için yaklaşık 10 dakika beklenmiştir. Kıl minerallerinin çökmesi tamamlandıktan sonra dekante edilen berrak çözelti Gooch krozesinden geçirilmiştir. İnert katı faz XRD analizi için kurutularak stoklanmış, sıvı faza geçen bor oksit konsantrasyonu ise standart titrasyon yöntemi ile

tain edilmiştir. Analiz sonucu bulunan bor oksit miktarı, katı atıktaki başlangıç bor oksit miktarına oranlanarak ekstraksiyon verimleri bulunmuştur (Eşitlik 4.1). Çözeltiye geçen safsızlıklar atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

$$x_{B_2O_3} = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

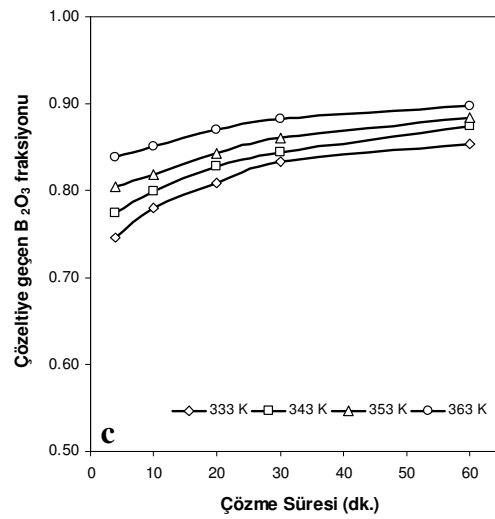
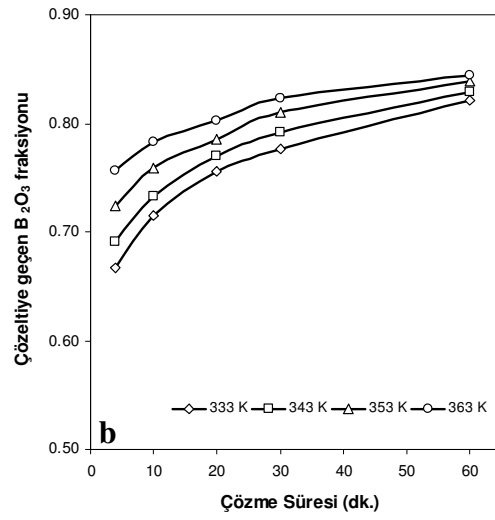
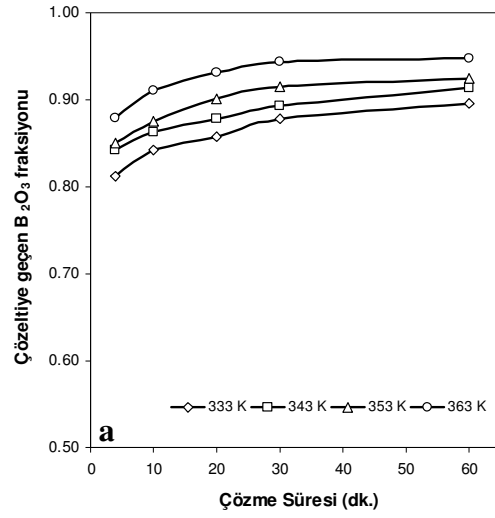
Burada $x_{B_2O_3}$: %'de ekstraksiyon verimini; C_0 katı atıktaki B_2O_3 miktarını; C ise çözünen B_2O_3 miktarını göstermektedir.

Tek kademeli ekstraksiyon denemelerinde çözücü olarak saf su, Na_2CO_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, Na_3PO_4 ve H_3BO_3 kullanılmıştır. Saf su ile yapılan denemelerde, çözme sıcaklığı ve katı – sıvı oranı parametrelerinin bor oksit ekstraksiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Bazik çözeltiler ile yapılan denemelerde ise saf suya eklenen karbonat ve fosfat iyon konsantrasyonlarının ekstraksiyona etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Tek kademeli deneylerde bor geri kazanımına etkileri incelenen diğer çözücü de borik asit çözeltisidir. Daha sonra gerçekleştirilen dört kademeli denemelerde ise ilk kademede çözücü olarak Na_2CO_3 çözeltisi kullanılmış, takip eden kademelerde ise her kademede elde edilen ekstrat faz bir sonraki kademeye çözücü olarak beslenmiştir.

4.3.5 Deneysel sonuçlar

4.3.5.1 Tinkal atıklarının saf su ile ekstraksiyonu

Su ile yapılan tek kademe ekstraksiyon denemelerinde, çözme sıcaklığı 333 ile 363 K arasında, katı – sıvı oranı ise 50 – 200 g/L arasında değiştirilmiştir. Yapılan ön denemelerde 200 g/L üzerindeki katı – sıvı oranlarında oldukça hacimli floklar oluşmuş ve çözeltinin dekantasyonunda zorluklar yaşanmıştır. Bu nedenle katı – sıvı oranı için çalışmalarda üst sınır 200 g/L olarak alınmıştır. Çözünme sırasında 10 dk. aralıklarla çözeltiden 2 mL numune alınmış ve B_2O_3 tayini yapılmıştır. Çözeltiye geçen B_2O_3 miktarının sabit kaldığı gözlemlendiğinde çözme işlemine son verilmiş ve Bölüm 4.3.4' de anlatılan yöntemle elde edilen berrak çözeltide bor oksit analizleri yapılmış ve ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır. Değişen çözme sıcaklıkları için sıvı faza geçen bor oksit miktarları ve ekstraksiyon verimleri Şekil 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.4 : Değişik katı-sıvı oranlarında çözme sıcaklığının B_2O_3 ekstraksiyon verimine etkisi (**a:** K/S = 50 g/L, **b:** K/S = 100 g/L, **c:** K/S = 200 g/L)

Şekil 4.4 incelendiğinde, her üç katı sıvı oranında da sıcaklık arttıkça sıvı faza geçen B_2O_3 miktarının arttığı görülmektedir. Boraksın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla arttığı bilinmekte olup bu beklenen bir sonuçtur. Bir saatlik çözme süresi sonunda 363 K’ de 50g/L katı sıvı oranı için ekstrakte edilen numunelerden çözeltiliye geçen B_2O_3 yüzdesinin %94.5 ile maksimum olduğu görülmektedir. Aynı şartlarda katı/sıvı oranı 200 g/L için ise çözeltiliye geçen B_2O_3 oranı %84.4’ e düşmektedir. Bu durum, düşük katı-sıvı oranlarında birim hacim başına düşen katı miktarının azalması sonucu katıdaki çözünen maddenin daha fazla çözücü ile daha etkin temas etmesi şeklinde açıklanabilir. Bor atıklarının ekstraksiyonu üzerine çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da katı – sıvı oranının geri kazanım verimine etkisi için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Özdemir ve Kıpçak (2005), boraks şampının distile su ile ekstraksiyonu çalışmalarında, 348 K’ de 60 dakikalık çözme süresinde, katı sıvı oranının 1 g/120 mL den 10 g/120 mL’ ye artması ile çözeltiliye geçen B_2O_3 oranının % 93.25’ den % 68.50’ e düştüğünü tespit etmişlerdir. Çizelge 4.4, ekstraksiyon çözeltilerinin kimyasal analizlerini tüm parametreler için toplu olarak göstermektedir.

Çizelge 4.4 : Ekstraksiyon çözeltilerinin kimyasal bileşimi

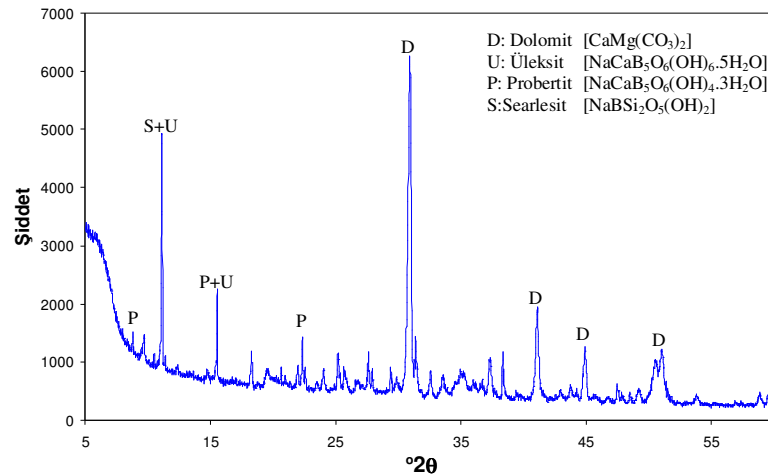
Sıcaklık (K)	Katı/Sıvı (g/L)	B_2O_3 (g/L)	Na_2O (g/L)	CaO (g/L)	K_2O (g/L)	MgO (g/L)
333	50	7.21	3.50	0.046	0.019	0.012
	100	13.75	6.58	0.043	0.031	0.010
	200	26.44	13.31	0.023	0.040	0.008
343	50	7.36	3.49	0.056	0.017	0.011
	100	14.08	6.80	0.046	0.027	0.008
	200	26.70	13.34	0.029	0.039	0.008
353	50	7.44	3.48	0.069	0.014	0.010
	100	14.23	6.87	0.056	0.023	0.007
	200	26.97	13.45	0.037	0.039	0.007
363	50	7.63	3.70	0.072	0.013	0.008
	100	14.46	6.96	0.059	0.020	0.006
	200	27.20	13.55	0.040	0.038	0.007

• Fe_2O_3 . ve Al_2O_3 konsantrasyonu <0.01 ppm

Çözeltilerin kimyasal analizlerinin yer aldığı Çizelge 4.4’ den, katı – sıvı oranının artması ile çözeltiliye geçen potasyum iyonu konsantrasyonunun arttığı, magnezyum iyonu konsantrasyonunun ise sıcaklık ve katı sıvı oranından etkilenmediği tespit edilmiştir. Sıvı faza geçen sodyum oksit miktarları boraksın kimyasal yapısına uymaktadır. Sonuçlar incelendiğinde en önemli safsızlığın, çözme sıcaklığının 363 K

ve katı sıvı oranının 50 g/L olduğu deney şartlarında maksimum 72 ppm ile kalsiyum iyonu olduğu görülmektedir. Çizelge 4.4' den görüldüğü gibi, atık numunesinde yüksek miktarlarda kalsiyum vardır ve bunun Şekil 4.2' deki XRD deseninde gözlemlenen dolomit pikleriyle desteklenmektedir. Literatürde, dolomitin borakslı çözeltilerde çözünerek ortama kalsiyum ve magnezyum iyonları verdiği ve bunların konsantrasyonlarının boraks konsantrasyonuna ve çözünme süresine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir (Yavaşoğlu, 1993).

Tinkal atıklarının saf su ile ekstraksiyonu sonrasında filtrasyonla ayrılan inert katının XRD deseni Şekil 4.5' de görülmektedir. Şekil 4.2 ile mukayese edildiğinde tinkalkonit yapısı inert katı fazda yer almazken, başlangıçta atık yapısında yer alan ve sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olduğu için katı fazda kalması beklenen dolomit ve üleksit piklerinin varlığını sürdürdüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.2' de görülmeyen probertit $[\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ yapısının da ekstraksiyon sonrasında inert katıda oluştuğu tespit edilmiştir. Kimyasal bileşim olarak üleksit yapısı ile benzerlik gösteren probertitin katı fazda görülmesi, çözeltideki sodyum ve özellikle bor bileşenini bağlayarak katı faza taşıyan kalsiyumun, ekstraksiyon verimini olumsuz etkileyen en önemli safsızlıklardan biri olduğunu göstermektedir. Öte yandan probertit oluşumu çözeltideki bor bileşenini azaltırken aynı zamanda kalsiyum iyonunun da azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.5 : Ekstraktörden atılan inert katının XRD deseni (353 K, K/S = 200 g/L)

Atık yapısındaki üleksit ve dolomitten kaynaklanan kalsiyum iyonunun çözeltiliye geçmesine neden olan çözünme ile çözeltideki kalsiyum iyonunun azalmasına sebep olan probertit çökmesi birbiri ile yarışan iki mekanizmadır (Yavaşoğlu, 1993). Atıkta bulunan ve çözeltiliye kompleks etkisi ile geçen kalsiyum, bu kompleksin zayıf olması

ve kalsiyum boratların çözünürlüğünün çok düşük olması nedeniyle proberitit formunda çökmektedir. Bor oksit içeren proberititin çökerek inert katı madde ile atılması geri kazanımı olumsuz olarak etkilemektedir. Saf su denemelerinde elde edilen bu sonuçlar ışığında, denemelerin bundan sonraki bölümlerinde proberitit oluşumunu engellemek amacıyla karbonat ve fosfat iyonları içeren ekstraksiyon çözücülerini ile çalışılmış ve ortamdaki kalsiyumun, çözünürlüğü düşük tuzlar halinde çöktürülmesi ve bor kazanımının artırılması amaçlanmıştır. Kalsiyum ve magnezyum iyonlarının, sodyum karbonat $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ kullanılarak CaCO_3 ve MgCO_3 , diamonyum hidrojen fosfat $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ kullanılarak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sodyum fosfat $[\text{Na}_3\text{PO}_4]$ kullanılarak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ formunda çökmesi beklenmektedir.

Literatürde sıcaklığın artması ile flokülünün difüzyon hızı ve taneciklerin çarpışma hızlarının artacağı bu nedenle sıcaklık artışının flokülasyona olumlu etkisi olabileceği belirtilmiştir. Ancak, ekstraksiyon deneylerinde özellikle 363 K de yüksek flokülün sarfiyatına rağmen kil minerallerinin flokülasyonu oldukça zor gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle daha sonraki ekstraksiyon işlemlerinde çözme sıcaklığı 353 K olarak alınmıştır. Saf su ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında, yüksek katı – sıvı oranlarında ekstraksiyon veriminin düştüğü görülmektedir. Atıkların etkin bir biçimde değerlendirilebilmesi için, katı – sıvı oranının mümkün olduğunca yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle, bazik çözücüler ve borik asitle yapılan ekstraksiyon deneylerinde üst sınır olarak belirlenen 200 g/L’ de çalışılmıştır.

4.3.5.2 Tinkal atıklarının Na_2CO_3 çözeltisiyle ekstraksiyonu

Tinkal atıklarının Na_2CO_3 çözeltisi ile ekstraksiyonun B_2O_3 geri kazanım verimi üzerine etkilerinin incelendiği deneylerde, çözücü konsantrasyonu %0.25 - %2 aralığında değiştirilerek, 353 K çözme sıcaklığında ve katı sıvı oranı 200 g/L için 120 dakika süreyle ekstraksiyon yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında ekstraksiyon çözeltisi membran filtresinden (0.45 μm) geçirilerek B_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO ve K_2O analizleri yapılmış sonuçlar Çizelge 4.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 : Ekstraksiyon çözeltisinin kimyasal analizleri

Deney Koşulları					
Tane Boyutu: -250 μm. $D = 400$ devir/dakika, $K/S = 200$ g/L, $t = 2$ saat, $T = 353$ K					
Çözücü : % 0.25 Na_2CO_3 çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltideki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na_2O	B_2O_3	CaO	MgO	K_2O
10	12.27	26.40	0.065	0.013	0.077
20	13.64	26.97	0.066	0.012	0.062
40	14.06	27.56	0.063	0.013	0.054
60	14.25	28.14	0.056	0.014	0.051
120	14.51	29.51	0.060	0.016	0.052
Çözücü : % 0.5 Na_2CO_3 çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltideki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na_2O	B_2O_3	CaO	MgO	K_2O
10	12.70	26.71	0.069	0.015	0.064
20	13.87	27.11	0.063	0.012	0.066
40	14.18	28.13	0.058	0.013	0.058
60	14.44	28.72	0.056	0.013	0.060
120	14.92	30.09	0.058	0.014	0.055
Çözücü : % 1 Na_2CO_3 çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltideki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na_2O	B_2O_3	CaO	MgO	K_2O
10	13.99	26.83	0.062	0.016	0.054
20	15.33	27.33	0.058	0.015	0.053
40	15.68	28.16	0.065	0.015	0.057
60	16.03	28.45	0.068	0.013	0.057
120	16.91	29.82	0.064	0.015	0.062
Çözücü : % 2 Na_2CO_3 çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltideki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na_2O	B_2O_3	CaO	MgO	K_2O
10	14.62	27.27	0.084	0.009	0.051
20	16.18	27.81	0.070	0.012	0.050
40	16.18	28.37	0.069	0.012	0.049
60	16.65	28.96	0.061	0.010	0.046
120	17.44	30.22	0.081	0.010	0.056

Çizelge 4.5’ den görüldüğü gibi, ekstraksiyon süresi ve sodyum karbonat konsantrasyonu arttıkça çözeltiye geçen bor oksit miktarı artmaktadır. 120 dakikalık ekstraksiyon süresinde çözücü olarak %2 sodyum karbonat çözeltisi kullanıldığında çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı 30.22 g/L’ ye kadar yükselmektedir. Bunun da atıktaki toplam B_2O_3 miktarının %93.6’ sı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, çözeltiye geçen safsızlıklardan CaO konsantrasyonunun maksimum 84 ppm olduğu, K_2O ve MgO iyonlarının çözeltiye geçişinin çözücü konsantrasyonu ve ekstraksiyon süresinden etkilenmediği gözlemlenmiştir.

4.3.5.3 Tinkal atıklarının (NH₄)₂HPO₄ çözeltisiyle ekstraksiyonu

Katı – sıvı oranı 200 g/L ve 353 K çözme sıcaklığında diamonyum hidrojen fosfat konsantasyonu %0.1, %0.25, %0.5 ve % 1 için 120 dakika süreyle ekstraksiyon yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan ekstraksiyon çözeltisinde yapılan kimyasal analizler Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 : Ekstraksiyon çözeltisinin kimyasal analizleri

Deney Koşulları					
Tane Boyutu: -250 µm. D = 400 devir/dakika, K/S = 200 g/L, t = 2 saat, T= 353 K					
Çözücü : % 0.1 (NH₄)₂HPO₄ çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltildeki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
10	11.87	25.47	0.060	0.014	0.019
20	12.43	26.01	0.064	0.015	0.016
40	12.71	26.90	0.062	0.013	0.015
60	13.32	27.83	0.061	0.012	0.015
120	13.44	28.24	0.067	0.010	0.014
Çözücü : % 0.25 (NH₄)₂HPO₄ çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltildeki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
10	11.76	25.83	0.067	0.013	0.016
20	12.45	26.38	0.062	0.010	0.017
40	13.14	27.45	0.063	0.011	0.018
60	13.31	28.12	0.062	0.011	0.017
120	13.52	28.86	0.066	0.007	0.013
Çözücü : % 0.5 (NH₄)₂HPO₄ çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltildeki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
10	11.89	26.12	0.061	0.012	0.020
20	12.84	26.97	0.065	0.012	0.020
40	13.18	27.83	0.069	0.012	0.021
60	13.30	28.39	0.063	0.013	0.021
120	13.58	28.68	0.060	0.014	0.023
Çözücü : % 1 (NH₄)₂HPO₄ çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltildeki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
10	11.66	25.78	0.057	0.009	0.010
20	12.98	27.27	0.060	0.008	0.011
40	13.23	28.39	0.066	0.009	0.014
60	13.36	28.80	0.059	0.010	0.017
120	13.69	29.53	0.048	0.012	0.019

Çizelge 4.6’ da görüldüğü gibi, ekstraksiyon süresi ve fosfat konsantrasyonu arttıkça çözeltiliye geçen bor oksit miktarı artmaktadır. 120 dakikalık ekstraksiyon süresinde

çözücü olarak %1 diamonyum hidrojen fosfat çözeltisi kullanıldığında çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı 29.53 g/L' ye kadar yükselmektedir. Bunun da atıktaki toplam B_2O_3 miktarının %91.5' i olduğu tespit edilmiştir. Tüm çözücü konsantrasyonu ve çözme zamanları için, ekstraksiyon çözeltisine geçen sodyum oksit konsantrasyonunun boraks yapısına uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca, çözeltiye geçen safsızlıklardan CaO in 48 – 69 ppm aralığında olduğu görülmektedir. Kalsiyum iyonuna göre oldukça düşük seviyelerde çözeltiye geçen ve sonuç üründe önemli bir safsızlık yaratmayacağı görülen K_2O ve MgO iyonlarının ise çözeltiye geçişinin, çözücü konsantrasyonu ve ekstraksiyon süresinden etkilenmediği gözlemlenmiştir.

4.3.5.4 Tinkal atıklarının Na_3PO_4 çözeltisiyle ekstraksiyonu

Katı – sıvı oranı 200 g/L ve 353 K çözme sıcaklığında sodyum fosfat konsantrasyonu % 0.1 ve % 0.25 için 120 dakika süreyle ekstraksiyon yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan ekstraksiyon çözeltisinde yapılan kimyasal analizler Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Ekstraksiyon çözeltisinin kimyasal analizleri

Deney Koşulları					
Tane Boyutu: -250 μm . $D = 400$ devir/dakika, $K/S = 200$ g/L, $t = 2$ saat, $T = 353$ K					
Çözücü : % 0.1 Na_3PO_4 çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltideki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na_2O	B_2O_3	CaO	MgO	K_2O
10	11.93	25.11	0.058	0.017	0.019
20	12.96	25.82	0.068	0.021	0.022
40	13.03	26.55	0.065	0.021	0.019
60	13.34	27.22	0.062	0.018	0.017
120	13.88	28.23	0.069	0.017	0.013
Çözücü : % 0.25 Na_3PO_4 çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltideki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na_2O	B_2O_3	CaO	MgO	K_2O
10	12.42	25.76	0.062	0.022	0.018
20	13.29	26.21	0.077	0.020	0.017
40	13.52	26.89	0.070	0.016	0.013
60	13.82	27.64	0.070	0.012	0.010
120	14.57	28.39	0.071	0.012	0.010

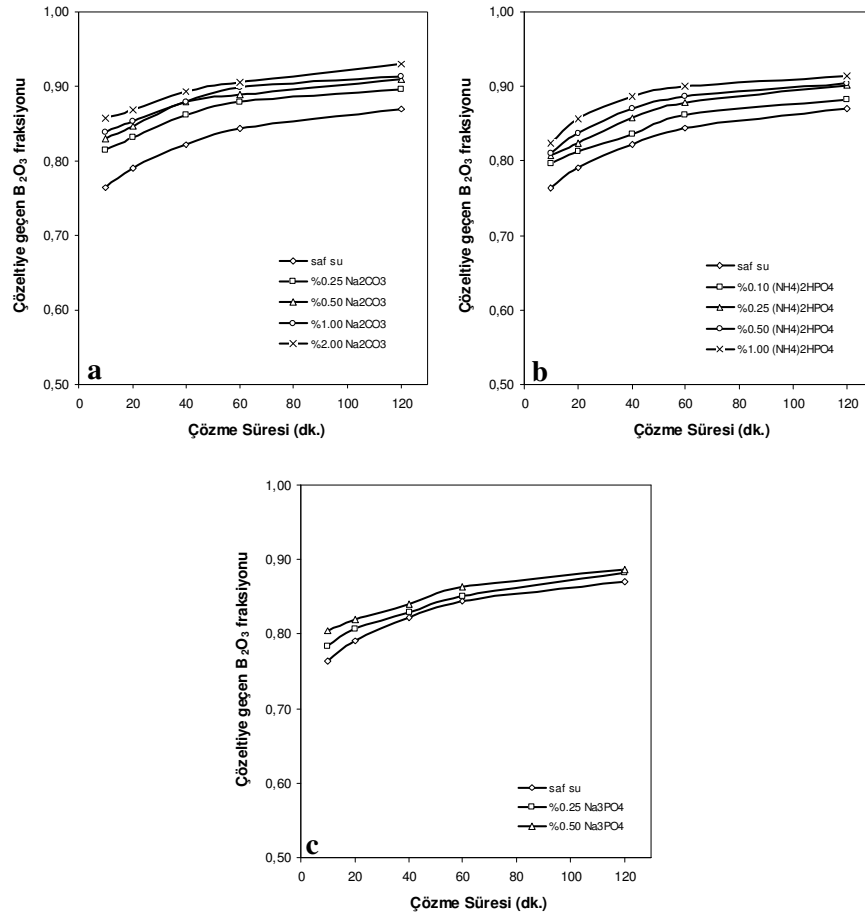
Çizelge 4.7’ de görüldüğü gibi, ekstraksiyon süresi ve fosfat konsantrasyonu arttıkça çözeltiye geçen bor oksit miktarı artmaktadır. 120 dakikalık ekstraksiyon süresinde çözücü olarak sodyum fosfat çözeltisinin kullanıldığı deneylerde, %0.25’ lik çözücü konsantrasyonu ve 120 dakikalık ekstraksiyon süresinde çözeltiye 28.39 g/L B_2O_3 geçtiği (%88.0) belirlenmiştir.

Kullanılan üç çözücü için bor oksit ekstraksiyon verimindeki karşılaştırmalar Şekil 4.5’de gösterilmektedir. Şekilden, karbonatlı ve fosfatlı bileşiklerin eklenmesi ile çözeltiye geçen bor oksit miktarlarının saf suyla yapılan ekstraksiyona göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu artışın nedenleri ise ekstraksiyon sonucu atılan inert maddelerin XRD desenleri incelendiğinde anlaşılmaktadır (Şekil 4.7 – 4.9). XRD analiz sonuçları karşılaştırıldığında, saf su ile ekstraksiyon sonucu elde edilen inert katının XRD deseninde (Şekil 4.5) görülen probertit oluşumunun, karbonat ve fosfat çözeltileriyle yapılan ekstraksiyonda görülmediği gözlemlenmektedir. Ayrıca atıkta var olan ve suda çözünmeyen üleksitin alkali ortamda çözünürlüğünün artması ile de çözeltiye geçen bor oksit miktarı da artmaktadır.

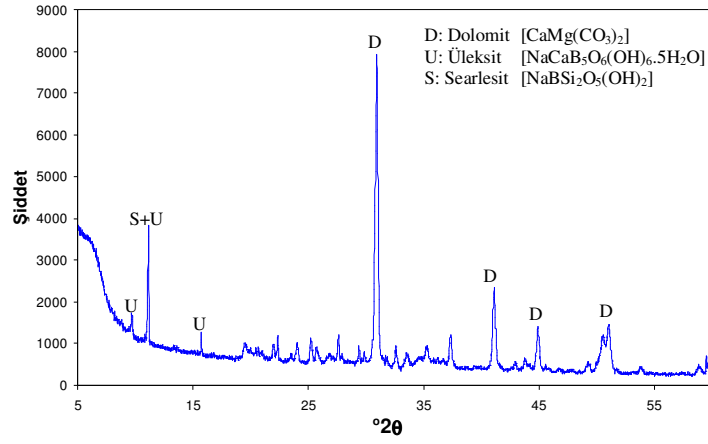
Çözücü konsantrasyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu prosesini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Endüstriyel ölçekte çalışıldığında, işletme maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturan çözücü maliyetlerinin azaltılması için çözücü tüketiminin minimumda tutulması istenir. Deney sonuçlarına bakıldığında, her üç bazik çözücü ortamında da çözeltiye alınan B_2O_3 miktarları arasında çok büyük fark olmadığı görülmektedir. Ancak sodyum karbonat çözeltisi ile yapılan denemelerde, fosfatlı bileşiklere oranla biraz daha yüksek verimle bor geri kazanımı elde edilmiştir. Örneğin %0.25 konsantrasyon için çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı, Na_2CO_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, Na_3PO_4 çözeltileri için sırasıyla 29.51, 28.86 ve 28.39 g/L’ dir. Öte yandan, %0.25’ lik sodyum karbonat çözeltisi ile 120 dakikalık çözme süresi sonunda çözeltiye 29.51 g/L bor oksit geçerken bu oran %2’ lik sodyum karbonat çözeltisi ile ancak 30.22 g/L’ ye çıkmaktadır.

Tek kademede saf su ve çeşitli bazik çözeltilerle yapılan deneyler sonucunda en yüksek B_2O_3 geri kazanımının % 93.6 verimle %2’ lik Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak elde edildiği görülmektedir. Çözelti konsantrasyonu arttıkça verim de artmaktadır. Ancak bu artış miktarı, çözelti konsantrasyonunu artırmanın getireceği maliyeti tolere edecek düzeyde olmadığından çalışılan parametrik aralık içinde optimum konsantrasyonun %0.25 olduğu kabul edilmiştir.

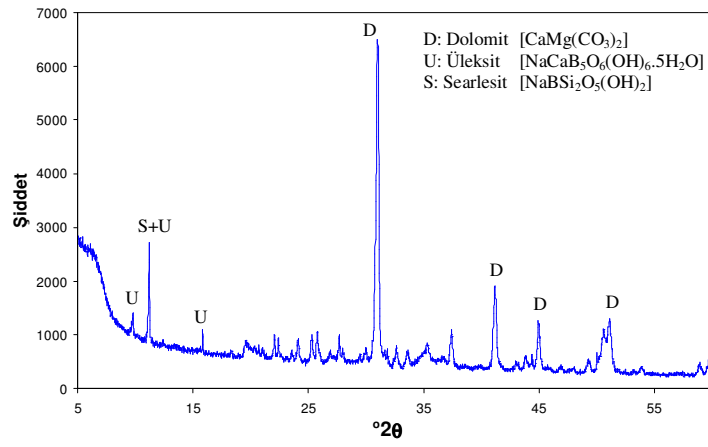
Kurutma deneylerinde kurutucuya beslenen çözeltilerinin %20 B_2O_3 içermesi gerektiği Bölüm 3’ de tespit edilmiş olup, bunun %10’ luk kısmı boraks dekahidrattan gelmektedir. Tek kademeli ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraksiyon çözeltisinin yaklaşık %3 bor oksit içerdiği düşünülürse %10 bor oksit içeren çözelti konsantrasyonuna ulaşmak için tek kademeli ekstraksiyon yeterli olmayacaktır. Bu nedenle bu bölümde elde edilen sonuçlar baz alınarak çok kademeli ekstraksiyon ile elde edilen ekstraksiyon çözeltisindeki B_2O_3 konsantrasyonunun artırılmasına çalışılmıştır.



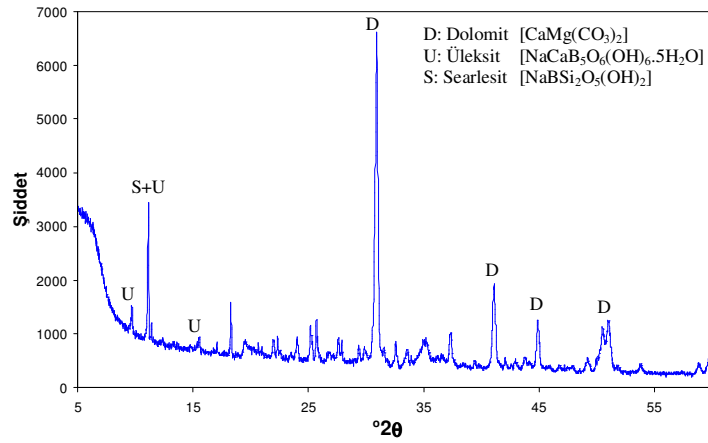
Şekil 4.6 : Değişik çözücü konsantrasyonlarında elde edilen ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması (**a:** Na_2CO_3 , **b:** $(NH_4)_2HPO_4$, **c:** Na_3PO_4), K/S = 200 g/L, $t = 2$ saat, $T = 353$ K



Şekil 4.7 : Na_2CO_3 ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni



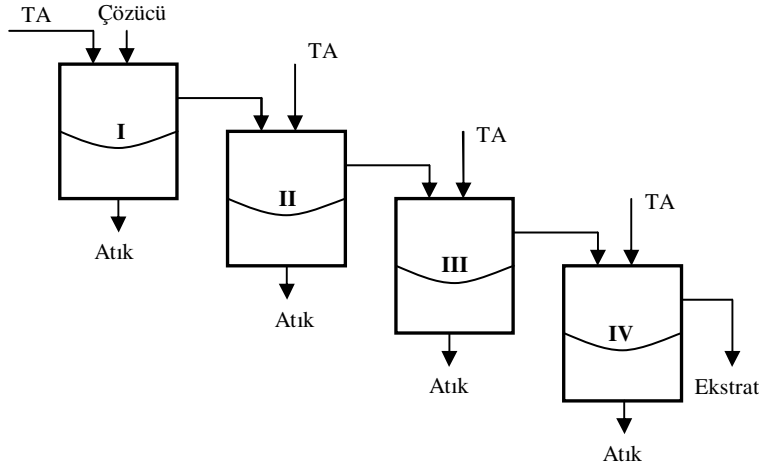
Şekil 4.8 : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni



Şekil 4.9 : Na_3PO_4 ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni

4.3.5.5 Dört kademeli ekstraksiyon çalışmaları

Bu bölümde, tek kademeli ekstraksiyonda olduğu gibi, 353 K çözme sıcaklığında, 400 devir/dakika sabit hızda sürekli olarak karıştırılan reaktörde, her 40 dakikalık çözme süresi sonunda reaktöre flokülan çözeltisi eklenerek flokların oluşması sağlanmış ve dekante edilen berrak çözelti bir sonraki kademeye çözücü olarak verilmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : Dört kademeli ekstraksiyon prosesi akım şeması

Çözücü olarak saf su ve %0.25 sodyum karbonat çözeltisinin kullanıldığı deneylerde, dördüncü kademedan alınan konsantre çözeltideki bor oksit miktarı titrasyon yöntemi ile tayin edilmiştir. Ayrıca Na^+ ve Ca^{++} iyon konsantrasyonları oksitleri cinsinden Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 : Farklı kademelerden alınan çözeltilerin kimyasal analizi

Kademe	Distile Su		Na_2CO_3 Çözeltisi	
	B_2O_3 (g/L)	Na_2O (g/L)	B_2O_3 (g/L)	Na_2O (g/L)
I	26.8	14.37	29.12	14.74
II	50.1	27.03	57.54	29.75
III	62.4	33.06	81.42	41.92
IV	81.1	43.75	105.79	53.85

Dört kademeli gerçekleştirilen ekstraksiyon deneylerinde saf su ile 81.1 g/L (%62.84), %0.25’ lik sodyum karbonat çözeltisi ile ise 105.79 (%81.98) bor oksitin ekstrakte edildiği görülmektedir. Dört kademeli ekstraksiyon sonrası ekstrat fazın yapılan kimyasal analizinde, bileşim ve konsantrasyon değerlerinin, DSOB üretim çözeltisinde boraks dekahidrat yerine kullanmaya uygun olduğunu göstermektedir.

Ancak geri kazanım veriminin tek kademe çalışmalarına göre oldukça düşük gerçekleştiği görülmektedir.

4.3.5.6 Tinkal atıklarının H_3BO_3 çözeltisiyle ekstraksiyonu

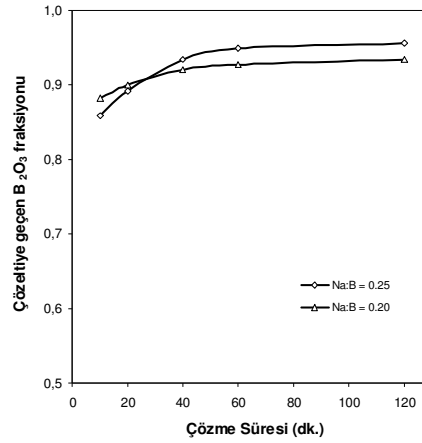
Saf su ve bazik çözücülerle gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen ekstrat faz tinkalin kimyasal yapısına uygun olarak ($Na_2O.2B_2O_3$) çözeltiye alınmıştır. Bu nedenle, kurutma aşamasında ekstrat fazı DSOB ($Na_2O.4B_2O_3$) üretim çözeltisinin kimyasal yapısına getirebilmek için borik asit ilavesi gerekmektedir.

Çalışmanın bu bölümünde, kurutucuya beslenecek üretim çözeltisinin Na:B mol oranına uygun olarak atık numunesine eklenecek olan borik asitin, bor oksit geri kazanımı üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Borik asitin çözücü olarak seçilmesinin nedeni atık numunesinin karakterizasyonunda varlığı belirlenen, distile su ve bazik çözücülerle ekstrat faza alınamayan kalsiyum boratların çözündürülerek, inert katı ile atılan B_2O_3 ' ün geri kazanılmasıdır. Katı – sıvı oranı 200 g/L olarak hazırlanan süspansiyonlarda, Na:B mol oranı 0.25 ve 0.20 olacak şekilde % 5.74 ve % 8.60' lık borik asit çözeltileri hazırlanmıştır. 353 K çözme sıcaklığında 120 dakika süreyle gerçekleştirilen ekstraksiyonda belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin kimyasal analizleri toplu olarak Çizelge 4.9' da verilmiştir.

Çizelge 4.9 : Ekstraksiyon çözeltisinin kimyasal analizleri

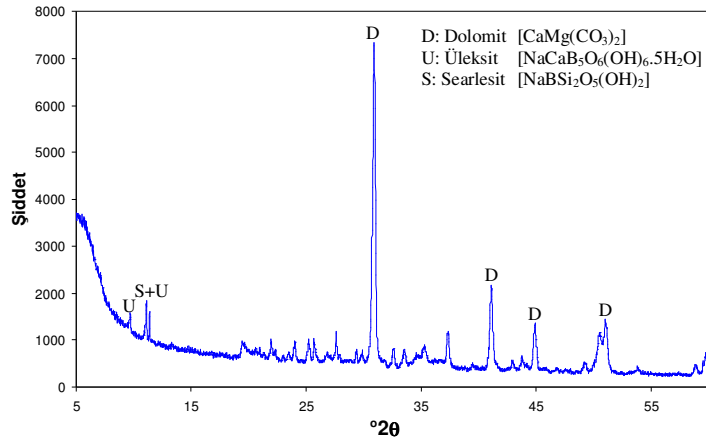
Deney Koşulları					
Tane Boyutu: -250 μm , $D = 400$ devir/dakika, $K/S = 200$ g/L, $t = 2$ saat, $T = 353$ K					
Çözücü : % 5.74 H_3BO_3 çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltideki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na_2O	B_2O_3	CaO	MgO	K_2O
10	12.68	55.39	0.114	0.027	0.028
20	13.23	57.55	0.143	0.033	0.030
40	13.90	60.26	0.190	0.035	0.039
60	14.02	61.29	0.185	0.037	0.041
120	14.13	61.68	0.184	0.034	0.045
Çözücü : % 8.60 H_3BO_3 çözeltisi					
Çözme Süresi (dk)	Çözeltideki Madde Konsantrasyonları (g/L)				
	Na_2O	B_2O_3	CaO	MgO	K_2O
10	12.78	71.16	0.191	0.058	-
20	13.23	72.58	0.243	0.060	-
40	13.41	74.19	0.289	0.044	-
60	13.50	74.84	0.282	0.051	-
120	13.62	75.32	0.220	0.060	-

Çizelge 4.9’ da görüldüğü gibi, ekstraksiyon süresi ile çözeltiye geçen bor oksit miktarı artmaktadır. 120 dakikalık ekstraksiyon süresinde çözücü olarak %5.74 borik asit çözeltisi kullanıldığında çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı 61.68 g/L, %8.60 borik asit çözeltisinde ise 75.32 g/L olduğu anlaşılmaktadır. Bunun da atıktaki toplam B_2O_3 miktarının sırasıyla %95.6 ve %93.4 oranlarında geri kazanıldığını göstermektedir. Çözeltiye geçen bor oksit fraksiyonu zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.11’ de verilmiştir. Çizelgeden çözeltiye sodyum iyonu geçişinin atıktaki tinkalin ($Na_2O.2B_2O_3$) yapısına paralel olduğu görülmektedir. Çözeltiye geçen safsızlıklıklardan biri olan potasyum iyon konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi incelendiğinde, Na:B mol oranı 0.25 olduğu denemede 28 – 45 ppm aralığında olduğu görülmektedir. Na:B mol oranı 0.20 olduğu denemede ise ekstraksiyon çözeltisine geçmediği anlaşılmıştır.

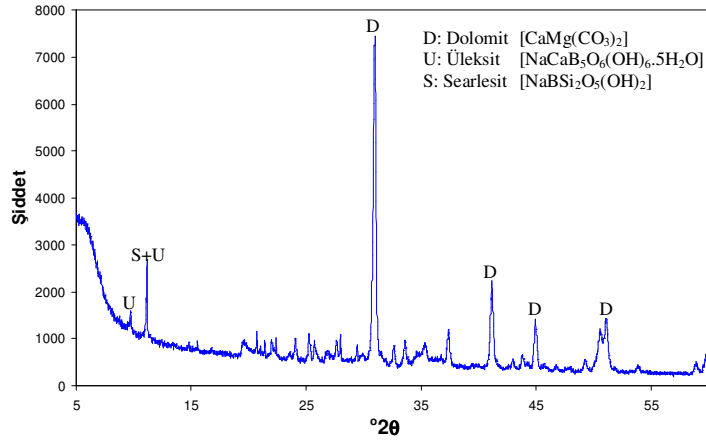


Şekil 4.11 : Borik asit konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi
K/S = 200 g/L, $t = 2$ saat, $T = 363$ K

Çizelge 4.9 incelendiğinde, çözeltiye geçen kalsiyum iyonu konsantrasyonunun saf su ve bazik çözücülerle yapılan ekstraksiyon denemelerinde elde edilen değerlerden oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, kalsiyum boratların suda az çözünmesine rağmen, sıcak konsantre borik asit içeren çözeltilerde oldukça yüksek bir çözünürlük değerine sahip olmasıdır. Borik asit konsantrasyonunun % 5.74 olduğu deneyde, kalsiyum konsantrasyonu ilk 40 dakikalık çözme periyodunda artarak 190 ppm seviyelerine yükselmekte, devam eden ekstraksiyon süresince yaklaşık bu seviyelerde sabit kalmaktadır. Borik asit konsantrasyonunun % 8.60 olduğu denemede ise kalsiyum oksit konsantrasyonu ilk 40 dakikada artarak 289 ppm seviyesine çıkmakta, 2 saat sonunda ise 220 ppm’e düşmektedir. Ekstraksiyon sonunda atılan inert katı fazın XRD desenleri Şekil 4.12 ve 4.13’ de verilmiştir.

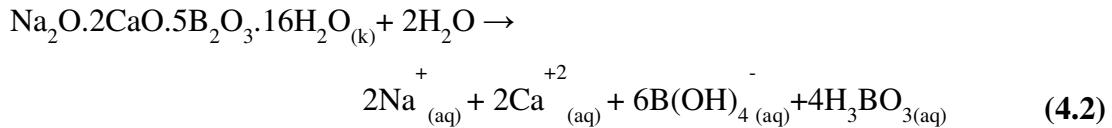


Şekil 4.12 : %5.74 H₃BO₃ ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni,
K/S = 200 g/L, *t* = 2 saat, *T* = 353 K

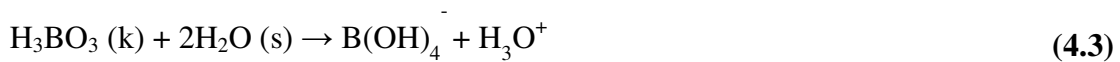


Şekil 4.13 : %8.60 H₃BO₃ ekstraksiyonunda atılan inert katının XRD deseni
K/S = 200 g/L, *t* = 2 saat, *T* = 353 K

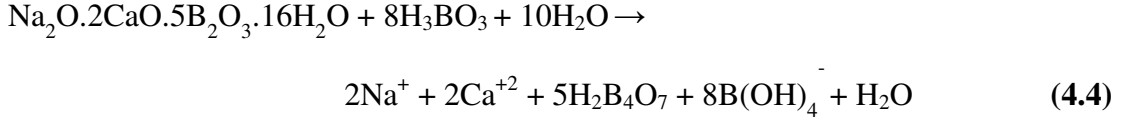
Şekil 4.12 incelendiğinde saf su ile ekstraksiyon sonucu atılan inert katı fazda görülen probertite ait piklerin var olmadığı ve atıktaki üleksite ait piklerin ise oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre, borik asit ile yapılan ekstraksiyonda üleksitin çözeltiye alındığı anlaşılmaktadır. Üleksit suda aşağıda verilen tepkimeye göre iyonize olmaktadır.



Borik asitin sudaki iyonizasyonu ise Eşitlik 4.3' de verilmektedir.

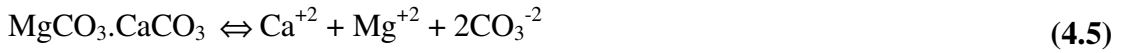


Oluşan bu reaksiyonlar sonucunda, üleksitin borik asit çözeltisindeki çözünme reaksiyonu Eşitlik 4.4' de verilmiştir.



Ekstrat faza geçen kalsiyum ion konsantrasyonunun artmasının üleksitin çözünmesinden kaynaklandığı, üleksitin çözünmesi sonucu kalsiyum iyonu ile beraber çözeltiliye geçen bor bileşiklerinin ekstraksiyon verimini artırdığı anlaşılmaktadır.

%8.60 H_3BO_3 ekstraksiyonunda elde edilen inert katının XRD deseni incelendiğinde (Şekil 4.13), üleksitin bir kısmının çözeltiliye alındığı ve bununda ekstrakte edilen B_2O_3 miktarını arttırdığı görülmektedir. Önceki denemeye göre oldukça yüksek olan kalsiyum konsantrasyonunun 289 ppm seviyesine çıkmasının üleksitin çözünmesinin yanı sıra dolomitten kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Dolomitin çözünerek, çözeltiliye kalsiyum iyonu vermesi Eşitlik 4.5' de gösterilmiştir.



Borik asit ile önceki bölümlerde bazik çözücülerle gerçekleştirilen ekstraksiyonlar sonucu bor oksit geri kazanım verimleri karşılaştırıldığında, borik asitin tinkal atıklarından geri kazanım için en uygun çözücü olduğu elde edilen yüksek verim sonucundan anlaşılmaktadır. Çözücü olarak borik asit kullanılmasının diğer bir yararı ise elde edilen ekstrat faz, disodyum oktaborat yapısında olduğundan püskürtmeli kurutucuya direk beslenebilecek özelliktedir.

4.3.5.7 Ekstraksiyon çözeltilerinin kurutulması

DeneySEL çalışmanın son aşamasında tinkal atıklarından geri kazanılan ekstrat fazın püskürtmeli kurutucuya beslenerek toz ürüne çevrilmesi ve elde edilen ürünlerin özelliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır.

Bazik çözeltilerle yapılan ekstraksiyon sonucu en yüksek geri kazanımın gerçekleştiği %2' lik Na_2CO_3 çözeltisi (A), %5.70 ve %8.64' lük borik asit çözeltileri (B, C) ve %0.25' lik Na_2CO_3 ile dört kademeli ekstraksiyon sonucu dördüncü kademedan alınan çözeltili (D) hazırlanarak kurutucuya beslenmiştir.

Borik asit ekstraksiyonu ile elde edilen çözeltiler kurutucuya direk olarak beslenebilecek Na:B mol oranlarında olduklarından, rafine ürünler ile aynı şartların

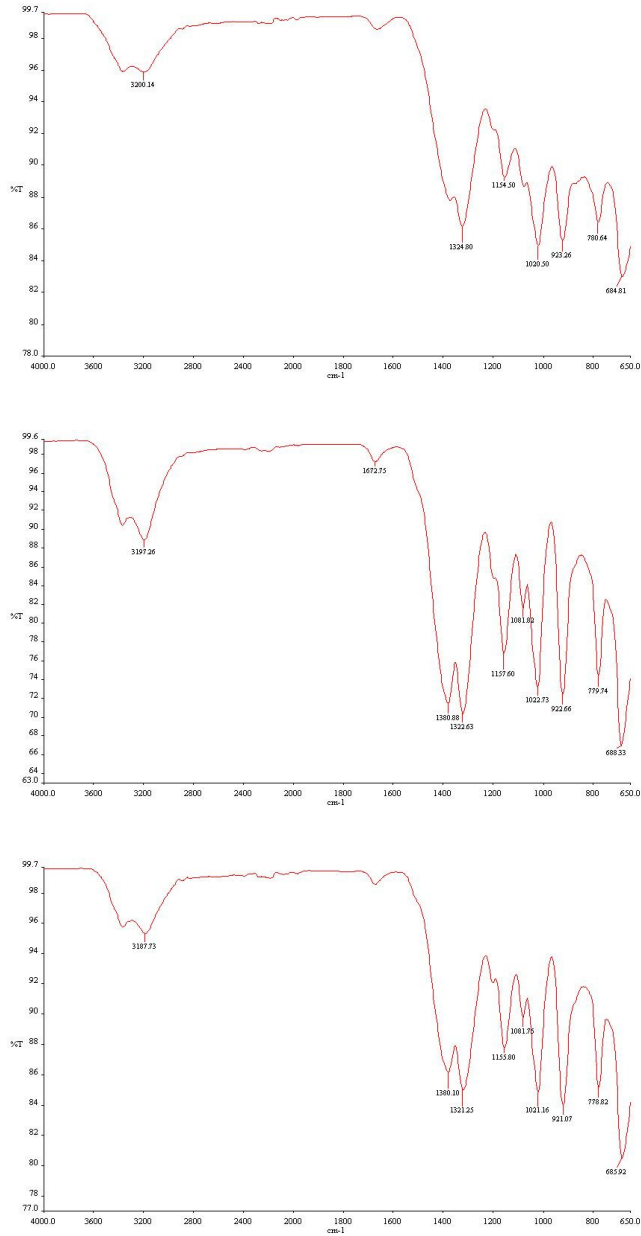
sağlanabilmesi için %20 B₂O₃ içerecek şekilde buharlaştırılarak derişik hale getirilmiştir. Diğer çözeltilere (A ve D) Na:B oranı 0.25 olacak şekilde borik asit (H₃BO₃) ilave edilmiş, ağırlıkça %20 B₂O₃ içerecek şekilde derişik hale getirilmiştir. Çözeltiler, 323 K besleme sıcaklığı, 3 L/saat besleme debisi, 1 kg/cm² atomizer hava basıncı, 80 kg/saat hava debisi ve 523 K hava giriş sıcaklığı şartlarında toz ürüne çevrilmiştir. Kurutulan toz numunelerin B₂O₃ tayinleri volumetrik, SiO₂ tayini ICP-OES (*Perkin Elmer*), Na₂O, CaO, MgO, K₂O tayinleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (*Ati Unicam*) yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Kurutma sonrası elde edilen toz ürünlerin kimyasal bileşimleri Çizelge 4.10' da verilmiştir.

Çizelge 4.10 : Püskürtme ile kurutulan ekstraksiyon çözeltilerinden elde edilen toz ürünlerin kimyasal analizleri (% ağırlıkça)

Ürün	B ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	SiO ₂
A	67.28	14.92	17.51	0.072	0.086	0.047	0.086
B	67.11	15.20	17.33	0.199	0.047	0.051	0.062
C	72.90	13.18	13.62	0.173	0.066	0.002	0.056
D	66.87	14.83	17.95	0.122	0.068	0.056	0.101

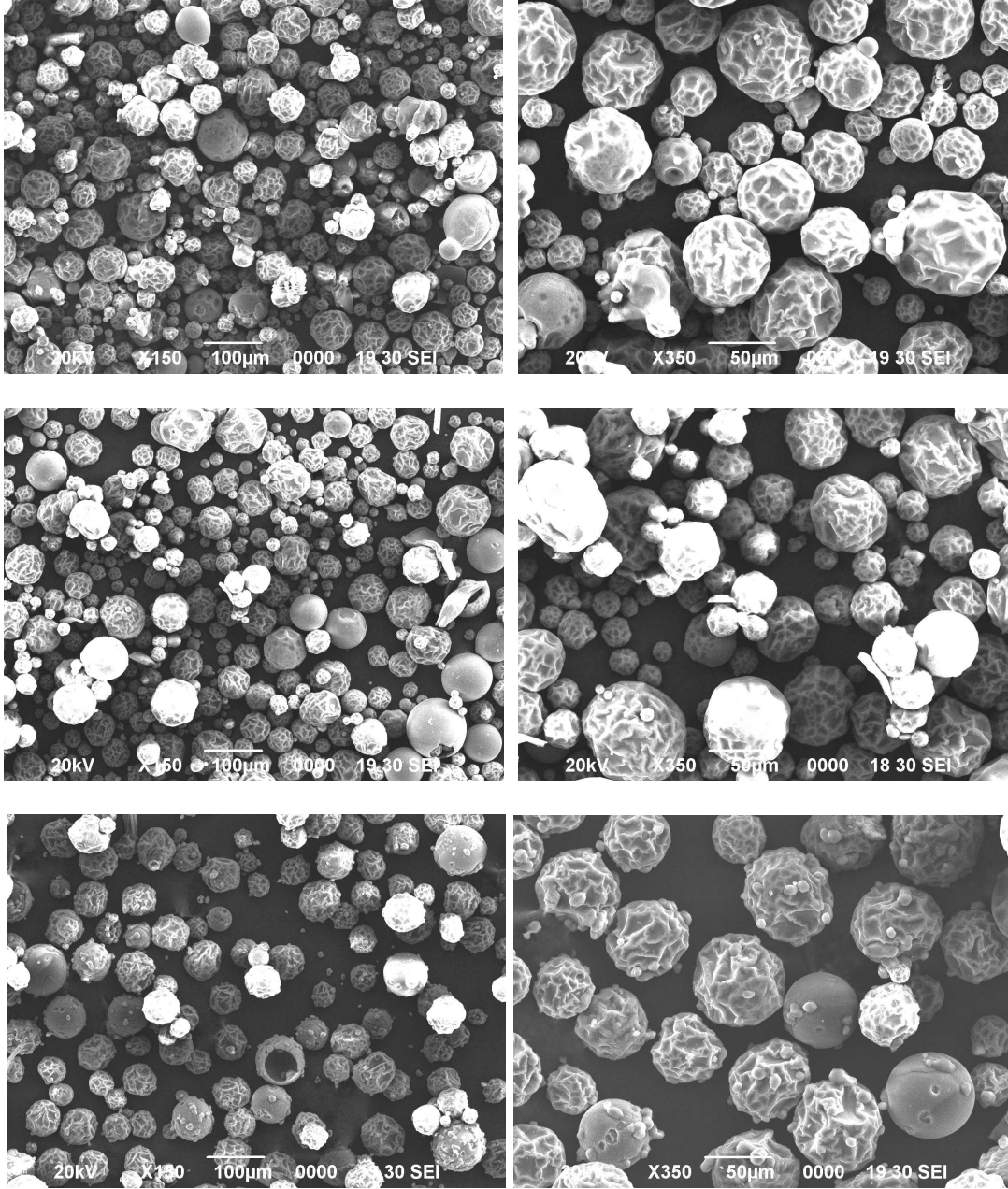
Sonuç ürünlerin kimyasal bileşimi Ürün A dan D ye gidildikçe sırasıyla Na₂O.**3.99**B₂O₃.**4.02**H₂O, Na₂O.**3.93**B₂O₃.**3.93**H₂O, Na₂O.**4.92**B₂O₃.**3.60**H₂O ve Na₂O.**4.02**B₂O₃.**4.17**H₂O olarak bulunmuştur.

Ürün A, B ve D kimyasal bileşim bakımından DSOB.4H₂O ya oldukça yakın olduğu Çizelge 4.10' dan görülmektedir. Ürün C' nin besleme çözeltisinde Na:B mol oranı 0.20 olarak hazırlandığından kimyasal bileşiminin beklendiği gibi sodyum pentaborata (Na₂B₁₀O₁₆) yakın olduğu görülmektedir. XRD desenleri, elde edilen tüm ürünlerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Ürünlerin fonksiyonel grupları incelemek ve rafine ürünlerden elde edilen ürünler ile karşılaştırmak üzere FT-IR spektrumları elde edilmiş Şekil 4.14' de sunulmuştur. FTIR spektrumların incelendiğinde, B₂O₃'e ait B – O eğilme titreşimleri 600 – 800 cm⁻¹ aralığında, karakteristik B – O gerilme titreşim pikleri 1200 – 1500 cm⁻¹ aralığında, hidrat yapıya ait H – O – H pikleri 1638 - 1671' aralığında, O – H gerilme pikleri ise 3187 – 3200 cm⁻¹ de, görülmektedir.



Çizelge 4.11 : Atıklardan elde edilen poliboratlara ait FTIR spektrumları
(a: Ürün A, b: Ürün B, c: Ürün D)

Bölüm 3’ de optimum olarak saptanan kurutma şartlarında kurutularak üretimi gerçekleştirilen toz poliboratlardan yüzey görüntüleri Şekil 4.15’ de verilmiştir. Elde edilen tozlarda deformasyon ve kırıkların olmadığı, rafine ürünlerden yola çıkarak aynı işletme parametrelerinde üretimi gerçekleştirilen toz ürünlerle benzer morfolojik özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.14 : Atıklardan elde edilen sodyum poliboratların SEM görüntüleri
(a: Ürün A, b: Ürün B, c: Ürün C)

4.4 Bölüm Sonuçları ve Değerlendirme

Bu bölümde, Eti Maden İşletmeleri Bandırma Boraks Tesislerinden üretim sırasında oluşan ve %16.13 bor oksit içerdiği tespit edilen tinkal atıklarının saf su, bazik çözücüler ve borik asit ile ekstrakte edilerek geri kazanımı için katı – sıvı ekstraksiyon parametrelerinin incelenmesi, rafine reaktantlar yerine elde edilen bor oksitin uygun besleme çözeltisi bileşimine getirilerek püskürtmeli kurutucuya

beslenmesi ve bir önceki bölümde tespit edilen kurutma şartlarında toz ürüne çevrilmesi gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel çalışmaların ilk aşamasında, katı atıklarının saf su ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş, B_2O_3 ' ün geri kazanım verimi üzerine reaksiyon sıcaklığının ve katı sıvı oranının etkileri incelenmiştir. Geri kazanılan B_2O_3 oranının reaksiyon sıcaklığının artmasıyla arttığı, katı – sıvı oranının artmasıyla ise azaldığı tespit edilmiştir. Saf su ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek bor oksit geri kazanım verimine 50g/L katı sıvı oranı, 363 K reaksiyon sıcaklığı ve 60 dakika reaksiyon süresi şartlarında %94.5 olarak ulaşılmıştır.

İkinci aşamada değişik bazik çözücüler (Na_2CO_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, Na_3PO_4) ile ekstraksiyon çalışmaları tekrar edilmiş çözücü konsantrasyonunun geri kazanım verimine ve safsızlıklar üzerine etkileri incelenmiştir. Tüm çözücü sistemlerde, ekstraksiyon süresi ve çözücü konsantrasyonu arttıkça çözeltiye geçen bor oksit miktarının arttığı görülmüştür. 120 dakikalık ekstraksiyon süresinde çözücü olarak %2' lik sodyum karbonat çözeltisi kullanıldığında çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı 30.22 g/L' ye kadar yükselmektedir. Bunun da atıktaki toplam B_2O_3 miktarının %93.6' sı olduğu tespit edilmiştir. Çözücü olarak diamonyum fosfat çözeltisinin kullanıldığı deneylerde, %1' lik çözücü konsantrasyonu ve 120 dakikalık ekstraksiyon süresinde çözeltiye 29.53 g/L B_2O_3 geçtiği (%91.5) bulunmuştur. Çözücü olarak sodyum fosfat çözeltisinin kullanıldığı deneylerde, %0.25' lik çözücü konsantrasyonu ve 120 dakikalık ekstraksiyon süresinde çözeltiye 28.39 g/L B_2O_3 geçtiği (%88.0) belirlenmiştir.

Ekstraksiyon deneylerinde ayrıca, kurutucuya beslenecek disodyum oktaborat ve sodyum pentaborat üretim çözeltilerinin Na:B mol oranına uygun olarak ekstraksiyon öncesi eklenen borik asitin, geri kazanım üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. 120 dakikalık ekstraksiyon süresinde çözücü olarak %5.74 borik asit çözeltisi kullanıldığında (Na:B = 0.25) çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı 61.68 g/L, %8.60 borik asit çözeltisinde (Na:B = 0.20) ise 75.32 g/L olduğu anlaşılmaktadır. Bu değerlerden yola çıkarak yapılan hesaplamalar sonucu, atıktaki toplam B_2O_3 miktarının sırasıyla %95.6 ve %93.4 oranlarında geri kazanıldığı tespit edilmiştir.

Kurutma deneylerinde kurutucuya beslenen çözeltileri %20 B_2O_3 içerdiği Bölüm 3' de tespit edilmiş olup, bunun %10' luk kısmı boraks dekahidrattan gelmektedir. B_2O_3

konsantrasyonunu istenilen seviyeye çıkarmak için, tek kademede elde edilen sonuçlar temel alınarak kademe sayısı artırılmıştır. Dört kademede gerçekleştirilen deneylerde, saf su ile %62.84, yüzde 0.25' lik sodyum karbonat çözeltisi ile ise %81.98 verimle bor oksit geri kazanılmıştır.

DeneySEL çalışmanın son aşamasında tinkal atıklarından geri kazanılan ekstrat fazın püskürtmeli kurutucuya beslenerek toz ürüne çevrilmesi ve elde edilen ürünlerin özelliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Bazık çözeltilerle yapılan ekstraksiyon sonucu en yüksek geri kazanımın gerçekleştiği sistemden elde edilen ekstrat fazlar: %2' lik Na_2CO_3 çözeltisi (A), %5.74 ve %8.60' lık H_3BO_3 çözeltileri (B, C) ve %0.25' lik Na_2CO_3 ile dört kademeli ekstraksiyon sonucu dördüncü kademeden alınan çözelti (D) kurutucuya beslenmiştir. Elde edilen ürünlerin kimyasal analizlerinden, A, B ve D ürünlerinin kimyasal bileşim bakımından $\text{DSOB} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' a oldukça yakın olduğu görülmüştür. Ürün C' nin besleme çözeltisinde Na:B mol oranı 0.20 olarak hazırlandığından kimyasal bileşiminin beklendiği gibi sodyum pentaborata ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$) yakın olduğu görülmektedir. XRD desenleri, elde edilen tüm ürünlerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Ürünlerin fonksiyonel gruplarını incelemek ve rafine ürünlerden elde edilen ürünler ile karşılaştırmak üzere FT-IR spektrumları elde edilmiş ve rafine reaktantlardan üretilen poliboratlar ile aynı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, tozların morfolojisinin incelenmesi amacı ile SEM görüntüleri çekilmiş, elde edilen tozlarda deformasyon ve kırıkların olmadığı, rafine ürünlerden yola çıkarak aynı işletme parametrelerinde üretimi gerçekleştirilen toz ürünlerle aynı morfolojide elde edildiği gözlemlenmiştir.

Kırka ve Bandırma tesislerinde her yıl 267,500 ton tinkal atığının ortaya çıktığı ve atıktaki toplam bor oksit miktarının yaklaşık 14,000 ton/yıl olduğu düşünülürse, en az 10,000 ton B_2O_3 geri kazanılabileceği ve DSOB üretiminde hammadde olarak kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Ticari DSOB ürünlerinin ahşap koruyucu olarak kullanılan tipinde suda çözünmeyen safsızlıkların istenmediği göz önünde bulundurularak, atıklardan yola çıkarak gerçekleştirilen üretim sonucu elde edilen ürünlerin gübre ve alev geciktirici amaçlı kullanıma daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

5. PÜSKÜRTMELİ KURUTUCUNUN MATEMATİKSEL MODELLENMESİ ve HAD SİMÜLASYONU

5.1 Giriş

Yüksek çalışma hızına sahip bilgisayarların geliştirilmesinin, akışkanlar ve ısı transferi ile ilgili prensiplerin modern mühendislikte tasarım problemlerine uygulanma şekli üzerinde etkisi olmuştur. Akışkanlar mekaniği ve ısı transferinde karmaşık problemleri çözebilmek için geliştirilen ve hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) olarak bilinen yeni yöntemin kullanılması süreci, bilgisayarın yaygın olarak kullanımı ile başlamıştır. HAD yöntemlerinin akış alanlarının modellenmesinde büyük gelişmeler sağladığı, son yıllarda artarak devam eden araştırmalardan görülmektedir. Endüstride bir çok uygulamalı mühendislik problemlerinde kullanılan HAD tekniklerinin deneysel gözlemleri de destekleyen bir yöntem olarak kullanımı her geçen gün artmakta ve yeni bir teknoloji alanı ortaya çıkmaktadır.

Akışkan akımı ve ısı transferi ile ilgili tasarımların çoğunda hala bazı deneysel çalışmaların yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte, bilgisayar destekli çalışmalar deneysel çalışmalarda test edilmesi gereken aralığı azaltmakta kullanılabilir. Deney yapılmasına duyulan ihtiyacın özellikle türbülent akışla ilgili uygulamalarda bir süre daha devam etmesi beklenebilir. Türbülent akışta ampirik hesaplama yöntemlerinin kullanılması hesaplama açısından daha ekonomiktir. Çok fazlı akış, kaynama ve kondensasyon içeren özellikle karışık geometrisi olan uygulamalarda deneysel yöntem tasarım için gerekli bilgilerin kaynağı olmaya devam etmektedir. Bu tür akışlar için geçerli olabilecek matematiksel modellerin geliştirilmesinde son yıllarda ilerleme kaydedilmiştir.

HAD çalışmalarından elde edilen en önemli sonuçlardan birisi, tasarım yapılmadan önce bilgisayar simülasyonu aracılığıyla elde edilen veriler yardımıyla verim artırma yöntemleri ve tasarıma yönelik problemlerin deney aşamasına gelmeden önce rahatlıkla çözülebilmesidir. Deney aşamasına gelmeden önce yapılan HAD çalışmaları deneysel çalışmalara göre daha az maliyetli ve farklı düşünceler

geliştirebilme yönünde büyük katkılar sağladığı için tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalar esnasında ayrıntılı ve karmaşık geometri içerisindeki değişiklikler daha kolay ve daha hızlı şekilde yapılabilmektedir.

Endüstriyel alanda geniş bir kullanımı olan püskürtmeli kurutucuların, taşınım mekanizmaları konusunda yapılmış pek çok teorik çalışma vardır. Ancak püskürtmeli kurutucularda HAD nin özellikle tasarım amacıyla kullanılması yeni bir konudur. Gıda, ilaç ve kimya endüstrisinde kullanılan püskürtmeli kurutucularda işletme parametreleri ürün kalitesini doğrudan etkilediği için, bu parametrelerin istenen ürün özelliklerine uygun seçilmesi ve optimize edilmesi gerekmektedir. Ancak, literatürde püskürtmeli kurutucu modelleme ve simülasyon çalışmaları genellikle gıda ürünleri üzerine odaklanmıştır. Özellikle hidrate inorganik bileşiklerin kurutulması üzerine modelleme çalışması yok denecek kadar azdır.

Çalışmanın bu bölümünde, disodyum oktaborat tetrahidrat üretilen pilot ölçek püskürtmeli kurutucuda, gaz akışı ve damlacık – partikül hareketlerinin teorik olarak hesaplamalı akışkanlar dinamiği ile hesaplanmasına çalışılacaktır.

5.2 Püskürtmeli Kurutucu Model Yaklaşımları

Püskürtmeli kurutma, tüm kurutma operasyonları içinde modellenmesi en zor olan kurutma operasyonu olarak kabul edilir. Bunun temel nedenleri şu şekilde açıklanabilir; (i) Damlacıkların kuruması, damlacık Reynolds sayısına bağlı olduğundan, kurutucu çapı ile doğru orantılı olarak ölçek büyütülememesi. Bu nedenle kurutucu testlerinde pilot ölçek ile tam ölçek arasında dinamik benzerlik kurulamaması, (ii) Kurutma havası akışının üç boyutlu, yüksek girdaplı, kompleks olması ve damlacık yörüngelerinin genellikle kurutma havası yörüngesinden farklı olması, (iii) Kurutucu içerisinde oluşan katı partiküllerin ürün morfolojisi, özellikleri ve kuruma kinetiğinin kurutucu içerisinde maruz kaldığı lokal sıcaklıktan etkilenmesi, (iv) Özellikle küçük damlacıklar için kuruma kinetiğini tespit etmenin oldukça güç olması. Bu faktörlerden (i), güvenilir bir biçimde ölçek büyütme olanak tanımazken, faktör (ii) ve (iii) püskürtmeli kurutucunun doğru bir şekilde modellenebilmesi için hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) çözümüne ihtiyaç duyulduğunu, faktör (iv) ise HAD veya diğer modellerde gerekli olan kuruma kinetiği parametrelerinin oldukça zor elde edildiğini göstermektedir (Kemp ve Oakley, 2002).

Endüstrinin pek çok alanında yer bulan püskürtmeli kurutucunun detaylı simülasyonu oldukça komplekstir. Püskürtmeli kurutucu için model seviyeleri en basitten en gerçekçi modele doğru şu şekilde kategorilere ayrılabilir (Oakley, 2004);

- Seviye 0 : Enerji ve kütle dengesi modeli
- Seviye 1 : Denge temel alınan model
- Seviye 2A : Basitleştirilmiş partikül hareketlerinin temel alındığı model
- Seviye 2B : Gaz ve partikül simülasyonunun temel alındığı model (HAD)

Enerji ve kütle dengesi modeli ile paralel akışlı kurutucu için kuruyan ürünün sıcaklığının kurutucuyu terk eden hava su buharı karışımının sıcaklığına eşit olduğu varsayımı ile giriş akımlarının şartları tam olarak biliniyorsa, kurutucudan atılan havanın neminin bilinmesi denklemlerin çözümü için yeterli olacaktır. Bu modelde her ne kadar nem içerikleri hesaplanamıyor olsa da, çıkış koşullarının verilen giriş şartlarına uygun olarak tahmini için uygulanabilecek basit bir modeldir. Modelin çözümünde giriş akımlarının spesifikasyonları, çözelti içindeki katı yüzdesi, çıkış nem yüzdesi ve her bir bileşenin entalpi değerleri haricinde detaylı bilgi gerekmemektedir.

Bir üst modelleme seviye olan ‘denge temel alınan model’ yaklaşımında, enerji ve kütle dengesi kurularak oluşturulan modele ek olarak ürünün son nem içeriğinin bulunabilmesi için desorpsiyon izotermi formunda faz denge ilişkisi kullanılır. Bir önceki modelden farklı olarak, denge temel alınan matematiksel modelde, kurutulan maddenin nem içeriği, kullanıcı tarafından değil deneysel sonuçlar yardımıyla belirlenir. Termodinamik denge koşullarında tüm fazlardaki kimyasal potansiyel eşittir. Desorpsiyon izotermi sıcaklık, basınç, kompozisyonun yanı sıra katının fiziksel ve kimyasal yapısına da bağlıdır. Burada anahtar faktör nem ile katı arasındaki bağlanma enerjisidir. Fiziksel yapıya bağlılıktan dolayı desorpsiyon izotermi deneysel ölçümlerle elde edilir. Kurutulacak ürün için elde edilen desorpsiyon izotermi yukarıda bahsedilen ısı ve kütle dengesi eşitlikleri ile birleştirilerek kurutucu çıkışındaki nem içeriği hesaplanmaktadır. Kısa hesaplama zamanı gerektiren denge modelinde, giriş şartlarından başka kurutulacak maddenin desorpsiyon izotermi de bilinmesi yeterlidir. Bu modelin dezavantajları ise desorpsiyon izotermi deneysel olarak hesaplanmak zorunda olması ve kurutulan ürünün çıkış havası ile dengede olduğu varsayımdır. Model, dengeye ulaşamayan şartlar için tanımlanacak bir dengeye yaklaşma faktörü kullanılarak da kurulabilir

ancak işletim parametrelerinin değiştirilmesinin kurutucu performansına etkileri hakkında bilgi vermez.

Püskürtmeli kurutucu içindeki partiküller dengeye ulaşmaya uzaksa, partiküllerin kuruma hızı ve kurutucuda kalma zamanlarının dikkate alındığı ve katı üründeki nem miktarının daha gerçekçi hesaplandığı bir model gereklidir. Basitleştirilmiş partikül hareketlerinin temel alındığı modelin özelliği, damlacık kuruma hızı ile damlacığın son nem içeriğinin HAD simülasyonu ile belirlenen gaz akış alanı ve partikül yörüngelerine ihtiyaç duymadan hesaplanıyor olmasıdır.

Basitleştirilmiş partikül hareketlerinin temel alındığı modellemede kurutucuda kalma süreleri, partikülün izlediği yol belirlenerek değil ampirik modeller kullanılarak hesaplanır. Ampirik modellerin kullanılması yeni kurutucu tasarımı veya mevcut kurutucu modifikasyonlarında yeterli değildir. En gelişmiş model seviyesi olan gaz ve partikül simülasyonu temel alınan modelde, gaz akışı ve damlacık – partikül hareketleri teorik olarak hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) ile hesaplanır. Disodyum oktaborat kurutulan püskürtmeli kurutucu modellemesinin yapıldığı çalışmanın bu aşamasında temel yaklaşım olarak kabul edilen “2B seviyesi matematiksel modelin” ayrıntıları Bölüm 5.3’ de anlatılmıştır.

5.3 Püskürtmeli Kurutucu Modellemede HAD Yaklaşımı

Püskürtmeli kurutucu içerisindeki akışta kurutucu gaz veya akışkan sürekli faz, damlacık veya partikül ise dispers faz olarak tanımlanır. Genel olarak yer değiştirme ve fazlar arası momentum, kütle ve ısı transferinin etkisi ile dispers fazın hareketi sürekli fazdan, sürekli faz ise dispers fazdan etkilenir. İki yönlü etkileşimin kuvvetliliği, partiküllerin boyutu ve yoğunluğuna bağlıdır. Fazlar arası sıcaklık farkından dolayı gerçekleşen ısı transferi ile eş zamanlı gerçekleşen kütle transferi damlacıklar üzerinde boyut değişimine sebep olur.

Bilgisayar işlemcilerindeki gelişmelerin, Navier – Stokes denklemlerinin kabul edilebilir zamanlarda çözülebilmesini mümkün kılması, püskürtmeli kurutucuların daha doğru bir şekilde modellenebilmesine olanak sağlamıştır. Hesaplamalı akışkanlar dinamiği ilk kez Crowe (1980) tarafından püskürtmeli kurutuculara uygulanmıştır. Bu temel yaklaşım, ayrık (discrete) damlacık modeli veya PSI-Cell (particle source in cell) olarak tanımlanmıştır. PSI-Cell modelinde, sürekli faz olarak

kabul edilen gaz faz (Euler yaklaşımı), basınç, hız ve sıcaklık - nem alanları ile tanımlanırken, sürekli olarak kabul edilmeyen damlacıklar ise hız, sıcaklık, kompozisyon ve izlenen yörünge boyunca boyut değişimleri ile karakterize edilmiştir (Lagrange yaklaşımı). Crowe tarafından önerilen modelde, sürekli faz için oluşturulan sonlu farklar yapısı ile dispers faz için yazılan yer değiştirme eşitlikleri birleştirilmiştir. Akış alanı ağlara ayrılmış ve her bir ağ etrafında hesaplama hücreleri tanımlanmıştır. Bu hesaplama hücreleri, sürekli faz için kontrol hacmini temsil etmektedir. Damlacıklar, her bir kontrol hacminde kütle, momentum ve enerji kaynağı olarak ele alınmış, hesaplama, sürekli ve damlacık fazda başarılı bir yakınsama sağlanana kadar devam ettirilmiştir.

PSI-Cell modelinde giriş parametreleri, kurutucu boyutları, kurutma havasının sıcaklığı, debisi ve nem değerleri ile nozülünden püskürtülen damlacıkların boyut dağılımı, sıcaklığı ve besleme debisidir. Kurutucu geometrisi içindeki her bir damlacığın boyutu, ilk hızları, başlangıç noktaları ve açıları belirlenmiştir. Modelin çıkış parametreleri, kurutucu içinde oluşturulan her bir hesaplama hacminde sürekli faza ait eksenel ve radyal hız komponentleri, basınç, sıcaklık ve nem değerleridir. Damlacık fazında ise, izlenen yörünge boyunca eksenel ve radyal hızlar, damlacık çapı ve sıcaklığı çıkış parametrelerini oluşturmaktadır.

Sürekli faz için süreklilik, momentumun korunumu (eksenel ve radyal), enerjinin korunumu ve su buharı süreklilik denklemini içeren diferansiyel denklemlerin akış alanı içindeki her bir hesaplama hacminde integrali alınmıştır. Elde edilen cebirsel eşitliklerde, gaz basıncı, eksenel ve radyal hızlar, sıcaklık ve nem değerlerini içermektedir. Bu denklemler ayrıca damlacıklardan sürekli faza, sürekli fazdan damlacıklara taşınımı gösteren kaynak terimlerini de içermektedir. Tüm eşitlikler için, kontrol hacminin merkezi noktalarındaki bağlı değişken, dört komşu noktanın ve bu kaynak terimlerin değerine bağlı olarak tridiagonal matris algoritması ve Gauss-Siedel metodu birlikte kullanılarak hesaplanmıştır.

PSI-Cell yaklaşımı, püskürtmeli kurutucu modellemede diğer araştırmacılar tarafından geliştirilerek uygulanmaya devam edilmiştir. Papadakis ve King (1988a), model üzerinde atomizasyona yakın bölgede grid sayısını artırarak ve toplam hava, su ve entalpi denklemlerini programa ekleyerek modifiye etmiş, yürüttükleri deneysel çalışmada ölçülen sıcaklık ve nem değerleri ile modifiye edilmiş model sonuçlarının daha uyumlu olduğunu gözlemlemişlerdir. Kieviat (1997a), paralel akışlı ve basınç

nozülü kullanılan püskürtmeli kurutucu için CFX ticari yazılımı kullanarak HAD simülasyonu gerçekleştirmiş, simülasyon sonuçlarını elde edilen deneysel veriler ile karşılaştırmışlardır.

Huang ve diğ., (2003a), paralel akışlı püskürtmeli kurutucuda farklı kurutucu geometrilerinde Fluent yazılımı yardımı ile gerçekleştirdikleri simülasyonda, klasik konik taban üzerine silindir geometrisinin yanı sıra, tamamen konik, fener ve kum saati şekillerinin kurutucu performansı ve partikül kalma sürelerine etkisini incelemişlerdir. Tasarımcıların, klasik konik taban üzerine silindir geometrisinin dışında geometrilere de yönelebileceklerini göstermek amacıyla yapılan denemelerde kurutucu duvarı ile damlacıklar arasındaki etkileşimin teorik açıdan geliştirilmesi gerektiği sonucuna varmışlardır.

Huang ve diğ., (2003b), paralel akışlı püskürtmeli kurutucuda basınçlı nozülünden püskürtülen damlacıkların kurutulmasında gerçekleştirdikleri parametrik analiz ile, işletme parametrelerinin, damlacık yörünge ve hız bileşenleri ile kurutucu içerisindeki kurutma havasının hız bileşenleri, sıcaklık ve nem dağılımları üzerine etkilerini incelemiş, deneysel olarak ölçülen değerlerle karşılaştırmışlardır.

Genelde basınçlı nozül sistemine sahip kurutucular için gerçekleştirilen HAD simülasyonu, Huang ve diğ., (2004) tarafından, dönen disk tipi atomizerin kullanıldığı bir kurutucu konfigürasyonuna uygulanmış, türbülans modellerinin performansları incelenmiştir. Standart $k-\varepsilon$, realizable $k-\varepsilon$, RNG $k-\varepsilon$ ve Reynolds gerilimi türbülans modellerinin karşılaştırıldığı çalışmada, dönen disk tipi atomizasyon için deneysel verilere en yakın sonuçların RNG $k-\varepsilon$ türbülans ile elde edildiği belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada Huang ve diğ., (2005), maltodekstrin çözeltisinin kurutulduğu püskürtmeli kurutucuda aynı işletme şartlarında, dönen disk tipi atomizer ile basınçlı nozülün performanslarını karşılaştırmışlardır.

Yukarıda temel yaklaşımı özetlenen PSI-Cell modelinde, sürekli faz kabul edilen kurutma havasına ait temel korunum denklemleri, damlacıklara ait yörünge eşitlikleri ve HAD uygulamalarında önerilen kuruma modelleri takip eden bölümlerde anlatılmıştır.

5.3.1 Temel korunum denklemleri (sürekli faz)

Akışı tanımlayan temel diferansiyel denklemler, sabit bir denetim hacmi (dx , dy , dz) seçilerek, elemanın her bir kenarından geçen akışın tek boyutlu olduğu kabulü ile

türetilir. Denetim hacmi içinde kütle korunumu denklemi, yoğunluk ve hızın sürekli fonksiyonlar olması dışında başka bir kabul gerektirmediği için genellikle *süreklilik denklemi* olarak bilinir. Sıkıştırılabilir akışkanlar için **kütle** ve **momentum** korunum eşitliklerinin (Navier–Stokes eşitlikleri) kartezyen tensör formunda ifadeleri aşağıda verilmiştir.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = s_m \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i - \tau_{ij}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + s_i \quad (5.2)$$

Burada; t – zaman (s)

x_i – kartezyen koordinatlar ($i = 1, 2, 3$)

u_i – x_i yönünde hareket eden akışkanın mutlak hız komponenti

p – piezometrik basınç

ρ – yoğunluk

τ_{ij} – gerilme bileşenleri

s_m – kütle kaynağı

s_i – momentum kaynağı bileşenleri

Türbülent akış için τ_{ij} ;

$$\tau_{ij} = 2\mu s_{ij} - \frac{2}{3}\mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} - \overline{\rho u_i u_j} \quad , \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (5.3)$$

Burada μ , akışkanın moleküler dinamik viskozitesini, $s_{i,j}$ gerilme (strain) tensörünü ifade etmektedir. Newtonyan akışkan için türbülent akış rejiminde $s_{i,j}$;

$$s_{i,j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (5.4)$$

olarak tanımlanır. Eşitlik (5.3) ve (5.4), Eşitlik (5.2)'de yerine konulursa, momentumun korunumu:

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{\rho u_i u_j}) + s_i \quad (5.5)$$

Entalpi dengesi:

Statik Entalpi:

Akışkan karışımında, entalpi korunum eşitliği aşağıdaki genel formda ifade edilmiştir.

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j h + F_{h,j}) = \frac{\partial p}{\partial t} + u_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + s_h \quad (5.6)$$

Statik entalpi h , termal ve kimyasal komponentlerin toplamı olarak tanımlanır.

$$h \equiv \bar{c}_p T - c_p^0 T_0 + \sum Y_m H_m = h_t + \sum Y_m H_m$$

Burada;	h	– statik entalpi
	h_t	– termal entalpi
	$F_{h,j}$	– x_j yönünde enerji akısı
	T	– sıcaklık
	Y_m	– m bileşeninin kütleli fraksiyonu
	H_m	– m bileşeninin oluşum ısısı
	s_h	– enerji kaynağı
	$\bar{c}_p$	– T sıcaklığındaki ortalama özgül ısı kapasitesi
	c_p^0	– T_0 (referans) sıcaklıklarındaki özgül ısı kapasitesi

Toplam entalpi dengesi:

Toplam kimyasal-termal entalpi (H) dengesi momentum korunum denklemi (**Eşitlik 5.2**) ve statik kimyasal – termal entalpi eşitliğine (**Eşitlik 5.6**) ait denklemler kullanılarak türetilerek Eşitlik 5.7’ de verilmiştir.

$$\frac{\partial \rho H}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j H + F_{h,j} - u_i \tau_{ij}) = \frac{\partial p}{\partial t} + s_i u_i + s_h \quad (5.7)$$

burada ;

$$H = \frac{1}{2} u_i u_i + h$$

Türbülent akış rejiminde;

$$F_{h,j} = -k \frac{\partial T}{\partial x_j} + \rho \overline{u'_j h'_t} \quad (5.8)$$

$F_{h,j}$ Eşitlik 5.7’ de yerine konulursa:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j h - k \frac{\partial T}{\partial x_j} + \rho \overline{u'_j h'_t}) = \frac{\partial p}{\partial t} + u_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + s_h \quad (5.9)$$

Türbülans Modelleme

Bilindiği gibi akışın karakteristiği, Reynolds sayısına bağlıdır. Reynolds sayısı ise akışkanın fiziksel özellikleri olan viskozite, akış hızı ve akış ortamını karakterize eden uzunluğun fonksiyonudur. Püskürtmeli kurutucularda akış, yüksek hızdan dolayı genellikle türbülanslıdır. Türbülans, bir akış bölgesindeki her noktada ani hızın salınım göstermesi anlamına gelir.

$$u = \bar{u} + u'$$

Türbülans akışkan hareketinde, akışı oluşturan büyüklüklerin zaman ve konuma göre düzensiz değişimler göstermesi nedeniyle, türbülanslı akışkanların çözümlenmesinde istatistiksel ortalama büyüklükler göz önünde bulundurulur. Günümüzde yapılan HAD çalışmalarında; türbülanslı akışı karakterize eden zaman ortalamalı Navier-Stokes denklemleri kullanılmaktadır. Aynı zamanda "Reynolds Denklemleri" olarak da adlandırılan bu denklemler içerisinde, türbülanslı akıştan dolayı ortaya çıkan yeni ek gerilme terimleri yer almaktadır. Bu ek terimleri, hız ve basınç gibi ortalama akış büyüklüklerine bağlı olarak tanımlama işlemi "türbülans modelleme" olarak adlandırılmaktadır (Anderson ve diğ., 1984).

Türbülans modellemede, ek gerilme terimlerinin yeni bağıntılar ile tanımlanması sonucunda, türbülans kinetik enerjisi, bu enerjinin kaybolma miktarı gibi bazı yeni büyüklükler ortaya çıkar. Bu büyüklüklerin ortaya çıkması yeni denklemlerin oluşturulmasını gerekli kılar. Günümüzde bilinen bütün türbülans modellerinin geçerli olduğu akış koşulları ve türleri birbirinden farklıdır. Bütün koşullar için geçerli olan bir türbülans modeli henüz geliştirilememiştir. Bir türbülans modelinin geçerliliği, belirli bir problem için yapılan sayısal hesaplama sonuçları ile deneysel ölçümler karşılaştırılarak mutlaka test edilmelidir (Anderson ve diğ., 1984).

Boussinesq (1877) tarafından yapılan bir öneriye göre, türbülanslı kayma gerilmeleri ile ortalama hız gradyanları arasındaki ilişki, bir türbülans (girdap) viskozitesi tanımı ile kurulmaktadır. Reynolds denklemlerinin çözülmesinde kullanılan türbülans modelleri, iki kategoriye ayrılır. Birinci kategoride Boussinesq yaklaşımı veya türbülanslı viskozite yaklaşımının kullanıldığı türbülans modelleri, ikinci kategoride gerilme denklemi modelleri yer almaktadır. Bu iki kategori içerisinde yer alan

türbülans modelleri için yapılan bir diğer sınıflandırmada ise; türbülans modelleri, üretilen ek diferansiyel denklemlerin sayısına göre düzenlenir (Anderson ve diğ., 1984).

Türbülans modelleri ile ilgili bir üçüncü kategoride ise, Reynolds denklemlerine kısmen dayalı modeller yer almaktadır. Yaygın olarak kullanılan türbülans modelleri; karışım uzunluğu modeli, k - ε modeli, cebirsel gerilme modeli, Reynolds gerilme modeli ve büyük girdap benzeşimi modelidir (Haines ve diğ., 1982).

Yukarıda bahsedilen ek viskozite terimini hesaplamak için araştırmacılar tarafından çeşitli modeller sunulmuş olup, bu modellerin arasında en yaygın kullanılan standart k - ε modelidir. Bu modelde ' k ' türbülansın kinetik enerjisini, ' ε ' ise türbülansın yutulmasını (dissipation) belirtir. Bu nedenle türbülanslı akışlarda süreklilik ve momentum denklemlerine, türbülans kinetik enerji ve kaybolma denklemleri de eklenmekte, çözülmesi gereken denklemlerin sayısı artmakta ve bu da denklem sisteminin çözümünü zorlaştırmaktadır.

Standart $k - \varepsilon$ Türbülans Modeli: İki denklemlili türbülans modelleri arasında hesaplama ekonomikliği ve pek çok akış olayında kabul edilebilir doğrulukta sonuç vermesi açısından yaygın olarak kullanılan yarı ampirik bir modeldir. Türbülans kinetik enerjisi (k) ve viskoz kaybolma terimi (ε) için yazılan iki adet taşınım denkleminin çözümünü ve türbülans viskozitesinin hesabını içerir.

Türbülans kinetik enerjisi, (k)

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho u_j k - \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] =$$

$$\mu_t (P + P_B) - \rho \varepsilon - \frac{2}{3} \left(\mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \rho k \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \mu_t P_{NL} \quad (5.10)$$

Eşitlikte gösterilen P , P_B ve P_{NL} sırasıyla

$$P \equiv S_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$$

$$P_B \equiv - \frac{g_i}{\sigma_{h,t}} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i}$$

$$P_{NL} = -\frac{\rho}{\mu_t} \overline{u_i u_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \left[P - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \frac{\rho k}{\mu_t} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right]$$

olarak tanımlanır. Lineer modeller için $P_{NL}=0$ ve σ_k türbülent Prandtl sayısıdır.

Eşitlik 5.10' un sağ tarafında verilen terimler sırasıyla, kayma ve normal gerilimden kaynaklanan türbülans üretimini, ikinci terim viskoz kaybolmayı (yutulma), üçüncü terim sıkıştırma etkilerinden kaynaklanan büyütme veya azalmayı, son terim ise lineer olmayan etkileri göstermektedir.

Viskoz kaybolma terimi, (ε);

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho u_j \varepsilon - \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] = c_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left[\mu_t P - \frac{2}{3} \left(\mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \rho k \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right] \\ + c_{\varepsilon 3} \frac{\varepsilon}{k} \mu_t P_B + c_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + c_{\varepsilon 4} \rho \varepsilon \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + c_{\varepsilon 1} \rho \frac{\varepsilon}{k} \mu_t P_{NL} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Burada σ_ε türbülent Prandtl sayısını; $c_{\varepsilon 1}, c_{\varepsilon 2}, c_{\varepsilon 3}, c_{\varepsilon 4}$ ise deneysel model sabitlerini göstermekte olup değerleri Çizelge 5.1' de gösterilmiştir (El Tahry, 1983). Türbülans viskozitesi, μ_t , Eşitlik 5.12 kullanılarak hesaplanır.

$$\mu_t = \rho c_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (5.12)$$

Çizelge 5.1 : Standart k-ε türbülans modeli katsayıları

c_μ	σ_k	σ_ε	σ_h	σ_m	$c_{\varepsilon 1}$	$c_{\varepsilon 2}$	$c_{\varepsilon 3}$	$c_{\varepsilon 4}$	κ	E
0.09	1.0	1.22	0.9	0.9	1.44	1.92	1.44	-0.33	0.419	9.0

RNG k – ε Türbülans Modeli: Girdaplı akışlar için Yakhot ve Orszag (1986) tarafından önerilmiş ve geliştirilmiştir (Yakhot ve diğ., 1992). İki denklemlilik bir model olup esas itibarıyla Navier-Stokes denklemlerinden “renormalizasyon grup teorisi” kullanılarak elde edilmiştir. Bu modelde türbülans kinetik enerjisi (k) ve viskoz kaybolma terimi (ε) için yazılan taşınım denklemleri sırasıyla Eşitlik 5.13 ve 5.14 de verilmiştir;

Türbülans kinetik enerjisi, (k)

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho u_j k - \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] =$$

$$\mu_t (P + P_B) - \rho \varepsilon - \frac{2}{3} \left(\mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \rho k \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \quad (5.13)$$

Viskoz kaybolma terimi, (ε);

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho u_j \varepsilon - \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] = c_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left[\mu_t P - \frac{2}{3} \left(\mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \rho k \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right]$$

$$+ c_{\varepsilon 3} \frac{\varepsilon}{k} \mu_t P_B + c_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + c_{\varepsilon 4} \rho \varepsilon \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \frac{c_\mu \eta^3 (1 - \eta / \eta_0)}{1 + \beta \eta^3} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (5.14)$$

burada $\eta \equiv S \frac{k}{\varepsilon}$ olarak tanımlanmaktadır.

Bu modelde kullanılan katsayılar ait deneysel değerler Çizelge 5.2' de gösterilmiştir (Yakhot ve diğ., 1992).

Çizelge 5.2 : RNG k- ε türbülans modeli katsayıları

c_μ	σ_k	σ_ε	σ_h	σ_m	$c_{\varepsilon 1}$	$c_{\varepsilon 2}$	$c_{\varepsilon 3}$	$c_{\varepsilon 4}$	κ	E	μ_0	β
0.085	0.719	0.719	0.9	0.9	1.42	1.68	1.44	-0.387	0.4	9.0	4.38	0.012

Standart $k - \varepsilon$ eşitlikleri (5.10, 5.11) ile RNG $k - \varepsilon$ eşitlikleri (5.13, 5.14) karşılaştırıldığında, temel fark RNG versiyonunun viskoz kaybolma eşitliğine son bir terimin eklenmesi ve model sabitlerinin farklı olmasıdır. Bu ilave terim, standart $k - \varepsilon$ modelinde olmayan, yüksek kayma oranları ve akım çizgisi eğriliklerinden (distorsiyon) kaynaklanan etkilerin eklenmesi açısından önemlidir. Kayma oranının kuvvetli olduğu durumlarda kaybolma (dissipasyon) oranı artmakta, bu da türbülans viskozitesini ve k değerini azaltmakta, böylece özellikle sirkülasyon bölgelerinin büyüklüğü deneysel verilere daha yakın çıkmaktadır.

5.3.2 Temel korunum denklemleri (dispers faz)

Momentum Eşitliği

Kütlesi m_d olan bir damlacık (veya partikül) için momentum denklemi partiküle etki eden kuvvetlerin toplamı ile ifade edilir. Bir gaz ya da sıvının içinde hareket eden bir

cismin karşılaşacağı sürtünme kuvveti olarak tanımlanan ‘sürüklenme’ (drag) kuvveti, yerçekimi kuvveti, basınç kuvveti ve taşıyıcı akışkanın ivmelenmesi için gereken kuvveti tanımlayan ‘sanal kütle kuvveti’ dikkate alınarak elde edilen momentum denklemi Eşitlik 5.15’ de verilmiştir.

$$m_d \frac{du_d}{dt} = F_D + F_p + F_{VM} + F_B \quad (5.15)$$

Bu kuvvetler sırasıyla;

$$\text{sürüklenme kuvveti: } F_D = \frac{1}{2} C_D \rho A_d |u - u_d| (u - u_d)$$

$$\text{basınç kuvveti: } F_p = -V_d \nabla p$$

$$\text{sanal kütle kuvveti: } F_{VM} = -C_{VM} \rho V_d \frac{d(u_d - u)}{dt}$$

Burada C_D : Sürüklenme katsayısı, A_d : damlacığın kesit alanı, V_d : damlacığın hacmi, ∇p : taşıyıcı akışkandaki basınç gradyanı ve C_{VM} sanal kütle sabitini göstermektedir. Küresel damlacıklar için sanal kütle sabiti 0.5 kabul edilmektedir (Drew 1987, Ishii ve Mishima 1984). Partikülün izlediği yol, partiküle etki eden kuvvetlerin gösterildiği Eşitlik 5.15’ in çözümü ile belirlenir. Reynolds sayısına bağlı sürüklenme katsayısı Eşitlik 5.16 da verilmiştir.

$$C_D = \begin{cases} 24(1 + 0.15 \text{Re}_d^{0.687}) / \text{Re}_d, & \text{Re}_d \leq 10^3 \\ 0.44 & , \text{Re}_d > 10^3 \end{cases} \quad (5.16)$$

Burada Re_d , damlacık Reynolds sayısını göstermekte olup hava ve damlacıklar arasındaki hız farkı temel alınarak elde edilir.

$$\text{Re}_d \equiv \frac{\rho |u - u_d| D_d}{\mu} \quad (5.17)$$

Sürüklenme katsayısı Eşitlik 5.15’ te yerine konulursa, damlacık veya partikülün izlediği yol (yörünge);

$$\frac{du_d}{dt} = \frac{3\mu}{4\rho_d D_d} C_D (u - u_d) |u - u_d| + g - \frac{\rho}{2\rho_d} \frac{d(u_d - u)}{dt} - \frac{\nabla p}{\rho_d} \quad (5.18)$$

Eşitlik 5.17’ de verilen Re_d , Eşitlik 5.18’ de yerine konulursa, damlacık üzerine etki eden yerçekimi, sürüklenme ve diğer kuvvetleri (f_{xi}) içeren yörünge eşitliği elde edilir:

$$\frac{du_{d,i}}{dt} = \frac{3\mu Re_d}{4\rho_d D_d} C_D (u_i - u_{d,i}) + g_i + f_{xi} \quad (5.19)$$

5.3.3 Damlacık kuruma modelleri

HAD yazılımlarında kullanılan kuruma modelleri genel olarak deneysel ve kuramsal olarak ikiye ayrılabilir. Kuramsal yaklaşımın başında difüzyon modeli gelmektedir. Difüzyon modeli damlacık içerisindeki fiziksel değişimlerin de göz önüne alınarak kurutma havası ile damlacık arasındaki taşınım olaylarının hesaplandığı gerçekçi bir modeldir. Özellikle gıda ürünlerinin kurutulmasında difüzyon modelinin HAD yazılımlarına uygulandığı pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir (Straatsma ve diğ. 1999; Adhikari ve diğ. 2003; Verdumen ve diğ. 2004; Lo, 2005). Difüzyon modelinde her ne kadar fiziksel özellikler işin içine katılıyorsa da, hesaplama yapılan hacimdeki hücreler içinde yer alan her bir damlacık için sayısal çözüm gerçekleştirildiğinden oldukça uzun hesaplama süresine gereksinim duymaktadır. Deneysel yaklaşım, toplu parametre (lumped) modelleri olarak bilinmektedir. Bu modeller HAD çalışmalarında pek çok araştırmacı tarafından tercih edilmiştir (Langrish ve Kockel 2001, Chen ve Lin 2005, Woo ve diğ., 2008). Hesaplama zamanının, difüzyon modeli ile karşılaştırıldığında oldukça kısa olduğu bu modellerde, damlacıkların fiziksel özellikleri yerine, geliştirilen yarı ampirik eşitliklerle damlacık yüzeyi ile gaz faz arasındaki ara yüzeyde ısı ve kütle transferi hesaplanmaktadır. Yapılan araştırmalar bu modellerin hassasiyetinin kabul edilebilir bir düzeyde olduğunu göstermektedir (Harvie ve diğ. 2002, Woo ve diğ. 2008).

Püskürtmeli kurutucu HAD simülasyonlarında kullanılan 3 tip damlacık kuruma modeli vardır. ‘Karakteristik kuruma eğrisi modeli’, ‘reaksiyon mühendisliği yaklaşımı’ ve ‘difüzyon modeli’ olarak bilinen bu modeller, takip eden alt bölümlerde verilmiştir.

5.3.3.1 Karakteristik kuruma eğrisi (CDC) modeli

Langrish and Kockel (2001), damlacık kuruma hızına katı içeriğinin etkisinin “karakteristik kuruma eğrisi” kullanılarak belirlenebileceğini ifade etmişlerdir. Bu

modele göre, katı içeren damlacığın kuruma hızı N (kg/s), saf damlacığın kuruma hızının $\hat{N}$ (kg/s) bir fonksiyonudur.

$$f = \frac{N}{\hat{N}} \quad (5.20)$$

Saf damlacığın kuruma hızı (kg/s),

$$-\frac{dm_d}{dt} = \gamma A_d (P_{v,s}(T_d) - P_{v,\infty}) \quad (5.21)$$

Saf damlacığın sıcaklığı

$$c_{p,d} m_d \frac{dT_d}{dt} = h A_d (T_g - T_d) + \lambda \frac{dm_d}{dt} \quad (5.22)$$

Burada, m_d damlacığın kütlesi (kg); γ , kısmi basıncın sürücü kuvvet olduğu kütle transfer katsayısı ($\text{kg s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$); A_d damlacığın yüzey alanı; $P_{v,s}$, nem komponentinin doymuş buhar basıncıdır. Isı ve kütle transfer katsayıları ampirik korelasyonlar eşitlikleri kullanılarak bulunabilir. Damlacıklar sıcaklığın etkisi ile kısa zamanda dinamik denge sıcaklığına (yaş termometre sıcaklığı) gelirler. Dinamik denge sıcaklığında, Eşitlik 5.22' nin sol tarafı 0 olur ve yaş termometre sıcaklığı (T_{wb}) Eşitlik 5.23 den hesaplanabilir.

$$h A_d (T_g - T_{wb}) = -\lambda \frac{dm_d}{dt} = \lambda \gamma A_d [P_{v,s}(T_{wb}) - P_{v,\infty}] = \lambda \hat{N} \quad (5.23)$$

Karakteristik kuruma eğrisi konseptine göre, relatif kuruma hızı (f) sadece nem içeriğinin fonksiyonudur. Sabit kuruma periyodunda;

$$f = 1, \quad X > X_c \quad (5.24)$$

Azalan kuruma periyodunda;

$$f = \frac{(X - X^*)}{(X_c - X^*)}, \quad X \leq X_c \quad (5.25)$$

Burada X^* verilen şartlardaki denge nem oranını, X_c ise kritik nem oranını göstermektedir. Karakteristik kuruma eğrileri kullanılarak türetilen bu model Woo ve. diğ. (2008) tarafından modifiye edilerek, kritik nem oranı, başlangıç nem oranına eşit olduğu ve kuruma hızının nemin fonksiyonu olarak konveks biçiminde azaldığı

kabulü ile türetilmiştir. Önerilen relatif kuruma hızı (f) Eşitlik 5.26 ile ifade edilmiştir:

$$f = \left[\frac{(X - X^*)}{(X_c - X^*)} \right]^n, \quad X \leq X_c \quad (5.26)$$

5.3.3.2 Reaksiyon mühendisliği yaklaşımı (REA)

Reaksiyon mühendisliği yaklaşımı (REA) damlacık kurutulması sırasında nemin yüzeyden buharlaşmasının aşılması gerekli bir enerji bariyeri olarak, bir aktivasyon prosesi şeklinde düşünülmesi teorisine dayanır (Chen ve Xie, 1997). Reaksiyon mühendisliği yaklaşımında kuruma hızı şu şekilde açıklanır:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\gamma A}{m_s} (\psi P_{v,s}(T_d) - P_{v,\infty}) \quad (5.27)$$

Burada m_s , damlacıktaki katı kütlesini, γ , kütle transfer katsayısını (m.s^{-1}), $P_{v,s}$, damlacık yüzeyindeki kısmi buhar basıncını (Pa), $P_{v,\infty}$, damlacığı çevreleyen havanın kısmi buhar basıncı (Pa), T_d , damlacık sıcaklığını (K) göstermektedir. Bu modelde anahtar komponent olan ve ara yüzeydeki doymun neme bağlı olarak tanımlanan dönüşüm oranı, ψ (*fractionality*), damlacık yüzeyi tamamen su ile kaplı iken $\psi=1$, kurutulan materyal denge nemine ulaştığında ise $\psi=0$ olarak kabul edilmektedir. Dönüşüm oranının, nem ve sıcaklığın fonksiyonu olarak matematiksel ifadesi Eşitlik 5.28' de verilmiştir.

$$\psi = \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{RT}\right) \quad (5.28)$$

burada ΔE_v ortalama nem oranına bağlı olan aktivasyon enerjisini göstermektedir. Chen ve Lin (2005), Eşitlik 5.29' un tüm kurutma şartlarında geçerli olacağını belirtmişlerdir.

$$\frac{\Delta E_v}{\Delta E_{v,\infty}} = a e^{-b(X-X_\infty)^c} \quad (5.29)$$

Burada $\Delta E_{v,\infty}$ denge nem oranına bağlı olan aktivasyon enerjisini a, b ve c model parametrelerini göstermektedir. Eşitlik 5.28 ve 5.29 birleştirildiğinde,

Yüksek nem oranlarında: $\frac{\Delta E_v}{\Delta E_{v,\infty}} \rightarrow 0$, $\psi \rightarrow 1$

Düşük nem oranlarında: $\frac{\Delta E_v}{\Delta E_{v,\infty}} \rightarrow 1$, $0 < \psi < 1$

5.3.3.3 Difüzyon modeli

Damlacığın kurutulması sırasında, damlacığa dışarıdan transfer edilen ısı ile madde yüzeyindeki suyun hava akımı içerisine buharlaştırılması ve suyun yüzeyden buharlaşmaya başlaması ile aynı zamanda maddenin iç kısımlarındaki nemin yüzeye hareketi önemli rol oynamaktadır. Transfer edilen ısı veya kütle (ϕ) için genel taşınım denklemi:

$$\phi = k \times A \times \Delta X \quad (5.30)$$

Burada k , transfer katsayısını, A , temas alanı, ΔX , sürücü kuvveti göstermektedir. Isı transferinde sürücü kuvvet damlacık yüzeyi ile hava akımı arasındaki sıcaklık farkı iken kütle transferi için sürücü kuvvet:

$$\Delta X = c_a^* - c_a \quad (5.31)$$

Burada c_a^* damlacık yüzeyi ile dengede olan havadaki nemin c_a ise damlacıktan uzaklaşan nemin konsantrasyonunu göstermektedir. Denge nem konsantrasyonu c_a^* , karakteristik kuruma eğrileri kullanılarak hesaplanabileceği gibi sorpsiyon kinetiği, geçirgenlik metotları, veya konsantrasyon – uzaklık eğrileri kullanılarak da bulunabilir (Morinos-Kouris ve Maroulis, 2006).

Küresel damlacıklar için transfer katsayıları Ranz – Marshall (1952) korelasyonu kullanılarak hesaplanabilir. Isı aktarımı için:

$$Nu = \frac{hd}{k} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (5.32)$$

Kütle aktarımı için:

$$Sh = \frac{\rho l}{D_{AB}} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (5.33)$$

Burada Nu , Re , Pr , Sh , Sc sırasıyla boyutsuz olan Nusselt, Reynolds, Prandtl, Sherwood sayılarıdır.

Damlacık içinde kondüksiyon ile ısı transferi kütle transferine göre oldukça çabuk gerçekleşir. Özellikle küçük çaplı damlacıklar içinde sıcaklığın sabit olduğu kabul edilirse, damlacık içindeki nem hareketi kuruma hızını belirleyen faktör olur. Nem difüzyonunun tek yönlü olduğu (radyal) ve nem taşınımının difüzyondan başka yolla olmadığını kabul edilirse, küresel cisimler için nem konsantrasyonu değişimi Eşitlik 5.34' deki gibi gösterilebilir.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (5.34)$$

Burada r , radyal koordinat, c , nem konsantrasyonu (kg/m^3) ve D , difüzyon katsayısını (m^2/s) göstermektedir.

Damlacık yüzeyindeki buharlaşma hızı, damlacığı çevreleyen havanın kısmi buhar basıncı ve damlacık yüzeyindeki kısmi buhar basıncına bağlıdır. Kütle transfer hızı (kg.s^{-1});

$$\dot{m} = \mathcal{A} \frac{M_w}{R} \left(\frac{P_{w,s}}{T_d} - \frac{P_{w,\infty}}{T_\infty} \right) \quad (5.35)$$

Damlacık yüzeyindeki kısmi buhar basıncı, yüzey nem içeriği ve damlacık sıcaklığına bağlı olarak *sorpsiyon izotermi*leri kullanılarak hesaplanabilir. Su aktivitesi (a_w), damlacıkla denge durumundaki su buharı kısmi basıncı ($P_{w,s}$) ile aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basınçlarının oranı (P_{wa}) olarak tanımlanır.

$$P_{w,s} = a_w P_{wa} \quad (5.36)$$

Kısmi buhar basıncı havanın nem içeriğine, x_a bağlı olarak kuru temelde açıklanır.

$$x_a = \frac{x_m}{1 - x_m} \quad (5.37)$$

Burada x_m toplam kütle temel alınarak hesaplanan nem oranını yaş temelinde göstermektedir. Damlacığı çevreleyen havanın kısmi buhar basıncı;

$$P_{w,\infty} = \frac{x_a P_t}{\frac{M_w}{M_a} + x_a} \quad (5.38)$$

ile hesaplanır. Burada M_w ve M_a sırasıyla su ve havanın molekül ağırlığını, P_t ise toplam basıncı ifade etmektedir.

5.4 DSOB Kurutulan Püskürtmeli Kurutucunun Modellenmesi ve HAD

Simülasyonu

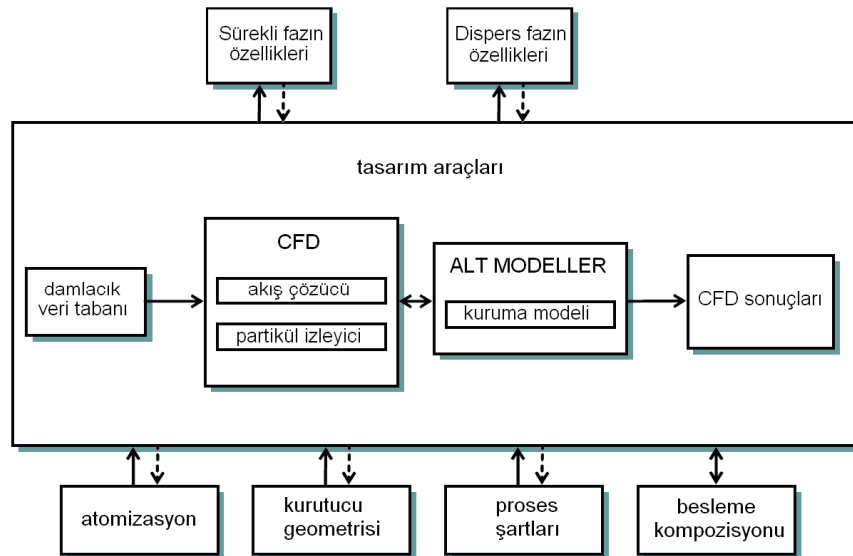
Çalışmanın bu aşamasında, püskürtmeli kurutucuda disodyum oktaborat tetrahidrat üretiminde kurutma parametrelerinin ürün üzerinde etkilerinin teorik olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Deneysel olarak işletme parametrelerinin sonuç ürün üzerine etkileri incelenirken (Bölüm 3), elde edilen ürünün kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve morfolojisinin damlacığın kuruma hızından etkilendiği belirlenmişti. Bu bölümde, kurutucudaki kurutma havası ve damlacık yörüngelerinin, damlacıkların kurutucu içinde kalma sürelerinin, kurutucu içindeki sıcaklık ve nem dağılım profillerinin belirlenmesi ve her bir damlacığın kuruma hızının hesaplanması için modelleme ve HAD simülasyonu gerçekleştirilecektir. Ayrıca deneysel olarak ölçülen sıcaklık ve nem değerleri ile model sonuçları karşılaştırılarak modelin geçerliliği test edilecektir.

Bölüm 5.3’ de ayrıntıları verilen PSI-Cell modeli temel alınarak, problemi tanımlayan temel korunum denklemlerinin çözümünde sonlu hacimler metodu ile çalışan STAR-CD yazılımı kullanılmıştır. STAR-CD, oluşturulacak matematiksel modeldeki kısmi diferansiyel denklem setlerinin çözümü için iteratif sayısal yaklaşımlar sağlamaktadır.

STAR-CD yazılımı ön işlemci, çözücü ve son işlemci bölümlerinden oluşmaktadır. Sayısal çözüm sürecinden önce yapılması gereken işlemler olarak tanımlanan ön işlem aşamasında, kurutucu geometrisinin tanıtılması, sayısal hesaplamanın gerçekleştirileceği söz konusu geometriye uygun hücrelerin oluşturulması, akışkan özellikleri ile sınır ve başlangıç şartlarının programa girilmesi gerekmektedir. Yazılım paketi, incelenen problemin sayısal denklemlerini çözecek bir algoritma içermektedir. Bu algoritma yardımıyla, ön işlemciye verilen sınır şartları kullanılarak problemi tanımlayan diferansiyel denklemlerin çözümü gerçekleştirilmektedir. Çözüm tamamlandıktan sonra, son işlemci her bir hesaplama hücresindeki model sonuçlarını görmek için kullanılmaktadır.

Modele ait blok diyagram Şekil 5.1’ de verilmiştir. Model iki ana bölümden oluşmaktadır. Bunlardan birincisi akış alanlarını ve partikül yörüngelerini Euler/Lagrange yaklaşımı ile hesaplamakta kullanılan HAD çözücü, diğeri ise kuruma alt modelidir. Akış çözücü ve partikül izleyici (tracker) sonuçlarını kullanarak, gerekli parametreleri (difüzyon katsayısı, denge nem oranı) kurutulan

maddeye ait veri tabanından alan kuruma modeli, buharlaşma debisi ve partikül içindeki nem dağılımını hesaplamakta kullanılmaktadır. HAD simülasyon çalışmalarında, kuruma modeli olarak, en gerçekçi sonuçları verdiği olarak belirtilen ‘difüzyon modeli’ seçilmiştir.



Şekil 5.1 : HAD modeli blok diyagramı

Kurutucu geometrisinin hesaplamalar için hücrelere ayrılması, proses şartları, başlangıç damlacık özelliklerinin belirlenmesi ve hesaplama sırasında HAD çözücünün yararlanacağı ürün özelliklerine ait veri tabanının yazılımın ön işlemcisine tanıtılması gerekmektedir. Simülasyon için giriş parametreleri; kurutucu geometrisi (kurutucu komponentlerinin boyutları, kurutma havasının giriş ve çıkış alanları), dispers fazın başlangıç şartları (damlacık boyut dağılımı, atomizerin yeri ve damlacıkların ilk hızları), işletme şartları (çözelti besleme debisi, katı içeriği, kompozisyonu ve sıcaklığı ile kurutma hava debisi, nemi ve sıcaklığı) ve proses değişkenlerinin fonksiyonu olarak tanımlanan ürün özellikleridir (kuru ürünün yoğunluğu, difüzyon katsayısı).

Ön işlemciye parametrelerin tanımlanmasından sonra sayısal çözüm aşamasına geçilir. Hesaplamaya ait algoritma, maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir;

1. Üç boyutlu hücreler, incelenmesi planlanan kurutucu geometrisine uyumlu bir şekilde oluşturulur.
2. Kurutucu içindeki gaz akış alanı, kütle ve momentum korunum eşitliklerinin (**Eşitlik 5.1, 5.5**) çözümü ile hesaplanır. Bununla beraber üç boyutlu olarak

oluşturulan her bir hücre içerisinde enerji (Eşitlik 5.6) ve türbülans büyüklükleri hesaplanır (Eşitlik 5.13, 5.14, 5.12).

3. Hesaplanan akış alanı içindeki damlacık/partikül yörüngeleri, sürüklenme, yer çekimi ve etki eden diğer kuvvetleri içeren hareket eşitliklerinin (Eşitlik 5.19) çözümü ile hesaplanır.
4. 3. basamağa paralel olarak, damlacıktan ısı ve kütle transfer katsayıları (Eşitlik 5.32, 5.33), denge nem oranı, difüzyon katsayısı ile kuruma modeli kullanılarak (Eşitlik 5.34, 5.35) kuruma hızı hesaplanır.
5. Damlacık veya partikül ile sürekli fazın etkileşimi, sürekli fazın hız, sıcaklık ve nem değerlerine etki eder. Bu etkileşim kaynak terim olarak eklenmek üzere gaz eşitliklerinde geri gönderilerek 2, 3, 4 ve 5 numaralı basamaklar istenen yakınsama sağlanana kadar tekrar edilir.

Algoritmanın, 4. basamağında belirtilen denge nem oranı ve difüzyon katsayısının belirlenmesi için yürütülen deneysel çalışmalar Bölüm 5.4.4 ve 5.4.5’ te anlatılmıştır.

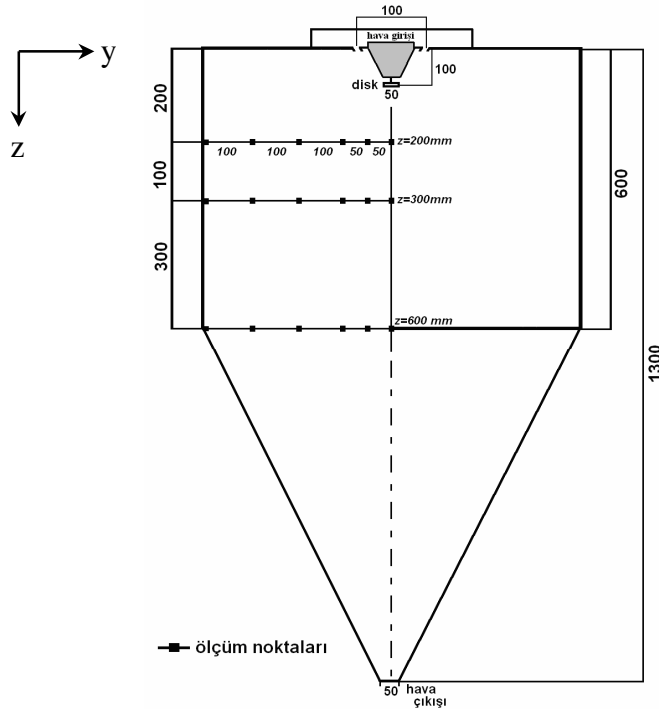
Sayısal çözümde Caretto ve diğ. (1972) tarafından geliştirilen SIMPLE (Semi Implicit Pressure Linked Equation) algoritması kullanılmıştır. Denklemler TDMA (Tri-Diagonal-Matrix-Algorithm) yaklaşımı ile çözülmektedir. Yakınsama sağlandıktan sonra, yazılımın son işlemcisinden, kurutucu içinde oluşturulan her bir hesaplama hacminde sürekli fazın hız bileşenleri, sıcaklık ve nem değerleri ile dispers faza ait; damlacık yörüngeleri, hız bileşenleri, damlacık çapı ve sıcaklık değerleri alınmaktadır.

Deneysel olarak ölçülecek olan kurutucu içerisindeki sıcaklık ve nem dağılımları ile son işlemciden alınacak olan model sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla seçilen işletme parametreleri Çizelge 5.3’ de sunulmuştur.

Çizelge 5.3 : Simülasyonda kullanılan işletme parametreleri

Uygulama No	Hava Giriş Sıcaklığı K	Hava Debisi kg.sa ⁻¹	Besleme Debisi kg.sa ⁻¹
1	483	80	2.8
2	483	80	3.4
3	523	70	4.5
4	523	75	5.6
5	563	75	5.6
6	563	80	6.7

DeneySEL ölçümler, kurutucu içinde belirlenen üç seviyede ve her seviye için altı noktada gerçekleştirilmiştir. Hava dağıtıcısı ve atomizerin konumu göz önüne alınarak, atomizere yakın bölgede radyal yönde 5 cm, duvar bölgesinde ise 10 cm aralıklarla ölçümler yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan pilot ölçek kurutucunun boyutları ve ölçümlerin yapıldığı noktalar Şekil 5.2’ de gösterilmiştir. Simülasyonun ayrıntıları, hesaplamanın anlatıldığı algoritma takip edilerek alt bölümlerde sunulmuştur.

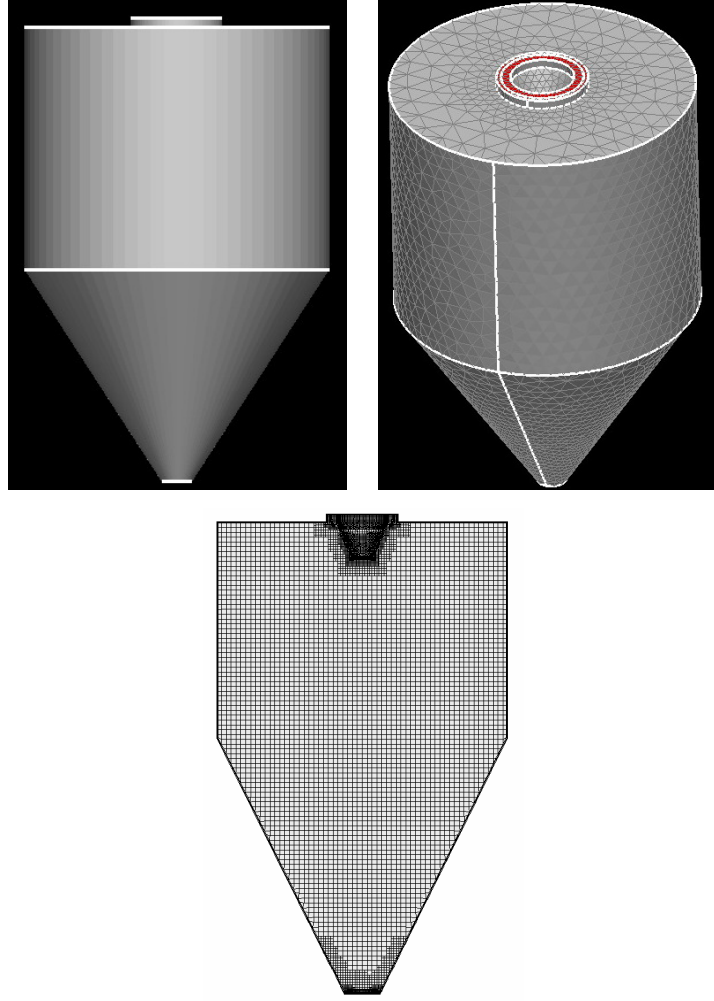


Şekil 5.2 : Kurutucunun boyutları ve ölçüm noktaları
(ölçüler mm cinsindendir)

5.4.1 Üç boyutlu geometrinin oluşturulması

Geometrinin oluşturulmasını problemin etki hacminin belirlenmesi ve bu hacimde hesaplama ağının oluşturulması takip eder. Bilindiği gibi, hesaplama hacmi içindeki hücre yoğunluğu ne kadar fazla olursa genel olarak akışkan dinamiği çözümünün hassasiyeti artar. Ancak bunun geçerli olmadığı durumlar da olabilir. Hücre yoğunluğunun artması hesaplamanın toplam süresini de oldukça arttırır ve hatta hesaplamayı, eldeki bilgisayar sisteminin özellikleri dahilinde imkansız hale getirebilir.

Bu çalışmada kullanılan pilot ölçek püskürtmeli kurutucunun geometrisi Star-Design yazılımı ile, sayısal çözüm ağı ise tetrahedral elemanlar kullanılarak ağ üretici yardımıyla oluşturulmuştur (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 : Paralel akışlı pilot ölçek püskürtmeli kurutucunun üç boyutlu geometrisi ve hücrelerin oluşturulması

Ağ üretecinde, kurutma havası girişi, atomizasyon ve çıkış bölgesindeki hücreler daha sık tutulmuş, hesaplama zamanının makul seviyede olması için kurutucu gövdesi göreceli olarak daha büyük hücelere ayrılmıştır. Hacmi 0.427 m^3 olan pilot ölçek kurutucuda akış alanı, genişliği en büyük 0.02 m , en küçük 0.0025 m olan toplam $311,588$ hücreye ayrılmıştır.

5.4.2 Sıvı atomizasyonu ve boyut dağılımı

Partikül boyutu ve dağılımı damlacıkların boyut ve dağılımıyla direkt ilgili olduğundan bütün damlacıkların dağılımını karakterize eden ortalama damlacık boyutunun belirlenmesi gerekmektedir. Disk tipi atomizerlerde ortalama damlacık boyutu geniş bir aralıkta ve homojen damlacıklar şeklinde üretilir. Boyut dağılımı disk dönme hızının değiştirilmesi ile ayarlanır. Besleme debisindeki değişimlerin damlacık boyutuna etkisi çok daha azdır. Ortalama partikül boyutu Eşitlik 3.4 –

3.6'dan hesaplanabilir. Diğer bir yöntem ise deneysel olarak elde edilen ortalama partikül çaplarından geri hesaplama yapılarak ortalama damlacık çaplarının hesaplanmasıdır (Woo ve diğ., 2008).

Damlacık boyut dağılımı dönen disk tipi atomizasyonu en iyi tanımlayan log-normal dağılım fonksiyonu kullanılarak ifade edilmiştir:

$$m(x) = \frac{1}{xs_g \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \ln(x_m))^2}{2s_g^2}\right) \quad (5.39)$$

Burada x_m , ortalama boyut s_g ise geometrik standart sapmayı göstermektedir. Dağılım fonksiyonu $M(x)$, Eşitlik 5.40' da verilmiştir.

$$M(x) = \int_0^x m(x) \cdot dx \quad (5.40)$$

Nem oranına bağlı damlacık boyutundaki değişim damlacığının gerçek yoğunluğu ve ağırlığı kullanılarak hesaplanabilir. Damlacık yoğunluk değişimi, Eşitlik 5.41' de gösterilmiştir.

$$\frac{1}{\rho_d} = \frac{m_p}{\rho_w} + \frac{1 - m_p}{\rho_{ds}} \quad (5.41)$$

Burada m_p , toplam kütle temel alınarak hesaplanan nem oranını, ρ_d , damlacık yoğunluğunu, ρ_w su yoğunluğunu ve ρ_{ds} helyum piknometresi ile ölçülen kuru ürünün gerçek yoğunluğunu göstermektedir. Partikülün hacmi bilindiği takdirde partikülün çapını hesaplamak mümkün olmaktadır. Sıcaklığın yoğunluk üzerine küçük bir etkisi olduğu göze alınarak yapılan hesaplamalarda 298 K de hesaplanan partikül yoğunluğunun (ρ_{ds}) tüm sıcaklıklar için geçerli olduğu varsayılmış ve kullanılmıştır.

Simülasyon çalışmalarında kullanılan işletme parametreleri için (Çizelge 5.3), Bölüm 3' de deneysel olarak ölçülen ortalama partikül çapları kullanılmış ve ortalama partikül ağırlıkları hesaplanmıştır. Ortalama partikül çapları ve çözeltideki katı oranlarından, ortalama damlacık ağırlıkları ve buradan da ortalama damlacık çapları hesaplanmış ve Çizelge 5.4' de sunulmuştur.

Çizelge 5.4 : Simülasyonda kullanılan partikül ve damlacık özellikleri

Uygulama No	Katı Oranı (kg.kg ⁻¹)	Ortalama Partikül Çapı (μm)	Ortalama Partikül Ağırlığı (kg)	Ortalama Damlacık Ağırlığı (kg)	Ortalama Damlacık Çapı (μm)
1	29.75	31.6	2.33E-11	7.84E-11	51.14
2	30.06	30.9	2.18E-11	7.26E-11	49.83
3	29.66	30.1	2.02E-11	6.80E-11	48.76
4	30.12	29.7	1.94E-11	6.43E-11	47.86
5	29.09	31.6	2.33E-11	8.02E-11	51.52
6	29.11	31.2	2.25E-11	7.71E-11	50.86

Damlacıkların diskten püskürme hız bileşenleri teğetsel hız v_t (m/s) atomizer çapı d (m) ve disk devir sayısı N_d (devir/saniye) kullanılarak hesaplanmıştır (Masters, 1991)

$$v_t = \pi d N_d \quad (5.42)$$

Atomizer dönme hızı, farklı atomizer dönme basınçlarında optik dijital stroboskop (*Digital Instruments, DT-2239*) kullanılarak ölçülmüş ve kalibre edilmiştir. Atomizer dönme hızının N_d (devir/saniye), atomizer basıncına P_{AT} (kg/cm²) bağlı matematiksel ifadesi $N_d = 20.611 \exp(0.5258 \times P_{AT})$ olarak belirlenmiştir.

5.4.3 Türbülans modelleme

Akış alanında türbülans meydana geldiğinden, akışa uygun bir türbülans model kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada, Huang ve diğ., (2004) tarafından, dönen disk tipi atomizasyon için deneysel verilere en yakın sonuçların elde edildiği RNG $k-\varepsilon$ türbülans modeli seçilmiştir. RNG $k-\varepsilon$ modelinde, türbülans büyüklüklerinin hesaplanması için türbülans kinetik enerjisi, k ve viskoz kaybolma miktarı, ε değerlerinin bilinmesi gerekmektedir.

Viskoz kaybolma miktarı, $\varepsilon = \frac{c_\mu^{3/4} k^{3/2}}{l}$ eşitliğinden hesaplanmaktadır. Burada

$c_\mu = 0.09$, k , türbülans kinetik enerjisi ve l , karışım uzunluğunu göstermektedir. Simülasyon çalışmalarında; türbülans şiddeti için %10, karakteristik uzunluk için 0.01 m değerleri kullanılmıştır (Star-CD Methodology Manual).

5.4.4 Denge nem içeriğinin hesaplanması

Bilindiği gibi denge nemi, belirli şartlar altında maddenin kurutulabileceği bir sınır değer olduğundan, kurutma ile ancak bu değerden fazla olan nem uzaklaştırılabilir. Maddelerin belirli bir sıcaklıkta, değişik bağıl nem koşullarında tutulması ile oluşan denge sonucu, maddenin nem içeriği ile ortam bağıl nemi arasında bir ilişki meydana gelmektedir. Bu ilişki sorpsiyon izotermi olarak ifade edilmektedir. Nem içeren maddelerin ağırlık kaybıyla elde edilen eğri desorpsiyon, ortamdan nem alarak, ağırlık artışı sonucu oluşturulan eğri de adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. Maddelerin kurutulması çalışmalarında desorpsiyon izoterm eğrilerinden, kurutulmuş maddelerin raf ömürlerinin saptanmasında da adsorpsiyon izoterm eğrilerinden yararlanılmaktadır.

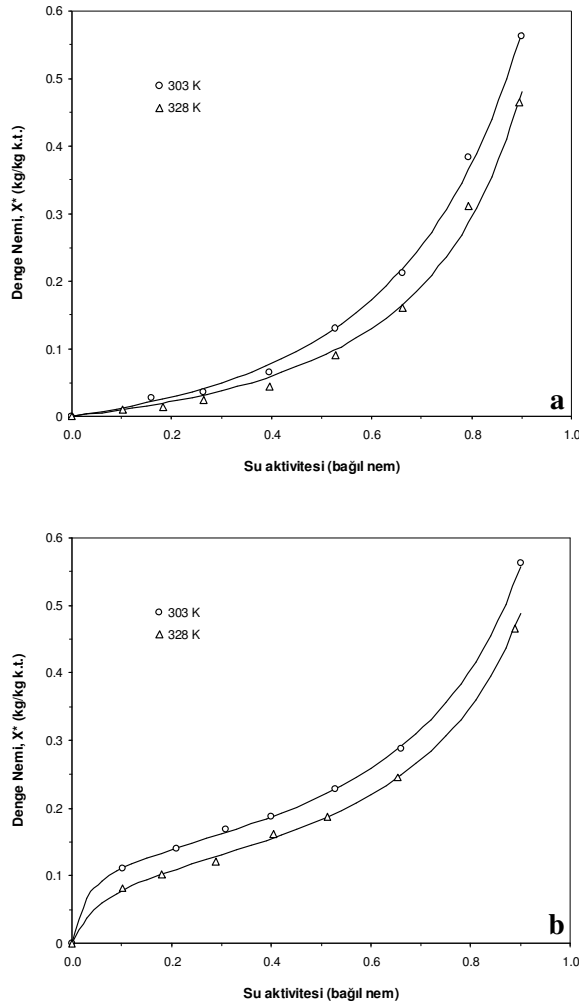
Çalışmanın bu aşamasında, su buharı sorpsiyon deneyleri ile bulunan denge nem oranları ile, Çizelge 5.5’ de verilen izoterm eşitlikleri arasında regresyon analizi yapılarak en uygun model belirlenmiş, daha sonra model eşitliğine ait katsayılar HAD ön işlemcisine tanımlanmıştır.

Çizelge 5.5 : İzoterm eşitlikleri (X^* , denge nem içeriği; r_H , bağıl nem, T , sıcaklık; b_0 , b_1 , b_2 model sabitleri)

İzoterm	Eşitlik
GAB	$X^* = \frac{b_0 b_1 b_2 r_H}{[1 - b_1 r_H][1 - b_1 r_H + b_1 b_2 r_H]}$
BET	$\frac{r_H}{(1 - r_H) X^*} = \frac{1}{b_0 b_1} + \frac{b_1 - 1}{b_0 b_1} r_H$
Oswin	$X^* = b_0 \left(\frac{r_H}{1 - r_H} \right)^{b_1}$
Peleg	$X^* = b_0 \cdot r_H^{b_1} + b_2 \cdot r_H^{b_3}$
Henderson	$X^* = \left[\frac{-\ln(1 - r_H)}{b_0} \right]^{1/b_1}$
Halsey	$X^* = \left[\frac{b_0}{\ln(r_H)} \right]^{1/b_1}$
Smith	$X^* = b_0 + b_1 \cdot \log(1 - r_H)$

Sorpsiyon deneyleri statik gravimetrik metotla çalışan *Hidden Isochema IGA-002* otomatik sorpsiyon cihazı kullanılarak 303 ve 328 K’ de gerçekleştirilmiştir. Her bir sıcaklıkta, bağıl nem (su aktivitesi) değeri 0.1’ den 0.9’ a kadar değiştirilerek deneyler tekrarlanmıştır.

Yaklaşık 100 mg numune cihaza yüklendikten sonra, numuneyi içeren reaktör, ölçümlerin yapılacağı sıcaklığa ısıtılmıştır. Degassing amacıyla reaktör vakuma alınmış (10^{-5} torr) ve numune sabit tartıma gelene kadar yaklaşık bir gün beklenmiştir. Sabit tartıma ulaşıncı, ölçüm alınacak noktaları içeren program hazırlanıp cihaz çalışmaya bırakılmış, denge sağlanana kadar ağırlık kazancı veya kayıpları zamana karşı not edilmiştir. İstenen bağıl nem noktalarında ölçümler tamamlanınca deneylere son verilmiştir. Belirtilen bağıl nem aralığı için elde edilen sonuçlar Şekil 5.4’de sunulmuştur.



Şekil 5.4 : Nem sorpsiyon izotermi a: Adsorpsiyon, b: Desorpsiyon

Regresyon analizlerinde, Çizelge 5.5’ de verilen izoterm eşitlikleri lineer hale getirilmiş, model sabitleri ($b_0...b_n$) ve standart hata değerleri en küçük kareler metodu ile Fortran 95 dilinde yazılan program kullanılarak hesaplanmıştır (**Ek C**).

Bilindiği gibi, en iyi uyum gösteren model denkleminin belirlenmesi için tek bir istatistiksel değerin dikkate alınması yeterli değildir (Basu ve diğ., 2006). Hata kareleri toplamı (RSS), standart tahmin hatası (SE) ve ortalama relatif sapma (MRD) değerleri hesaplanarak en küçük hataya sahip model araştırılmıştır.

Hata kareleri toplamı (RSS):

$$RSS = \sum_1^n (M_e - M_p)^2 \quad (5.43)$$

Burada M_e , deneysel olarak ölçülen değeri, M_p , model denkleminde tahmin edilen değeri ve n ise toplam veri sayısını göstermektedir.

Standart tahmin hatası (SE):

$$SE = \frac{\sqrt{\sum (M_e - M_p)^2}}{df} = \frac{\sqrt{RSS}}{df} \quad (5.44)$$

Burada df , uygunluğu araştırılan eşitliğin serbestlik derecesini ifade etmektedir. Ortalama relatif sapma (MRD) ise, ölçülen ve tahmin edilen veriler kullanılarak hesaplanan ortalama hata yüzdelerinin mutlak değeridir.

Ortalama relatif sapma (MRD):

$$MRD = \frac{100}{n} \sum \left| \frac{M_e - M_p}{M_p} \right| \quad (5.45)$$

Regresyon analiz yöntemi ile adsorpsiyon ve desorpsiyon deney sonuçlarından elde edilen denge nem konsantrasyonu verileri kullanılarak, izoterm eşitliklerine ait model sabitleri ile hesaplanan belirlilik katsayısı ve standart sapma değerleri Çizelge 5.6’ da toplu olarak sunulmuştur.

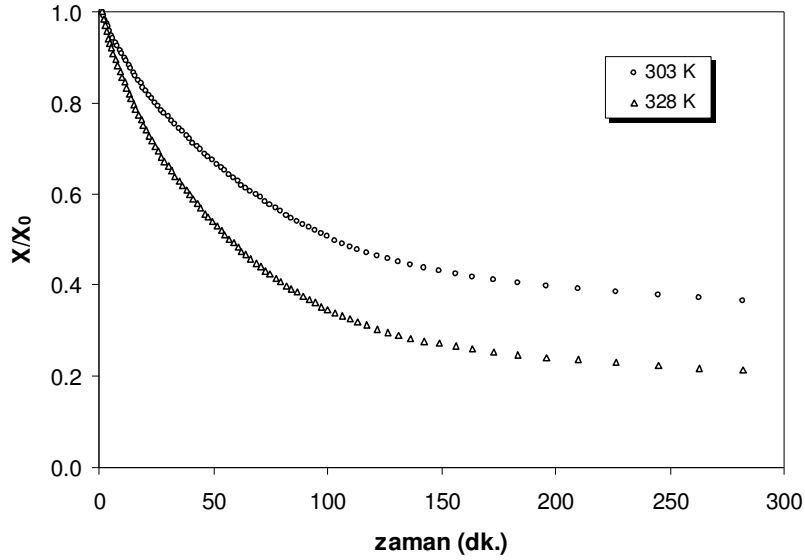
Çizelge 5.6 : İzoterm eşitlikleri için hesaplanan model sabitleri ve hata oranları

Model	Parametre	Adsorpsiyon		Desorpsiyon	
		303 K	328 K	303 K	328 K
GAB	b_0	0.4969	0.1470	0.1294	0.1120
	b_1	0.2904	0.6683	38.2706	18.6680
	b_2	0.7477	0.8708	0.8553	0.8595
	SE	0.0094	0.0115	0.0028	0.0036
	R^2	0.9975	0.9951	0.9996	0.9993
BET	b_0	0.0853	0.0757	0.1104	0.0966
	b_1	1.5946	0.9099	881.7146	28.4796
	SE	0.0201	0.0121	0.0419	0.0590
	R^2	0.9279	0.9426	0.7812	0.8217
Oswin	b_0	- 137.6511	-133.0347	4050.9608	3559.6953
	b_1	0.5346	0.5501	-13.5876	-11.9397
	b_2	0.2033	0.1780	0.5636	0.5405
	SE	0.0237	0.0153	0.0692	0.0521
	R^2	0.9860	0.9933	0.8251	0.8614
Peleg	b_0	0.7331	0.6371	0.5253	0.4288
	b_1	3.5426	3.9450	4.8992	4.6062
	b_2	0.0613	0.05869	0.2586	0.2275
	b_3	0.4791	0.8187	0.3811	0.4653
	SE	0.0064	0.0002	0.0028	0.0052
	R^2	0.9989	0.9994	0.9997	0.9986
Henderson	b_0	3.5392	3.8023	5.7430	6.8055
	b_1	0.7754	0.6980	1.4814	1.4161
	SE	0.0154	0.0124	0.0286	0.0193
	R^2	0.9940	0.9948	0.9770	0.9810
Halsey	b_0	0.0550	0.0499	0.03418	0.0294
	b_1	1.2311	1.1015	1.9674	1.8338
	SE	0.0441	0.0347	0.0055	0.0102
	R^2	0.9520	0.9627	0.9986	0.9939
Smith	b_0	-0.0351	-0.0350	0.0644	0.0467
	b_1	-0.2531	-0.2106	-0.2179	-0.1927
	SE	0.0269	0.0280	0.0317	0.0226
	R^2	0.9819	0.9739	0.9633	0.9740

Çizelge 5.6’ incelendiğinde ‘adsorpsiyon’ için dört parametrelili **Peleg** eşitliğinin, simülasyon çalışmalarında kullanılacak ‘desorpsiyon’ için ise üç parametrelili **GAB** eşitliğinin en düşük hata oranlarına sahip oldukları tespit edilmiş ve böylece sıcaklık ve bağıl neme bağlı olarak tanımlanan denge nem oranı için en uygun eşitlikler olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda, denge nem oranı, ön işlemciye iki ayrı sıcaklıkta GAB izoterm katsayıları girilerek tanımlanmıştır.

5.4.5 Difüzyon katsayısının hesaplanması

Difüzyon katsayısını belirlemek için, iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen ve desorpsiyon denemelerinden elde edilen zamana karşı ağırlık kaybı verileri kullanılmıştır. Ağırlık kaybı verilerinden hesaplanan nem konsantrasyonunun (X), başlangıç nem konsantrasyonuna (X_0) oranlanmasıyla elde edilen boyutsuz nem oranının zamana bağlı değişimi Şekil 5.5’ de verilmiştir.



Şekil 5.5 : Boyutsuz nem konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi

Difüzyon katsayısının hesaplanmasında;

1. Damlacığı çevreleyen gaz faza ait yüzey direncinin ihmal edilecek düzeyde olduğu
2. Dış yüzey konsantrasyonunun zamanla değişmediği
3. Damlacığın başlangıçta homojen konsantrasyona sahip olduğu
4. Damlacıkta nem transferinin difüzyonla gerçekleştiği ve bunun sabit difüzyon katsayısı ile ifade edilebileceği
5. Damlacığın küresel geometriye sahip olduğu ve çapının zamanla değişmediği ($R_d = \text{sbt}$)
6. Damlacığın dış yüzeyindeki nemin denge neminde olacağı, yer çekimi kuvvetinin damlacık üzerine etkisinin olmadığı
7. Doğal konveksiyon ve radyasyonun etkisinin ihmal edilebileceği

kabulleri doğrultusunda yazılan sınır şartları aşağıda verilmiştir;

$$X = X_0 \quad r < R_d \quad t = 0$$

$$\frac{\partial X}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad t > 0$$

$$X = X^* \quad r = R_d \quad t > 0$$

Boyutsuz nem; $\phi = \frac{X - X^*}{X_0 - X^*}$ ile ifade edilirse nem konsantrasyonu değişimi (Eşitlik

5.34) aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = r^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (5.46)$$

Eşitlik 5.46' ya değişkenlere ayırma metodu uygulanırsa;

$$\psi(r, t) = r\phi(r, t)$$

Yeni eşitlik ve sınır şartları:

$$D \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \frac{\partial \psi}{\partial t}; \quad \psi = 0 \text{ } r=0, \quad \psi = 0 \text{ } r=R, \quad \psi = rr < R_d \text{ olur.}$$

Değişkenlere ayırma metodu ile kolayca çözülebilecek iki adi diferansiyel denklem elde edilmiş olur. Bu denklemlerin analitik çözümü Eşitlik 5.47'de gösterilmiştir (Crank, 1975).

$$\psi(r, t) = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R_d} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R_d^2} \right] \quad (5.47)$$

Çözümün son hali konsantrasyonlar cinsinden ifade edilirse;

$$\frac{X - X^*}{X_0 - X^*} = \phi = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R_d} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R_d^2} \right] \quad (5.48)$$

Difüzyon ifadesinin ilk terimi dikkate alındığında;

$$\phi = \frac{6}{\pi^2} \exp \left[-\pi^2 \frac{D}{R^2} t \right] \quad (5.49)$$

Kuruma eğrileri kullanılarak, zamana karşı $\ln(\phi)$ grafiğinin eğimi ($\pi^2 D/R^2$) değerine eşittir ve yarıçapın bilinmesi ile her bir deneme koşulu için difüzyon katsayısı hesaplanabilmektedir (Pakowski ve Mujumdar, 2006).

Lokal nem içeriğine kuvvetli şekilde bağlı olan difüzyon katsayısının (D), nem (X) ve sıcaklığa (T) bağlı ifadeleri için Straastma ve diğ. (2007)' nin önerdiği eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$\ln(D_X) = a_{1,T} - \frac{b_{1,T}}{c_{1,T} + X} \quad (5.50)$$

Difüzyon katsayısının sıcaklığa bağıllığı, Arrhenius tipi üssel fonksiyonla açıklanmaktadır;

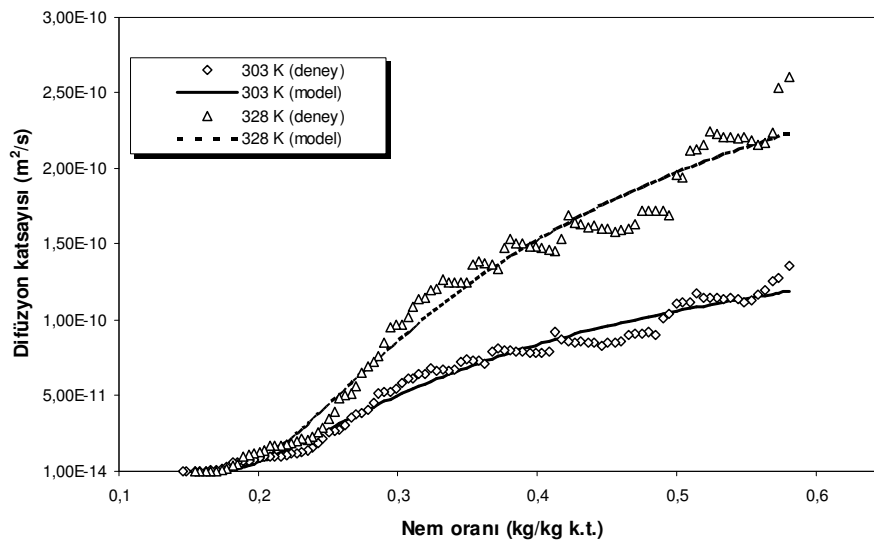
$$\ln(D_T) = a_{2,X} - \frac{b_{2,X}}{T} \quad (5.51)$$

Burada a_1 , b_1, c_1, a_2 ve b_2 spesifik model sabitlerini göstermektedir. Model sabitleri a_1, b_1 ve c_1 iki sıcaklık için bilindiğinde (T_1 ve T_2), difüzyon katsayısı nem ve sıcaklığa bağlı olarak Eşitlik 5.52' deki gibi gösterilebilir;

$$\ln(D_{T,X}) = \frac{\ln(D_{T_2,X}) - \ln(D_{T_1,X})}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) + \ln(D_{T_1,X}) \quad (5.52)$$

Verilen nem içeriğinde $\ln(D_{T_1,X})$ ve $\ln(D_{T_2,X})$ değerleri hesaplandıktan sonra Eşitlik 5.52' de yerine konularak sıcaklığa bağlı $D_{T,X}$ bulunur. Difüzyon katsayısını hesaplamak için gerekli parametreler T_1 (K); T_2 (K); T_1 sıcaklığında a_1, b_1, c_1 ve T_2 sıcaklığında a_1, b_1, c_1 dir.

Desorpsiyon çalışmalarından elde edilen zamana karşı ağırlık kaybı verileri kullanılarak Eşitlik 5.49' dan hesaplanan difüzyon katsayıları Şekil 5.6' da gösterilmiştir.



Şekil 5.6 : Difüzyon katsayısının nem oranı ve sıcaklığa bağlı değişimi (Model 1)

Deneysel verilere eğri uydurarak hesaplanan Eşitlik 5.50' ye ait model sabitleri aşağıda verilmiştir.

$$a_{1,T_1} = -22.3439, b_{1,T_1} = 0.6721, c_{1,T_1} = 4.909 \times 10^{-2}$$

$$a_{1,T_2} = -21.674, b_{1,T_2} = 0.2405, c_{1,T_2} = 3.888 \times 10^{-3}$$

Difüzyon katsayısının sıcaklık ve lokal nem oranına bağlı ifadesi için diğer bir alternatif eşitlik Wiilhuizen tarafından önerilmiştir (Straastma ve diğ., 2007). Bu tanımlamaya göre difüzyon katsayısını sadece iki parametre ile (α , β) ifade etmek mümkün olmaktadır.

$$D_{T,X} = \exp\left(-\frac{b+cX}{1+aX}\right) \exp\left[-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{303}\right)\right] \quad (5.53)$$

Burada yer alan a , b , c ve ΔH kurutulan ürünün spesifik katsayılarıdır. Eşitlik 5.53' ün serbestlik derecesini düşürmek için şu tanımlamalar yapılmıştır:

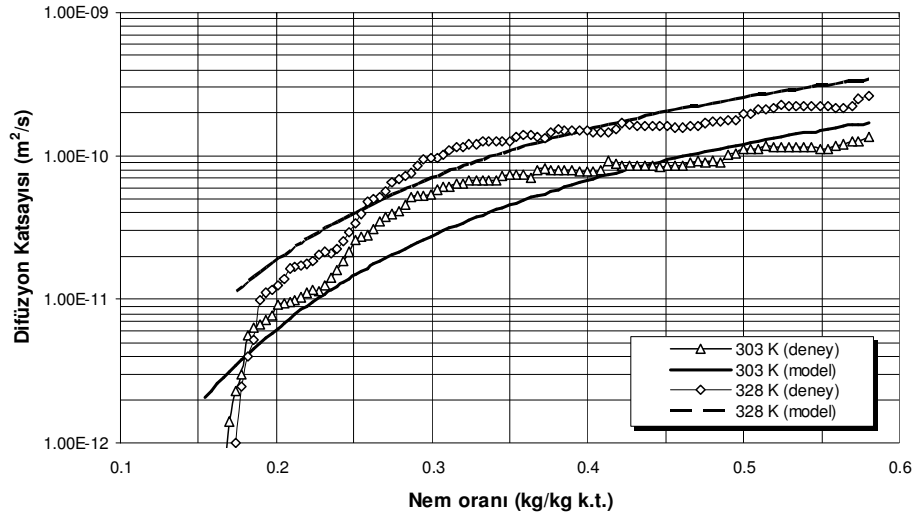
$$b = 38.912 \text{ (sabit)}$$

$$c = 323.29\alpha$$

$$a = 16.84 \left(\frac{b+c}{b+323.39} \right) - 1$$

$$\Delta H = 1.799 \times 10^4 \beta X^{-0.445}$$

Zamana karşı ağırlık kaybı verileri kullanılarak Eşitlik 5.49' dan hesaplanan difüzyon katsayıları Şekil 5.7' da gösterilmiştir.



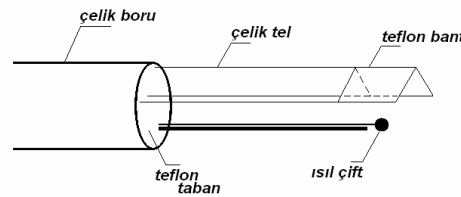
Şekil 5.7 : Difüzyon katsayısının nem oranı ve sıcaklığa bağlı değişimi (Model 2)

Deneyisel olarak hesaplanan difüzyon katsayıları, Eşitlik 5.53' e uygulandığında, model sabitleri $\alpha = 0.691$, $\beta = 1.0538$ olarak bulunmuştur. Difüzyon katsayısının, sıcaklık ve nem içeriğine bağlı ifadesi için önerilen bu iki model karşılaştırıldığında, deneysel sonuçların, üç parametrelili *model 1* ile daha iyi uyum gösterdiği yüksek korelasyon katsayısından anlaşılmıştır. Bu sonuç çerçevesinde, simülasyon çalışmalarında, difüzyon eşitliğinin ön işlemciye tanıtılması aşamasında *model 1*' e ait parametreler (a_1, b_1, c_1) kullanılmıştır.

5.4.6 Nem ve sıcaklık ölçümleri

Damlacık kurutulan operasyonlarda kuru termometre sıcaklığının doğru bir biçimde ölçülmesinin zorluklar içerdiği bilinmektedir. Damlacıkların sıcaklık ölçüm cihazına (cam termometre veya ısı çifti) teması sıcaklık ölçümlerinde sapmaya neden olmaktadır. Bilindiği gibi, havanın nemi birinin haznesi kuru diğeri yaş tutulan iki termometre ile bulunabilir (Bird ve diğ., 2002). Nemi bulunacak hava her iki termometre üzerinden hızla akıtılırken yaş hazne etrafında kararlı kütle ve ısı aktarım dengesinin kurulması için bir süre beklenir. Denge kurulduğunda yaş termometre sıcaklığı ve kuru termometre sıcaklığı okunarak nem grafiğinden havanın nemi bulunur. Nem grafiğinin hazırlanmasında kütle ve ısı aktarımı arasındaki mekanizma benzerliğinden yararlanmak mümkündür.

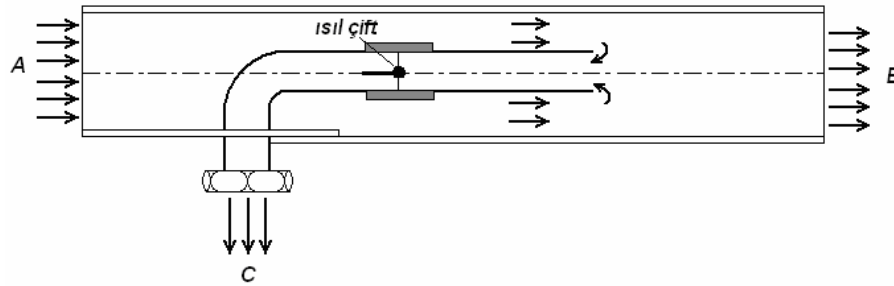
Kuru termometre sıcaklığı ölçülürken, gerek radyasyon etkisini en aza indirmek gerekse damlacık temasını engellemek üzerine çeşitli düzenekler önerilmiştir. Papadakis ve King (1988b) dispers faz içeren sistemler için önerdiği düzende, akışa dik olacak şekilde konulan bir borunun içine Şekil 5.8' de görülen düzeneğin yerleştirilmesi ile sıcaklık ölçerin damlacıklardan korunmasını sağlayacağını belirtmişlerdir. Bu sayede, kuru termometre sıcaklığında ölçüm hatalarının engellenebileceğini, yaş termometre sıcaklığında ise damlacıkların ısı çifti yüzeyine temasının hata oluşturmayacağını belirtmişlerdir.



Şekil 5.8 : Kuru ve yaş termometre sıcaklıklarını ölçmek için literatürde önerilen düzenek (Papadakis ve King, 1988)

Kieviet ve diğ. (1997b), önerdikleri düzenele, damlacık içeren gaz akımının keskin bir açı ile yön değiştirilmesi sonucu damlacıklardan arındırılan temiz havanın sıcaklık ve nem ölçümleri için kullanılabileceğini belirtmişlerdir. En keskin açı 180° olduğundan, hava akışına dik olarak yerleştirilen iç içe geçmiş iki borudan oluşan düzenekte, dıştaki borudan hava - damlacık akımı geçerken akış yönüne ters olarak yerleştirilmiş ve içerisinde ısı çifti bulunan içteki borudan damlacıklardan ayrılmış temiz havanın geçtiği belirtilmiştir. Mikro-seperatör adı verilen bu düzene yaygın bir kullanım alanı bulmuş ve diğer araştırmacılar tarafından değişik tipleri geliştirilerek püskürtmeli kurutucuda nem ve sıcaklık ölçümlerinde yararlanılmıştır (Piatkowski ve diğ., 2007; Kock ve diğ., 2000).

Bu çalışmada kullanılan ve mikro-seperatör temeline dayanılarak hazırlanan düzene Şekil 5.9’ da görülmektedir. Kurutucu içerisinde ölçüm yapılan noktalarda (Şekil 5.2) hava dağıtıcısına dik bir şekilde yerleştirilen düzeneğin çapı 0.025 m olan dış borusu üzerinden bir saat süresince damlacık içeren hava akımı (A) geçirilmiş, çapı 0.005 m olan içteki boruya vakum uygulanarak damlacıklardan arındırılmış temiz akım (C) üzerinde yaş ve kuru termometre sıcaklıkları ısı çiftler yardımı ile ölçülmüştür.



Şekil 5.9 : Kurutucu içinde kuru ve yaş termometre sıcaklıklarını ölçmek için hazırlanan düzene

Deneylerde **K tipi** (*Chromel – Alumel*) ısı çiftler kullanılmıştır. Isıl çiftte sıcaklığın etkisi ile üretilen gerilim, kurutucunun dışına yerleştirilen bir mikro-voltmetreyle (pirometre) dijital olarak ölçülmüştür. Isıl çift – pirometre arası kablo bağlantıları yüksek sıcaklığa dayanıklı silikon esaslı özel kablo yalıtkanı ile kaplanmıştır.

5.4.7 Sınır şartları

Sayısal çözüm için ön işlemci yazılımına girilen sınır şartları ve proses parametreleri Çizelge 5.7’ de özetlenmiştir. Çizelgede yeralan; giriş şartları – **Bölüm 5.4 (Çizelge 5.3)**, atomizasyon ve besleme şartları – **Bölüm 5.4.2**, türbülans model katsayıları – **Bölüm 5.4.3**, GAB izoterm katsayıları – **Bölüm 5.4.4** ve difüzyon katsayıları – **Bölüm 5.4.5** de verilmiştir.

Çizelge 5.7 : HAD simülasyonunda kullanılan sınır şartları ve işletme parametreleri

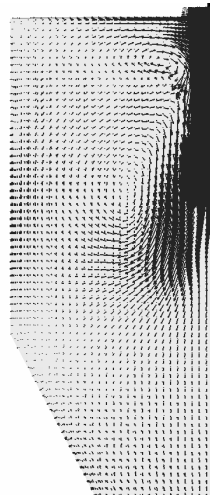
Parametre	Değer
Giriş	
Kurutma hava sıcaklığı, T_{HG} (°C)	210 – 290
Kütleli debi, F_H (kg.saat ⁻¹)	70 – 80
Mutlak nem (g H ₂ O/kg kuru hava)	10
Ortam sıcaklığı (°C)	27
Çıkış:	
Vakum basıncı (Pa)	-100
Kurutma odası:	
Malzeme	Çelik
Kalınlık (m)	0.002
Atomizasyon ve besleme:	
Atomizer basıncı (kg/cm ²)	1
Ortalama damlacık boyutu (µm)	47.9 – 51.5
Log - normal geometrik std. sapma, s_g	0.6
Çözelti besleme debisi, F_B (kg.saat ⁻¹)	2.8 – 6.7
Besleme sıcaklığı (°C)	50
Katı içeriği (%)	29.7 – 31.6
Damlacık yoğunluğu, ρ_d (kg.m ⁻³)	1120.2
Gerçek yoğunluk, ρ_{ds} (kg.m ⁻³)	1412.4
Türbülans Modeli: RNG k-ε	
Türbülans şiddeti, I (%)	10
Karışım uzunluğu, l (m)	0.01
Sayısal çözüm	
Minimum hücre genişliği (m)	0.0025
Maksimum hücre genişliği (m)	0.02
Toplam hücre sayısı	311,588
Tolerans değeri	0.001
GAB izoterm katsayıları	
W_o	0.1120
c_g	18.668
K	0.8595
Difüzyon katsayısı	
Model 1 (303 K)	
a_I	-21.674
b_I	0.6721
c_I	0.0499
Model 1 (328 K)	
a_I	-22.344
b_I	0.2405
c_I	0.0038

kurutucuya girdiği ilk noktadadır ($z = 0$). Kurutucuda eksenel yönde ilerledikçe ($z \rightarrow 1.3$ m), eksenel hız, kesit alanının artması ile hava çıkış noktasına kadar azalmaya devam etmekte, çıkış noktasında tekrar daralan kesit alanı nedeniyle kurutucuyu yüksek hızlarda terk etmektedir. Kurutucunun herhangi bir kesitindeki hava hızı Eşitlik 5.54' den hesaplanmaktadır.

$$\int \rho_h u_h dA = sbt. \quad (5.54)$$

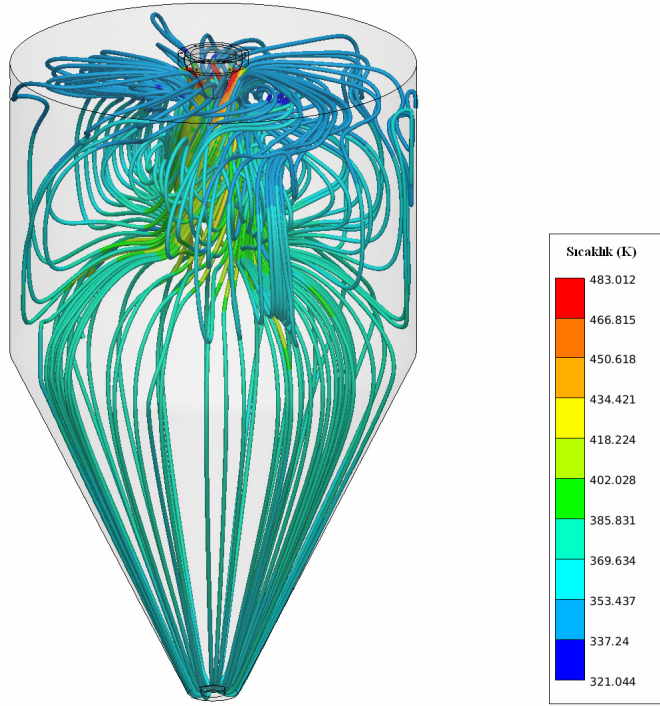
Burada ρ_h ; kuru havanın yoğunluğunu (kg/m^3), u_h ; kuru havanın hızı (m/s), A; kesit alanını (m^2) göstermektedir.

Kurutma havasının atomizasyon bölgesinde x ve y yönünde parabolik hız dağılımı (u , v) gösterdiği Şekil 5.10' dan görülmektedir. Eksenel yönde aşağı doğru gidildikçe bu parabolik davranış kaybolmakta ve özellikle konik bölgede çok daha homojen bir akış profili vermektedir. Elde edilen hız bileşenleri karşılaştırıldığında, eksenel yöndeki hızın (w), diğer yönler göre oldukça yüksek olduğu, damlacıkların kurutucu içerisinde kalma sürelerinde eksenel yöndeki hızın etkili olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.10' da gösterilen eksenel hız profilleri incelendiğinde, atomizerin hemen alt noktasına denk gelen ' $z = 0.1$ m' de, kuvvetli bir ters akım gözlenmektedir. Atomizerin hızla dönmesinden kaynaklanan ve daha önce Kieviet (1997b), Langrish ve Kochel (2001) ve Huang ve diğ. (2003) tarafından da gözlemlenen bu ters akım 'pompa etkisi' olarak adlandırılmıştır. Ayrıca, hız vektörlerinin gösterildiği Şekil 5.11' de görüldüğü gibi atomizer ile kurutma odası arasındaki alanda bir ters sirkülasyon söz konusudur. Bu sirkülasyon alanları Huang ve diğ. (2004)'in simülasyon sonuçlarında da gösterilmiştir.



Şekil 5.11 : Sürekli faz hız vektörleri

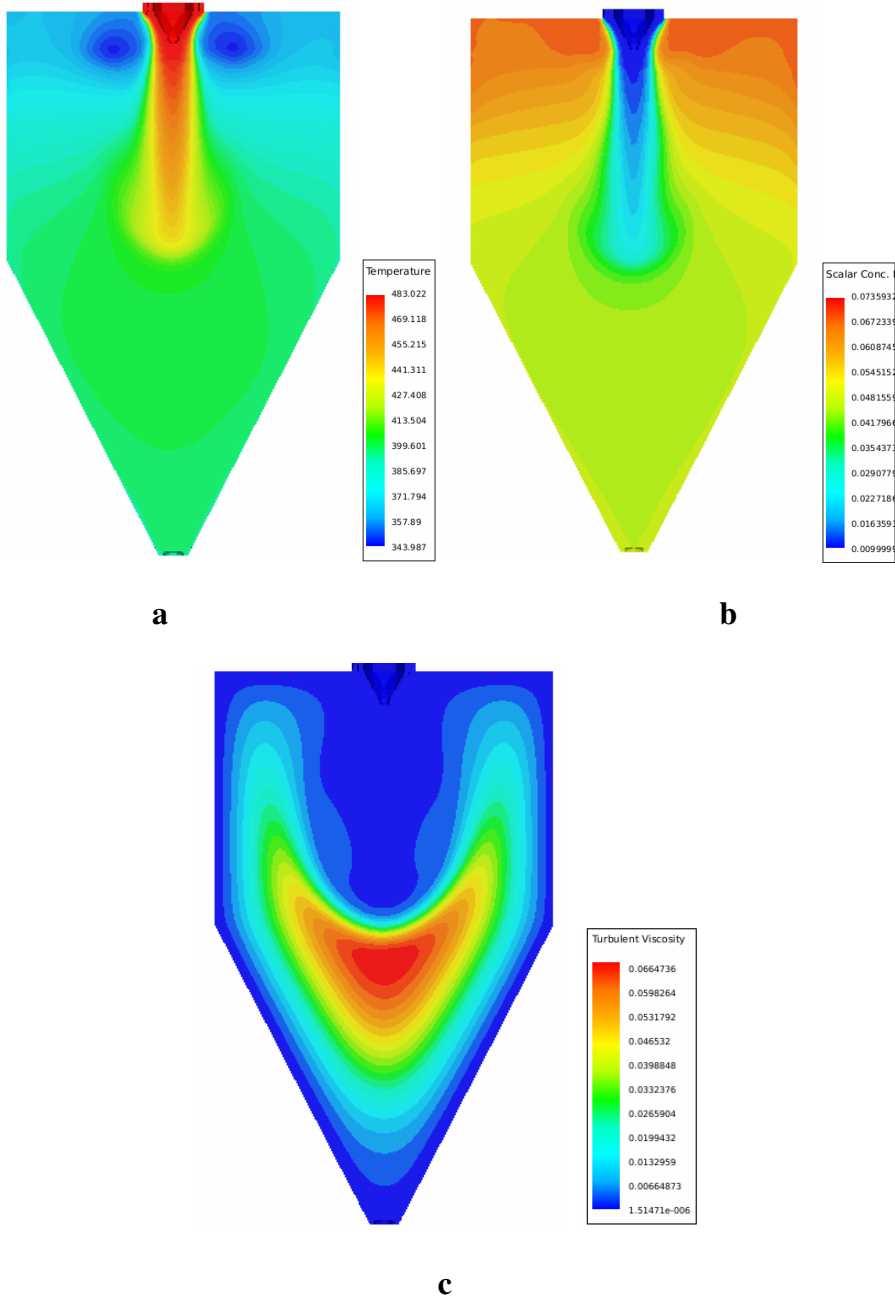
Kurutma havasının kurutucu içerisindeki izlediği yörüngenin gösterildiği Şekil 5.12’den atomizasyon bölgesindeki sirkülasyon daha net görülmektedir.



Şekil 5.12 : Sürekli faz yörüngeleri

5.5.2 Kurutucu içinde sıcaklık ve nem dağılımı

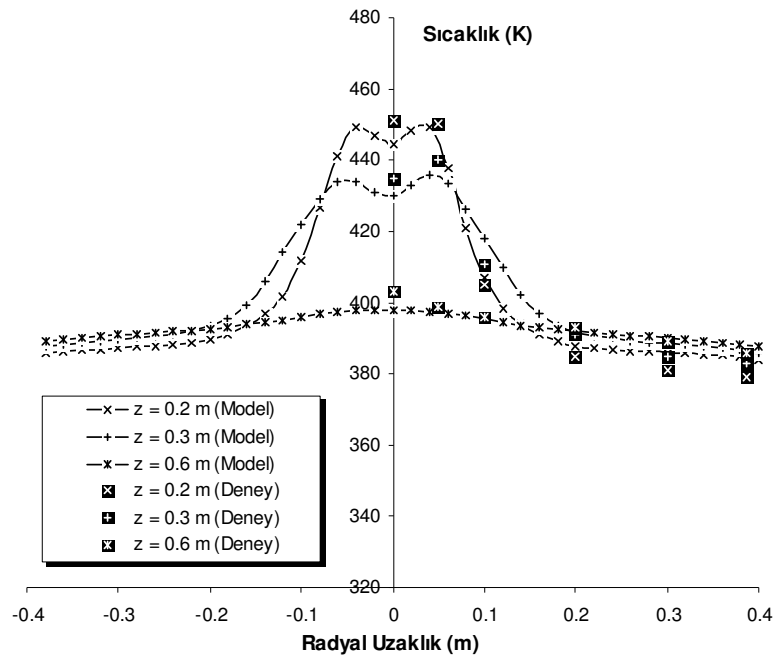
Paralel akışlı bir püskürtmeli kurutucuda sıcaklık dağılımı işletme parametrelerine olduğu kadar hava dağıtıcısının şekline ve konumuna da bağlıdır. Hava dağıtıcısı basitçe tapa tipi (plug) veya türbülanslı bir akış sağlayabilir. Türbülans derecesinin yüksek olmasının, kurutma odası içerisinde üniform bir sıcaklık dağılımına neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca hava dağıtıcısı, atomizerden püskürtülen damlacıkların radyal hızlarını ve yörüngelerini kontrol ettiğinden, kurutucu duvarına yapışan ürün miktarının azaltılmasında da önemli rol oynamaktadır. Gerçekleştirilen HAD simülasyonu sonucu, Çizelge 5.3’deki işletme parametrelerinden uygulama #1 şartlarında elde edilen sıcaklık ve nem kontürleri Şekil 5.13’de verilmiştir. Değerler renk skalalarıyla ifade edilmiştir. Skala üzerinde, kırmızı rengin görüldüğü yerler, sıcaklık ve nem değerlerinin yüksek olduğu, açık renkler ise düşük olduğu değerleri göstermektedir.



Şekil 5.13 : Kurutucu içinde sıcaklık(a), nem(b) ve türbülans viskozitesi (c) kontürleri ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=2.8$ kg/saat)

Şekil 5.13’ de, YZ düzleminde verilen sıcaklık dağılımından (a) görüldüğü gibi, en yüksek sıcaklık değişimi atomizasyon bölgesinde gerçekleşmektedir. Bu durum ısı ve kütle transferinin büyük oranda ilk temas noktasında gerçekleştiğine ve damlacıkların da en fazla bu bölgede kurduğuna işaret etmektedir. Kurutma odasının duvarlarına ve çıkış bölgesine yaklaştıkça, sıcaklık üniform bir dağılım göstermektedir. Üniform dağılımın, bu bölgelerdeki yüksek türbülansın kaynaklandığı türbülans viskozitesi dağılımına ait model sonuçları (c) incelendiğinde anlaşılmaktadır. Ayrıca, şekilde

verilen su buharı konsantrasyonu dağılımından da görüldüğü gibi, atomizörden kurutucu içerisine küçük damlacıklar halinde püskürtülen DSOB çözeltisinin atomizer çıkışından itibaren kurumaya başladığı, bu noktadan başlayan buharlaşmanın kurutucunun alt kısımlarına doğru azalarak devam ettiği görülmektedir. Kurumanın büyük oranda merkezde gerçekleşmesi, merkezdeki düşük su buharı konsantrasyonundan (b) anlaşılmaktadır. Kurutma odasının çeperlerine yaklaştıkça nem değeri yaklaşık sabit kalmaktadır. Sıcaklık profillerine ait model sonuçları, Huang ve diğ., (2003b) tarafından Fluent yazılımının kullanıldığı benzer geometriye sahip paralel akışlı kurutucuda gerçekleştirilen parametrik çalışma ile paralellik göstermektedir. Elde edilen model sonuçlarının doğruluğunu araştırmak için, eksenel yönde $z = 0.2$, $z = 0.3$ ve $z = 0.6$ m uzaklıktaki kesitlerde Bölüm 5.4.6’da anlatılan yöntemle ölçülen sıcaklık değerleri ile belirtilen kesitler için elde edilen model sonuçlarına ait karşılaştırmalar Şekil 5.14’de sunulmuştur.

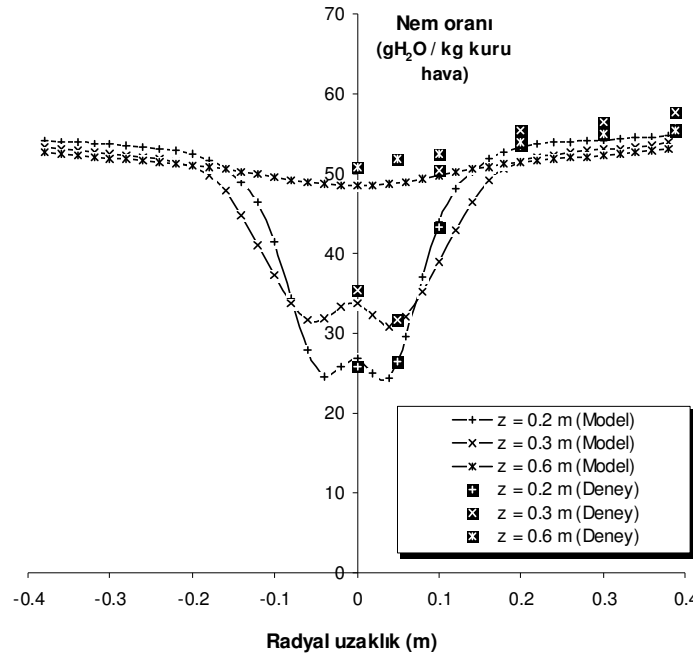


Şekil 5.14 : Ölçülen ve modellenen hava sıcaklık profillerinin karşılaştırılması
($F_H=80 \text{ kg.saat}^{-1}$, $T_{HG}=483 \text{ K}$, $F_B=2.8 \text{ kg.saat}^{-1}$)

Şekilden de görüldüğü gibi, merkezde ölçülen kuru termometre sıcaklıkları model sonuçlarının biraz üstünde, duvar bölgesinde ise model sonuçlarına oldukça yakın değerlerdedir. Atomizere dik konumdaki hava dağıtıcısında kurutma odasına gelen havanın, atomizerin altındaki bölgeye ulaşamaması nedeniyle bu noktadaki sıcaklık değerlerinin düşük olması beklenmektedir. Model sonucu elde edilen sıcaklık değerlerinin bu bölgede düşük olması bu düşünceyi doğrulamaktadır. Deneysel ve

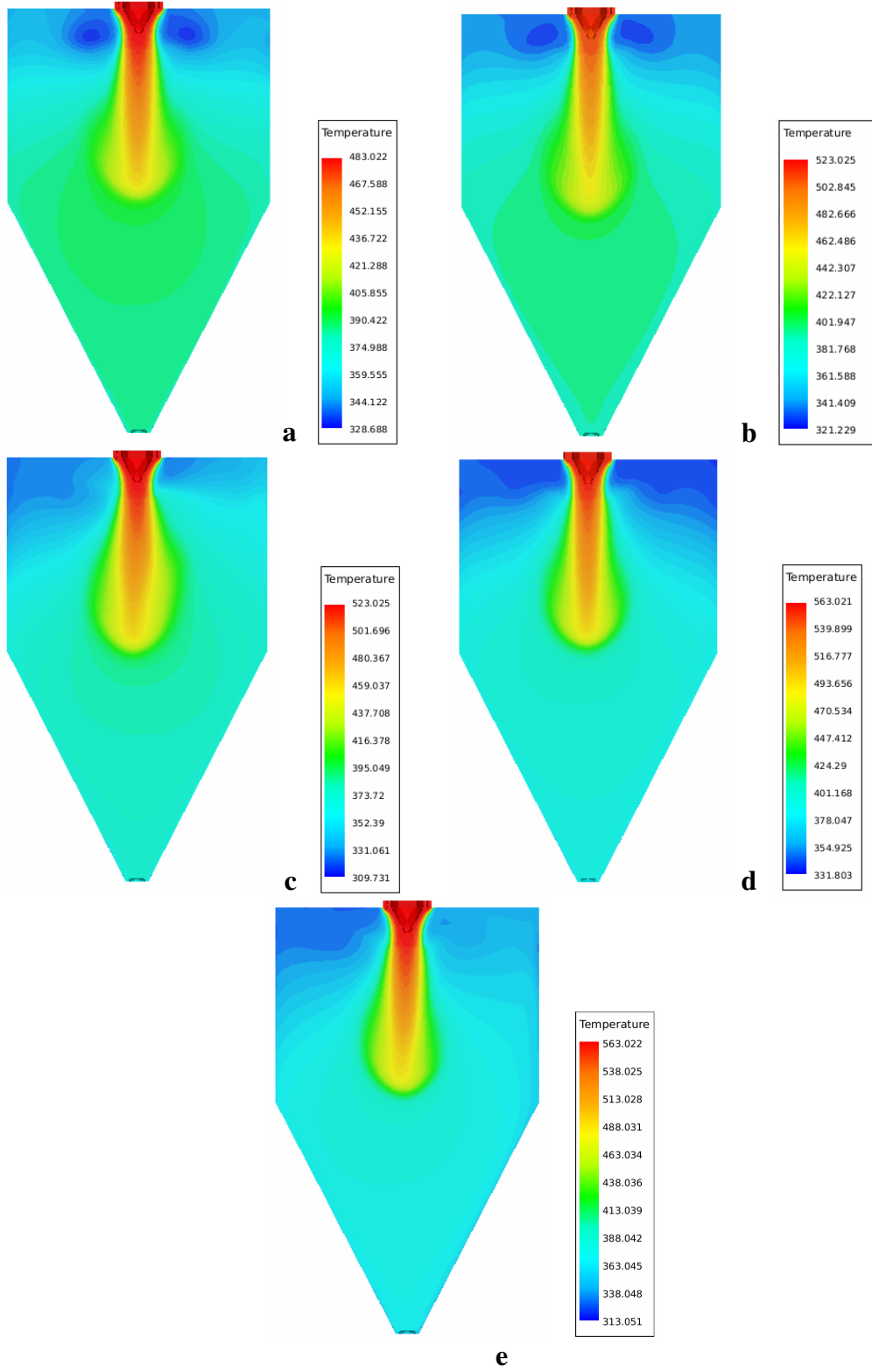
model sonuçları arasındaki en büyük farkın atomizerin altında yeralan (0, 0, 0.2 m) noktasında olduğu görülmektedir. Bu noktada, deneysel olarak 451 K ölçülen sıcaklık modelde 444.6 K olarak elde edilmiştir. Kurutucu içindeki hava sirkülasyonunun ve o bölgedeki kuvvetli ters akımın etkisi, söz konusu lokal sıcaklığın tahmin edilenden daha yüksek değer ölçülmesine yol açmaktadır.

Kurutucu içinde değişik seviyelerde Bölüm 5.4.6’ da anlatılan yöntemle ölçülen ve simülasyon sonucu hesaplanan nem değerlerinden yola çıkarak elde edilen nem profillerinin karşılaştırılması Şekil 5.15’de gösterilmiştir.



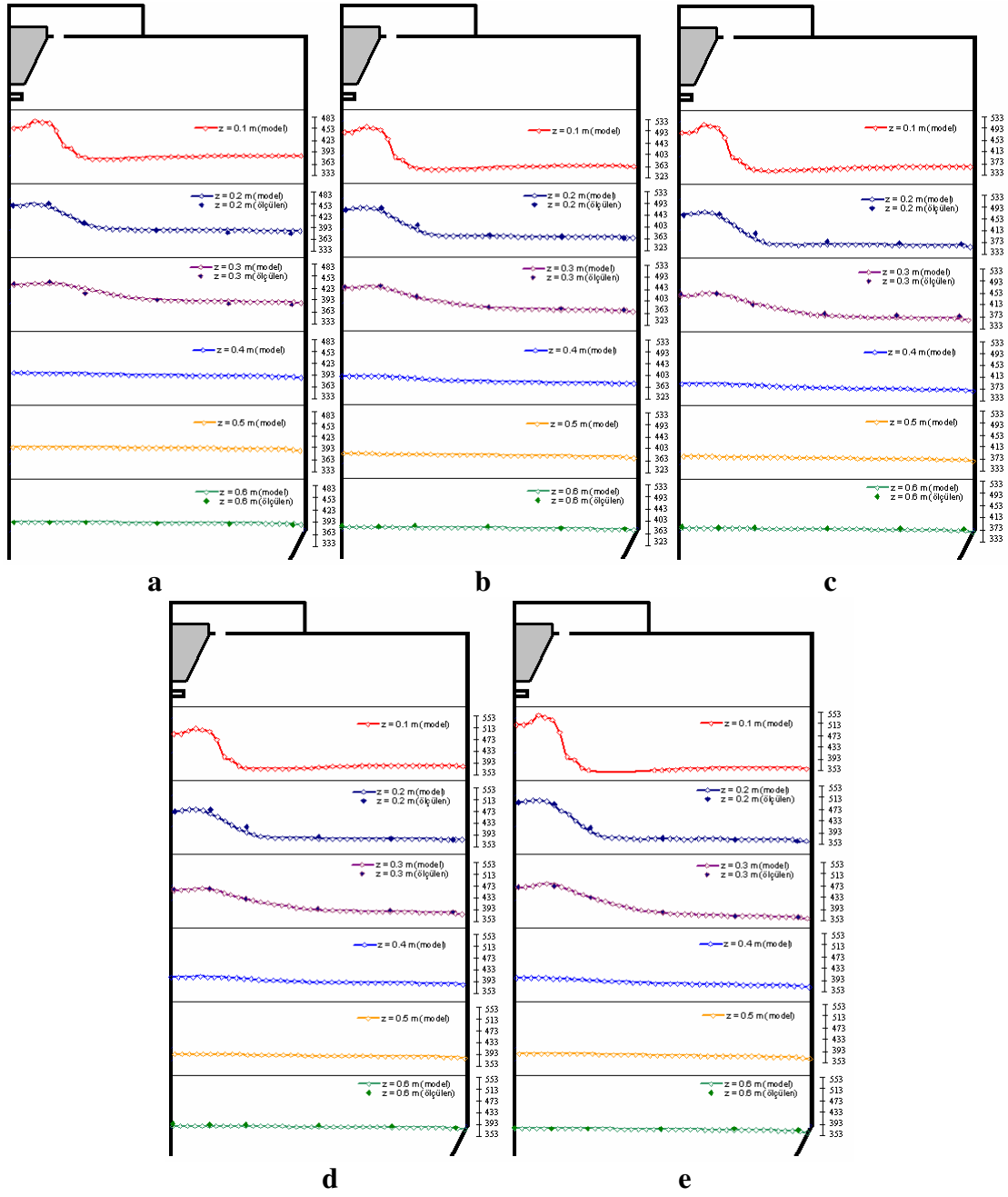
Şekil 5.15 : Ölçülen ve modellenen su buharı konsantrasyonu profillerinin karşılaştırılması ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=2.8$ kg/saat)

Nem değerleri, mikro-seperatör düzeneği ile kurutucu içerisinde ölçülen yaş ve kuru termometre sıcaklık değerleri kullanılarak psikometrik diyagramdan okunmuştur. Beklendiği gibi sıcaklık profillerine ters bir sonuç göstermektedir. Kurutma havasının içerdiği nem değerleri, merkezde düşük değerler gösterirken, radyal yönde ilerledikçe artmakta, merkezden itibaren 10 cm den sonra yaklaşık sabit bir profil göstermektedir. Deneysel ölçümlerde, atomizere en yakın noktadaki nem değeri 25.1 g su/ kg hava iken duvara yakın bölgelerde yaklaşık 55 g su/kg hava değerinde bulunmuştur. Uygulama 1 için ayrıntıları verilen simülasyon çalışmaları, Çizelge 5.3’de verilen diğer işletme parametreleri için de elde edilmiş ve bunlara ait sıcaklık ve nem kontürleri Şekil 5.16, 5.18’ de, deneysel sonuçlar ile karşılaştırmaları ise Şekil 5.17, 5.19’ da toplu olarak verilmiştir.



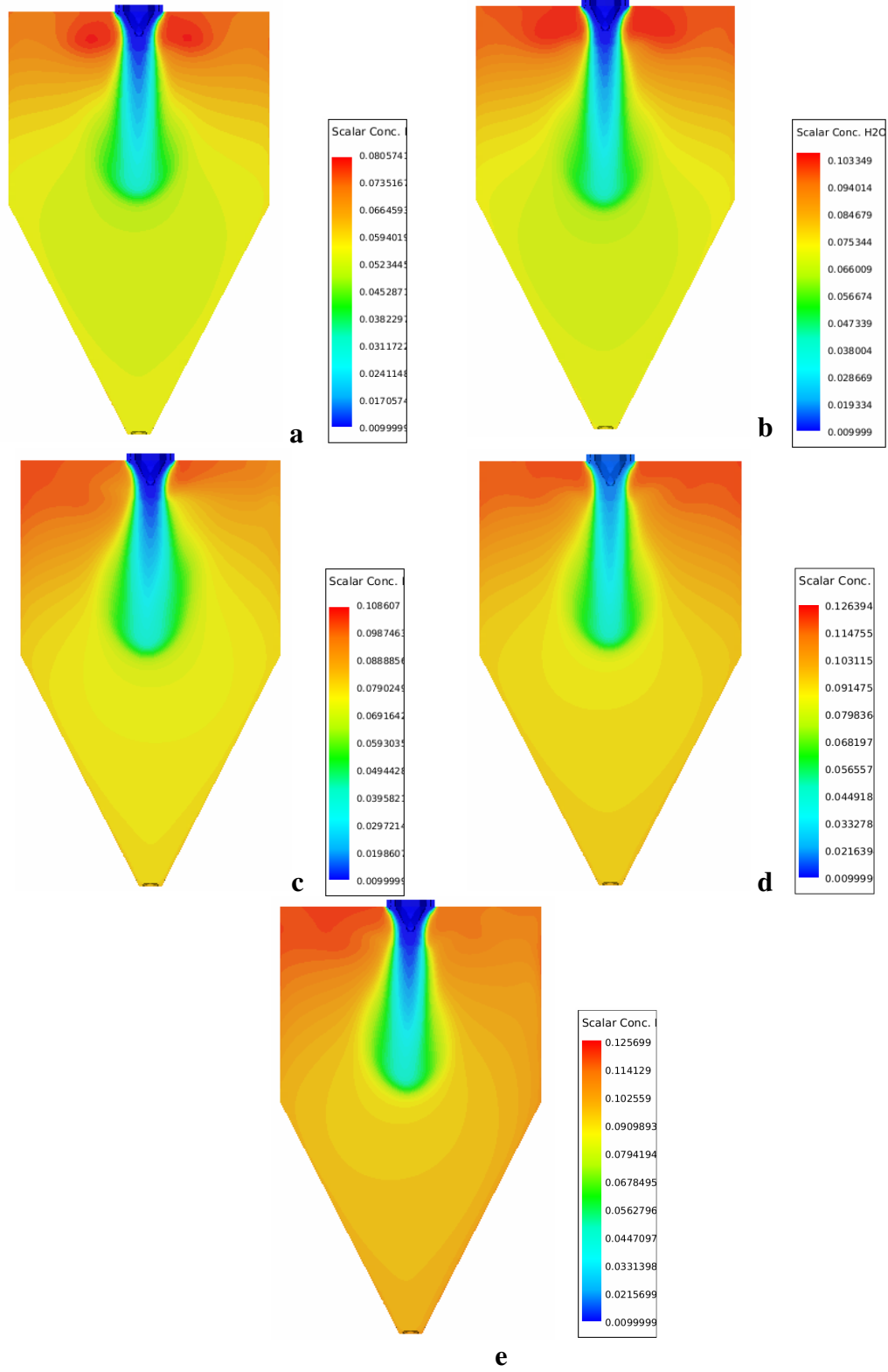
Şekil 5.16 : Modellenen sıcaklık kontürleri

a ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=3.4$ kg/saat), **b** ($F_H=70$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=4.5$ kg/saat), **c** ($T_{HG}=75$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=5.6$ kg/saat), **d** ($F_H=75$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=5.6$ kg/saat), **e** ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=6.7$ kg/saat)



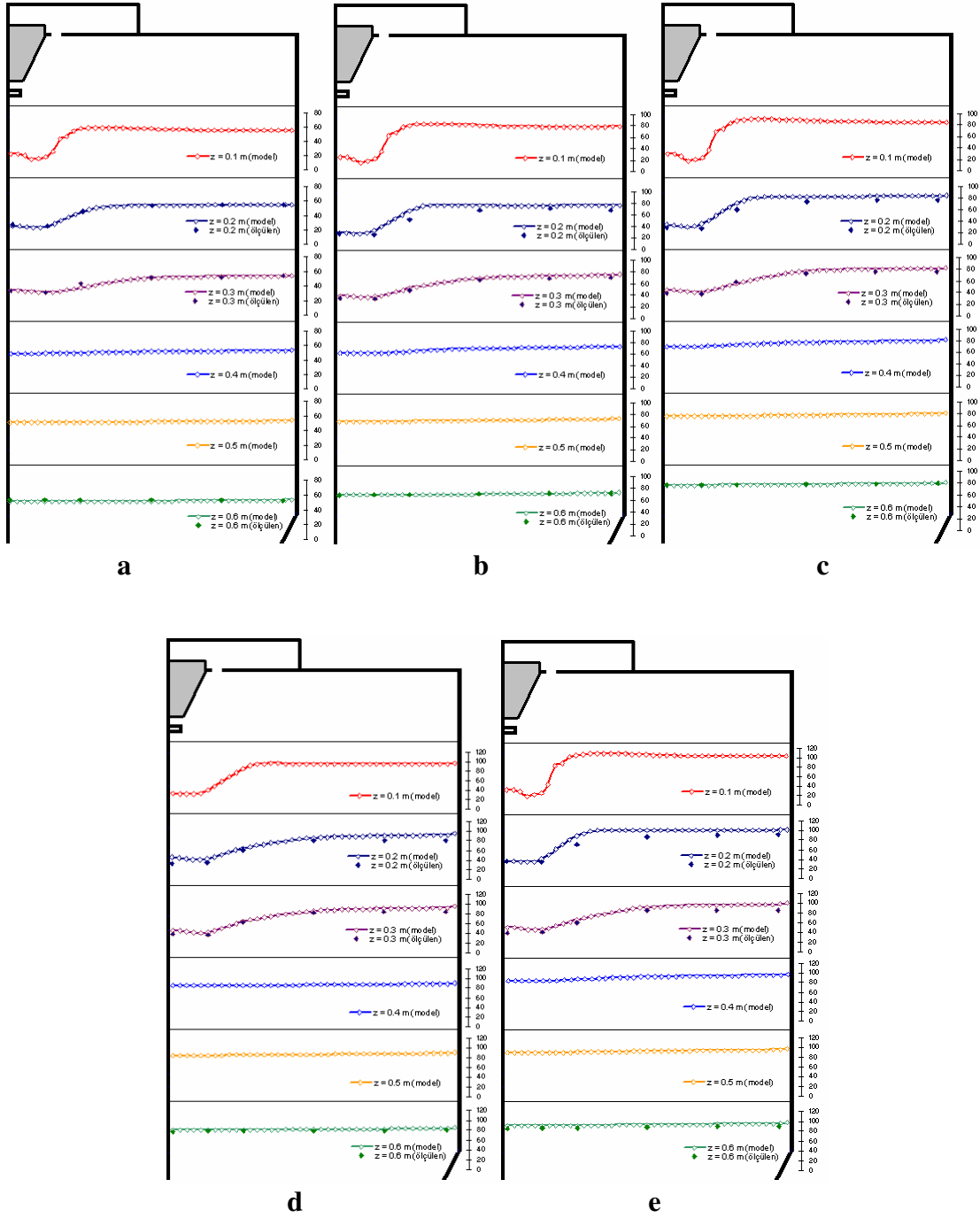
Şekil 5.17 : Ölçülen ve modellenen sıcaklık profillerinin karşılaştırılması

a ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=3.4$ kg/saat), **b** ($F_H=70$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=4.5$ kg/saat), **c** ($T_{HG}=75$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=5.6$ kg/saat), **d** ($F_H=75$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=5.6$ kg/saat), **e** ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=6.7$ kg/saat)



Şekil 5.18 : Modellenen su buharı konsantrasyonu kontürleri

a ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=3.4$ kg/saat), **b** ($F_H=70$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=4.5$ kg/saat), **c** ($T_{HG}=75$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=5.6$ kg/saat) , **d** ($F_H=75$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=5.6$ kg/saat), **e** ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=6.7$ kg/saat)



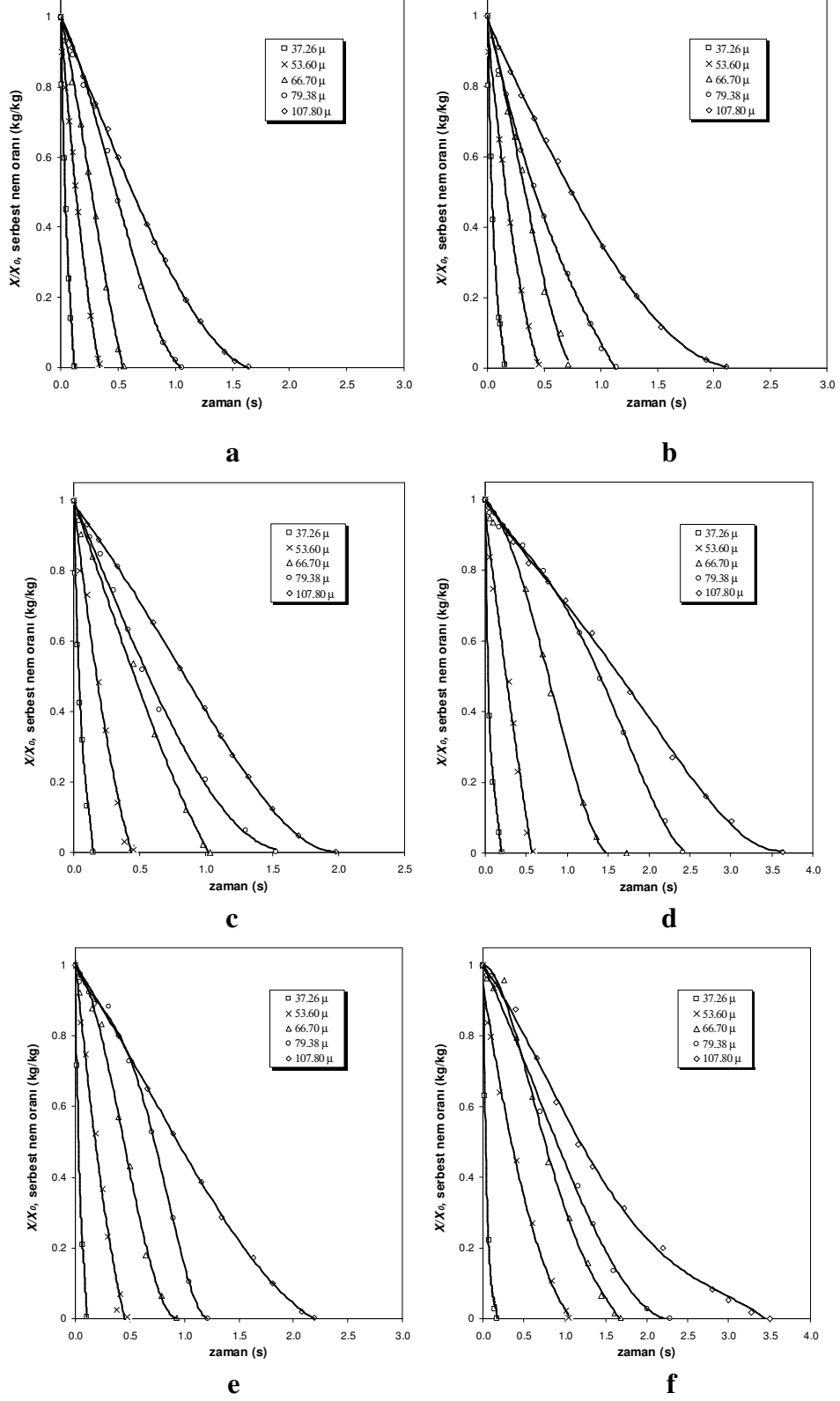
Şekil 5.19 : Ölçülen ve modellenen su buharı konsantrasyonu profillerinin karşılaştırılması

a ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=3.4$ kg/saat), **b** ($F_H=70$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=4.5$ kg/saat), **c** ($T_{HG}=75$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=5.6$ kg/saat), **d** ($F_H=75$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=5.6$ kg/saat), **e** ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=6.7$ kg/saat)

Ölçülen ve modellenen sıcaklık profillerinin karşılaştırıldığı Şekil 5.17' den, sıcaklık profillerinin aynı karakteristik özellikleri taşıdığı, işletme şartlarına bağlı olarak sayısal değerlerin değiştiği görülmektedir. Kurutucu içerisinde en yüksek sıcaklık değerleri kurutma havası girişinde, sıcaklık değişiminin en yüksek olduğu yer ise ısı ve kütle transferinin büyük oranda gerçekleştiği atomizasyon bölgesinde gözlemlenmektedir. Hava giriş sıcaklığının, 483 K olduğu uygulama 2' de, atomizerin bulunduğu noktada ($z = 0.1$ m), 452 K olan hava sıcaklığı, damlacık – hava temasının yoğun olarak gerçekleştiği bölgede atomizerden 0.1 m uzaklaşıldığında, 374 K' e düşmektedir. Giriş sıcaklığının 563 K olduğu uygulama 6' da, bu sıcaklık düşüşünün 202 K ile maksimum olduğu görülmektedir. Eksenel yönde ilerledikçe, kesit boyunca sıcaklık farkları giderek azalmakta, $z = 0.6$ m' de yaklaşık sabit kalmaktadır. Kurutucunun değişik kesitlerinde ölçülen sıcaklıklar ve model sonuçları karşılaştırıldığında, en büyük sapma, $F_H = 75$ kg/saat, $T_{HG} = 563$ K, $F_B = 5.6$ kg/saat şartlarında atomizerin altında (0, 0, 0.3m) noktasında elde edilmiştir. Bu noktada, 487 K ölçülen sıcaklık değeri, modelde 498.6 K olarak hesaplanmıştır. Ancak, bu bölgedeki hava sirkülasyonun ölçülen sıcaklık değerinde hatalara yol açtığı benzer çalışmada ifade edilmiştir (Huang ve diğ. 2003b). Üniform sıcaklık dağılımının görüldüğü kurutucunun alt bölümlerinde ve duvara yakın bölgelerde model sonuçlarının, ölçülen değerlere oldukça yakın olduğu şekilden görülmektedir.

Deneysel olarak ölçülen yaş ve kuru termometre sıcaklığı değerlerinin, psikometrik diyagrama taşınması ile ölçülen ve HAD simülasyonu ile modellenen su buharı konsantrasyonu değerlerinin karşılaştırıldığı Şekil 5.19 incelendiğinde, hava sıcaklığının düşük olduğu bölgelerde daha yüksek nem oranı görülmektedir. En büyük sapma kurutma şartlarının $F_H = 70$ kg/saat, $T_{HG} = 523$ K, $F_B = 4.5$ kg/saat olduğu denemede $y = 0.1$ m, $z = 0.2$ noktasında elde edilmiştir. Modelde 66.7 g/kg olarak hesaplanan nem oranı deneysel olarak 51.8 g/kg ölçülmüştür. Diğer işletme parametreleri için ölçülen değerler ile model sonuçları uyum göstermektedir.

Akış alanında izlenen damlacıkların etkilendikleri lokal sıcaklıkların farklı olması, her damlacık için kuruma hızının farklı olması anlamına gelmektedir. Log-normal dağılım fonksiyonu ile ifade edilen damlacıkların zamana bağlı serbest nem değişimleri Şekil 5.20' de verilmiştir. Bu verilerden yola çıkarak kuruma hızı hesaplanabilmektedir.



Şekil 5.20 : Damlacık kuruma süreleri

a ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=2.8$ kg/saat) **b** ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=483$ K, $F_B=3.4$ kg/saat), **c** ($F_H=70$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=4.5$ kg/saat), **d** ($T_{HG}=75$ kg/saat, $T_{HG}=523$ K, $F_B=5.6$ kg/saat), **e** ($F_H=75$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=5.6$ kg/saat), **f** ($F_H=80$ kg/saat, $T_{HG}=563$ K, $F_B=6.7$ kg/saat)

HAD simülasyonu ile elde edilen damlacık kuruma zamanlarının gösterildiği Şekil 5.20' den, damlacık çapı ile kuruma zamanının ters orantılı olduğu görülmektedir. Kurutma hava sıcaklığı 483 K, çözelti debisinin 2.8 kg/saat olduğu denemede, ortalama çapı 37 μm ile temsil edilen damlacıklardan serbest nemin tamamen buharlaşması için 0.15 saniye yeterliyken, aynı şartlarda ortalama çapı 107 μm damlacıkların kuruması 1.64 saniye sürmektedir. Aynı kurutma havası sıcaklığında, çözelti besleme debisinin 2.8' den 3.4 kg/saat' e artırılması ile çapı 107 μm olan damlacıklar 2.11 saniyede kurumaktadır. Kuruma hava sıcaklığının kuruma hızına etkisi, çözelti besleme debisinin 5.6 kg/saat olduğu iki deneme karşılaştırıldığında anlaşılmaktadır. Hava sıcaklığı, 523 K' de kuruma süresi en fazla 3.63 saniye iken, aynı süre 563 K kurutma sıcaklığında 2.19 saniyeye düşmektedir.

Kurutucu işletme parametrelerinin ürün özelliklerine etkilerinin deneysel olarak incelendiği Bölüm 3' de, damlacık kuruma hızının, atomizer hızı ve kurutma hava sıcaklığının artması ile arttığı çözelti besleme debisinin artırılması ile düştüğü, bunun da sonuç ürünün morfolojisine ve kimyasal yapıdaki bağlı su oranı üzerine etkili olduğu belirtilmişti. Kuruma hızlarının teorik olarak incelendiği simülasyon sonuçları bu yorumları doğrulanmaktadır.

Dönen disk tipi atomizerin kullanıldığı kurutucularda, yatay püskürtülen damlacıkların yeterli kuruma zamanını geçirmeden, hızlı bir şekilde kurutucu duvarına çarpmalarının çeperlerde birikintilere sebep olduğu bilinmektedir. Bu durum, teorik açıdan damlacıkların kurutucuda kalma sürelerinin belirlenmesinin önemini ortaya çıkarmaktadır. Kısmi kuruyan damlacıklar, kurutucu tasarım aşamasında işletme parametrelerinin ve kurutucu buharlaştırma kapasitesinin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Çizelge 5.3' de işletme şartları verilen örnek uygulamalar (1 – 6) için kurutucu içerisinde izlenen tüm damlacıkların kurutucuda kalma sürelerinden yola çıkarak hesaplanan 'ortalama kalma süreleri' sırasıyla, 2.02, 2.41, 2.61, 3.14, 2.43 ve 2.86 saniye bulunmuştur. Bu değerlerin, Şekil 5.20' de gösterilen kuruma sürelerine paralellik gösterdiği, hızlı kuruyan damlacıkların kurutucuda kalma sürelerinin daha kısa olduğu anlaşılmaktadır.

Püskürtmeli kurutucu performansının sınanmasında, ısı ve kütle transferini karakterize etmek ve karşılaştırmak gerekmektedir. Bu amaçla, Huang ve diğ. (2003b); ortalama hacimsel buharlaşma debisi, q_m (kg/s.m³)

$$q_m = \frac{\phi}{V} \quad (5.55)$$

ve ortalama hacimsel transfer edilen ısı miktarı, q_h (W/m³)

$$q_h = \frac{Q}{V} \quad (5.56)$$

olmak üzere iki yeni parametre tanımlamıştır. Burada ϕ , kütle transfer (buharlaşma) miktarını (kg/s); Q , birim zamanda transfer edilen ısı miktarını (W); V ise kurutucunun hacmini (m³) göstermektedir. Bu iki eşitliğin oranlanması ile, bir kg suyun buharlaştırılması için gerekli ısı miktarı, q , (kJ/kg) bulunmaktadır.

$$q = \frac{q_h}{q_m} \quad (5.57)$$

Disodyum oktaborat üretiminin deneysel olarak incelendiği Bölüm 3’de ticari ürüne en yakın bileşimin elde edildiği işletme şartları Çizelge 3.13’ de verilmişti. Çalışmanın bu bölümünde, bu işletme şartları kullanılarak yapılan simülasyon sonuçları çerçevesinde, modellenen kurutma hava sıcaklığı, su buharı konsantrasyonu ve hız kontürleri **Ek D**, Şekil D.1’ de, damlacıkların kuruma süreleri **Ek D**, Şekil D.2’ de gösterilmiştir. Verilen işletme şartlarında, kurutucu performanslarının değerlendirilmesi ve dolayısı ile optimum işletim şartlarının tespiti için, ısı ve kütle transfer karakteristikleri belirlenmiştir. Simülasyonda hesaplanan kurutucuya aktarılan ısı miktarı (Q) ve simülasyonda buharlaşma debileri (ϕ) ile, bu değerler kullanılarak hesaplanan q_m , q_h ve q değerleri Çizelge 5.8’ de toplu olarak sunulmuştur.

Çizelge 5.8 : Isı ve kütle transfer karakteristikleri

T_{HG} K	F_B kg/saat	F_H kg/saat	Q (W)	ϕ (10 ⁻³ .kg/s)	q_h (W/m ³)	q_m (10 ⁻³ . kg/s.m ³)	q (kJ/kg)
483	2.24	80	8364.7	0.423	19589.4	0.991	19774.7
523	3.36	80	9057.3	0.635	21211.5	1.487	14263.5
523	4.18	80	9114.0	0.846	21344.3	1.981	10773.1
543	3.36	70	8232.7	0.635	19280.4	1.487	12964.9

Kurutucu performansı açısından yüksek q_m , düşük q_h ve q değerleri istenmektedir. Çizelge 5.8’ de verilen değerler karşılaştırıldığında, en verimli kurutmanın en düşük, q değeri olan 10773.1 kJ/kg ile $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 523$ K, $F_B = 4.48$ kg/saat şartlarında gerçekleştiği görülmektedir. Endüstriyel püskürtmeli kurutucularda bu oran tipik olarak 4500 – 11500 kJ/kg arasında değişmektedir (Mujumdar, 2006). Püskürtmeli kurutucu işletme maliyetleri yönünden en önemli kriter olan enerji tüketiminin belirlenmesi iyi bir tasarım için önem taşımaktadır. Birim hacim için hesaplanan bu veriler ölçek büyütme aşamasında kurutucunun performansının test edilmesinde ve optimum işletme parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

5.6 Bölüm Sonuçları ve Değerlendirme

Püskürtmeli kurutucuda disodyum oktaborat tetrahidrat üretiminde kurutma parametrelerinin ürün üzerinde etkilerinin teorik olarak incelenmesi amacıyla modelleme ve HAD simülasyonu gerçekleştirilmiştir.

Literatürde verilen PSI-Cell modeli temel alınarak, sürekli faza ait kütle, momentum ve enerji korunum eşitlikleri ile dispers faza ait temel korunum eşitlikleri ve türbülans büyüklüklerini içeren diferansiyel denklem setlerinin çözümü için sonlu hacimler metodu ile çalışan STAR-CD yazılımı kullanılmıştır.

Simülasyonda, difüzyon eşitliğine ait katsayılar, damlacık boyut dağılımı, damlacıkların ilk hızları, türbülans modeli katsayıları, kurutma havası ve besleme çözeltisi özellikleri girilerek, kurutucu içerisinde sürekli faza ait hız, yörünge, sıcaklık ve nem değerleri ile dispers faz için, damlacık kuruma hızları ve kurutucuda kalma süreleri hesaplanmıştır.

Hesaplamalarda kullanılan denge nem oranı deneysel olarak su buharı adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinden bulunmuş ve matematiksel olarak adsorpsiyonda Peleg, desorpsiyonda ise GAB izoterm eşitlikleri ile en iyi ifade edilebileceği saptanmıştır. Ayrıca, partikül içerisindeki nem taşınımı kararsız hal difüzyon eşitliği ile ifade edilmiş, desorpsiyon izotermlerinden nem oranı ve sıcaklığa bağlı difüzyon katsayıları hesaplanarak literatürden elde edilen matematiksel eşitliğe uyarlanmıştır.

Simülasyondan elde edilen sıcaklık ve nem dağılımının doğruluğunun araştırılması için, üç seviyede, her seviye için altı noktada nem ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Altı farklı işletme parametresi için elde edilen model sonuçları ile deneysel ölçümler karşılaştırılmış, bulunan sonuçlar ile deney sonuçlarının kabul edilebilir doğrulukta olduğu saptanmıştır.

Ayrıca, deneysel olarak ticari ürüne en yakın kimyasal yapının elde edildiği işletme şartlarının modelde kullanılması ile elde edilen ısı ve kütle transfer karakteristiklerinden yola çıkarak kurutucu performansları değerlendirilmiş, işletme maliyetleri yönünden en önemli kriter olan enerji tüketiminin minimum olduğu optimum kurutma parametreleri belirlenmiştir.

Geliştirilen bu modelin avantajı literatürde yer alan birçok modelin aksine tüm püskürtmeli kurutucular için kullanım esnekliğinin olmasıdır. Herhangi bir ürünün püskürtme ile kurutulması işleminde damlacıkların kuruma karakteristiklerinin belirlenmesi için yalnızca kurutulacak ürün ile ilgili bilgileri (denge nemi, difüzyon katsayısı, damlacık boyutu, katı içeriği) ve işletme şartlarını güncellemek yeterli olacaktır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Düşük sıcaklıklarda B_2O_3 konsantrasyonu cinsinden yüksek çözünürlüğe sahip olan, disodyum oktaborat tetrahidrat başta olmak üzere dört farklı sodyum poliboratin üretimi için rafine ürünlerden hazırlanan çözelti ile gerçekleştirilen proses parametreleri tespit çalışmalarının yanı sıra, bor endüstrisi atıklarının bu ürün bazında değerlendirilmesi üzerinde de durulmuş ve gerek literatürde bulunmayan proses parametrelerinin tespiti gerekse ticari talebi yüksek olan $DSOB.4H_2O$ ' un yakın gelecekte ülkemizde gerçekleştirilmesi planlanan endüstriyel boyuttaki üretimine katkı oluşturması amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar ile birlikte yürütülen kurutucu modelleme ve hesaplamalı akışkanlar dinamiği simülasyon çalışmaları ile poliborat damlacıklarının kurutulması teorik açıdan incelenmiştir. Çalışmalarda ulaşılan genel sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

- Sodyum karbonat – borik asit karışımının 1123 K' de eritilmesiyle hazırlanan eriyiğin kristallendirilmesi sonucu elde edilen kristal disodyum oktaborat tetrahidrat yapısının, stokiometrik oranlarda borik asit ve boraks dekahidrat karışımından hazırlanan doymuş çözeltilerin püskürtme ile kurutulması sonucu aynı kimyasal yapıda amorf formda elde edilebileceği görülmüştür.
- Disodyum oktaborat başta olmak üzere, kurutucuda üretilen tüm sodyum poliboratlarda kimyasal yapısı ve morfolojik özelliklerinin, damlacıkların kuruma hızına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır. Yüksek kuruma hızlarında, kimyasal yapıdaki bağlı su oranının azaldığı, içlerinde hava boşluğu içeren, düşük dökme yoğunluğunda ve daha kuru partiküllerin elde edildiği gözlemlenmiştir. Yürütülen deneysel çalışmalarda, 'kabuk biçiminde' kuruma karakteristiğine sahip olduğu tespit edilen toz ürünlerinin, termal deformasyona uğramadan istenilen kimyasal bileşim ve ürün kalitesinde üretiminin kuruma hızının, kurutucu işletme parametreleri ile kontrol edilmesi sonucu mümkün olduğu tespit edilmiştir.

- Atomizer hızı, kurutma havası sıcaklığı, kurutma havası debisi ve katı içeriğinin artması ile artan kuruma hızının besleme debisi ile ters orantılı olarak değiştiği saptanmıştır.
- Çok ince toz halinde elde edilen, kekleşme ve topaklaşma görülmeyen ürünler, sudaki çözünürlük değerlerinin başlangıç hammaddelerinden oldukça yüksek olması ve sudaki pH değerinin nötre yakın olması nedeniyle gübre ve ahşap koruyucu madde olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.
- Eti Maden İşletmeleri Bandırma Boraks Tesislerinden üretim sırasında oluşan %16.13 bor oksit içerdiği tespit edilen tinkal atıkları distile su, bazik çözücüler ve borik asit ile ekstrakte edilerek yüksek verimle bor oksit geri kazanımı için katı sıvı ekstraksiyon parametrelerin incelenmiş, rafine reaktantlar yerine elde edilen bor oksitin uygun besleme çözeltisi bileşimine getirilerek püskürtmeli kurutucuya beslenmesi ve rafine ürünlerden başlatılan üretimde tespit edilen optimum kurutma şartlarında toz ürüne çevrilmesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu, distile su ile bir saatlik çözme süresi sonunda 363 K’ de 50g/L katı sıvı oranı için ekstrakte edilen numunelerden çözeltiye geçen B₂O₃ yüzdesinin %94.5 ile maksimum olduğu görülmüştür. Aynı şartlarda katı/sıvı oranı 200 g/L için ise %84.4’ e düşmektedir. Katı/sıvı oranının artırılması ile atık yapısındaki dolomitin çözünerek çözeltiye kalsiyum iyonunu verdiği bunun da probertit formunda çöktüğü anlaşılmıştır. 50 g/L katı – sıvı oranı ile yüksek verim elde edilmesine rağmen, atıkların etkin bir biçimde değerlendirilebilmesi için yüksek katı/sıvı oranlarında ekstraksiyon gerekmektedir. Bu amaçla yüksek katı – sıvı oranlarında düşük geri kazanım verimine neden olan kalsiyumun bor bileşiklerini bağlayarak çökmesini engellemek için bazik çözücülerle ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş, en yüksek verim (%93.6), %2’ lik sodyum karbonat çözeltisinin kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir.
- Atıkta başlangıçta varlığı belirlenen kalsiyum boratların çözeltiye alınması amaçlanarak, borik asit çözücü olarak kullanılmış, disodyum oktaborat ve sodyum pentaborat üretim çözeltisindeki Na:B mol oranına uygun olarak ekstraksiyon öncesi atık numunesine eklenen borik asit ile atıktaki B₂O₃ miktarının sırasıyla %95.6 ve %93.4 oranlarında geri kazanıldığı tespit edilmiştir. Geri kazanılan ekstrat fazın püskürtmeli kurutucuya beslenerek toz

ürüne çevrilmesi sonucu, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$ yapısında poliboratlarda elde edilmiştir. Amorf yapıda elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumlarının, rafine reaktantlardan üretilen poliboratlara ile aynı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, SEM görüntülerinden, elde edilen tozlarda deformasyon ve kırıkların olmadığı, rafine ürünlerden yola çıkarak aynı işletme parametrelerinde üretimi gerçekleştirilen toz ürünlerle aynı morfolojide elde edildiği gözlemlenmiştir.

- Kırka ve Bandırma tesislerinde her yıl 267,500 ton atığının ortaya çıktığı ve atıktaki toplam bor oksit miktarının yaklaşık 14,000 ton/yıl olduğu düşünülürse, en az 10,000 ton B_2O_3 geri kazanılabileceği ve DSOB üretiminde hammadde olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır. Ticari DSOB ürünlerinin ahşap koruyucu olarak kullanımında suda çözünmeyen safsızlıkların istenmediği göz önünde bulundurularak, atıklardan yola çıkarak gerçekleştirilen üretim sonucu elde edilen ürünlerin, gübre ve alev geciktirici amaçlı kullanıma daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.
- Kurutma parametrelerinin ürün üzerinde etkilerinin teorik olarak incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen modelleme ve HAD simülasyonu çalışmalarında, literatürde verilen PSI-Cell modeli temel alınarak, sürekli ve dispers faza ait temel korunum eşitlikleri ve türbülans büyüklüklerini içeren diferansiyel denklem setlerinin çözümü için sonlu hacimler metodu ile çalışan STAR-CD – HAD yazılımı kullanılmıştır. Simülasyonda, kurutucu içerisinde sürekli faza ait hız, yörünge, sıcaklık ve nem değerleri ile dispers faz için, damlacık kuruma hızları ve kurutucuda kalma süreleri teorik olarak hesaplanmıştır. Modellenen sıcaklık ve nem değerleri deneysel ölçümler ile karşılaştırılmış, bulunan sonuçlar ile deney sonuçlarının yakın olması modelin, ‘disodyum oktaborata tetrahidrat’ üretiminde yeni kurutucu tasarımı veya mevcut kurutucuların modifikasyonlarında pilot ölçek deneylere gerek duyulmadan kullanılabileceği sonucunu ortaya koymuştur.
- Gaz ve damlacık simülasyonu temel alınan bu model, tüm püskürtmeli kurutucular için kullanım esnekliğine sahiptir. Bu modelde, püskürtme ile kurutulacak ürünün özelliklerinin (denge nemi, difüzyon katsayısı, damlacık boyutu, katı içeriği) ve işletme şartlarının güncellenmesi damlacıkların kuruma davranışının analizinde yeterli olacaktır.

KAYNAKLAR

- Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B. R. and Truong, V.,** 2003. Surface stickiness of drops of carbohydrate and organic acid solutions during convective drying: experiments and modelling, *Drying Technology*, **21(5)**, 839-873
- Alamilla – Beltran, L., Chanona – Perez, J. J., Jiménez – Aparicio, A. R. and Gutierrez – Lopez, G. F.,** 2005. Description of morphological changes of particles along spray drying, *Journal of Food Engineering*, **67**, 179–184
- Alexander, K., and King, C. J.,** 1985. Factors governing surface morphology of spray-dried amorphous substances. *Drying Technology*, **3**, 321–348.
- Alma, M. H. ve Acemioğlu, B.,** 2001. Türkiye'nin bor kaynakları, kullanım yerleri ve orman ürünleri endüstrisi, *K.S.Ü. Fen ve Mühendislik Dergisi*, **4(2)**, 62-72
- Anderson, D. A., Tannchill J. C. and Pletcher, R. H.** 1984, *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*, Hemisphere Pub. Co.
- Awoyemi, L. and Westermarck, U.,** 2005. Effects of borate impregnation on the response of wood strength to heat treatment, *Wood Science and Technology*, **39(6)**, 484 – 491
- Banat F., Jumah, R., Al – Asheh, S. and Hammad, S.,** 2003. The use of experimental factorial design for analysing the effect of spray dryer operating variables on the production of tomato powder, *Transactions of the Institute of Chemical Engineers, Part C, Food and Bioproducts Processing*, **81**, 81 – 88
- Basu, S., Shivhare, U. S. and Mujumdar, A. S.,** 2006. Models for sorption isotherms for foods: A review, *Drying Technology*, **24**, 917 – 930
- Bentli, İ. ve Çakı, M.,** 2001. Kırka boraks işletmesi DSM atık kilinin çini hamuru yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması, *10. Ulusal Kil Sempozyumu*, Selçuk Üniversitesi, Konya, s. 502-511
- Birchal, V. S., Passos, M. L., Wildhagen, G. R. S. and Mujumdar, A. S.,** 2004. The influence of spray dryer operational variables on milk powder

quality, *14th International Drying Symposium*, Sao Paulo, Brazil, August 22-25

- Birchal, V. S., Passos, M. L., Wildhagen, G. R. S. and Mujumdar, A. S., 2005.** Effect of spray dryer operating variables on the whole milk powder quality, *Drying Technology*, **23**, 611 – 636
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., 2002.** *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York
- Blasdale, W.C. and Slansky, C. M., 1939.** The solubility curves of boric acid and the borates of sodium, *Journal of American Chemical Society*, **61(4)**, 917-920
- Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M. and Alkan, M., 1998.** Borax production from borax slime: An industrial waste, *Water, Air and Soil Pollution*, **104**, 103-112
- Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M. and Erşahan, H., 1999.** Upgrading of reactor waste obtained during borax production from tincal, *Minerals Engineering*, **12**, 1275-1280
- Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M., Kocadağistan, E. and Yılmaz, M. T., 2003.** Recovery of boron of the sieve reject in the production of borax, *Resources, Conservation and Recycling*, **37**, 147-157
- Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M., Yılmaz, M. T. and Tosunoğlu, V., 2002.** Utilization of borogypsum as set retarder in Portland cement production, *Cement and Concrete Research*, **32**, 471-475
- Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M., Yılmaz, M. T. and Tosunoğlu, V., 2002.** Utilization of trommel sieve waste (TSW) as a additive in Portland cement production, *Cement and Concrete Research*, **32**, 35-39
- Braman, R. S., 1968.** Boron Determination, in *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Volume 7, pages 384-423. Eds: F. D. Snell and Hilton, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Bulutçu, A, N, Türkay, S, Gürbüz. H ve Yavaşoglu, N., 1998.** Tinkal cevherinin zenginleştirilmesinde organik maddelerin etkisi, 2. *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, İzmir, s. 529-539
- Buluttekin M. B., 2008.** Bor madeni ekonomisi: Türkiye'nin dünya bor piyasasındaki yeri, 2. *Ulusal İktisat Kongresi*, 20-22 Şubat 2008, İzmir, Türkiye, s. 1 – 36

- Cai, Y.Z. and Corke, H.**, 2000. Production and properties of spray-dried Amaranthus Betacyanin pigments particles, *Journal of Food Science* **6(65)**, 1248–1252
- Chegini, G. R., Khazaei, J., Ghobadian, B. and Goudarzi, A. M.**, 2007, Prediction of process and product parameters in an orange juice spray dryer using artificial neural networks, *Journal of Food Engineering*, **84(4)**, 534-543
- Chen, X.D. and Lin, S. X. Q.**, 2005. Air drying of milk droplet under constant and time-dependent conditions, *AIChE Journal*, **51(6)**, 1790-1799
- Chen, X. D. and Xie, G. Z.**, 1997. Fingerprints of the drying behaviour of particulate or thin layer food materials established using a reaction engineering model, *Trans. IChemE, Part C*, **75**, 213-222
- Cole, S. S., Taylor, N.W., and Scholes S. R.** 1935. The system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, III. The optical properties, X-ray patterns, and melting points of the anhydrous sodium borates, *Journal of the American Ceramic Society*, **18**, 79 – 81
- Crank, J.**, 1975. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford
- Crowe, C. T.**, 2005. *Multiphase Flow Handbook*, CRC Pres, Taylor Francis Group, Boca Raton, USA
- Crowe, C., Sommerfeld, M. and Tsuji, Y.** 1998. *Multiphase Flows with Droplets and Particles*, CRC Press: Boca Raton, USA
- Demirbaş, A., Yüksek, H., Cakmak, İ., Küçük, M. M., Cengiz, M. and Alkan, M.**, 2000. Recovery of boric acid from boronic wastes by leaching with water, carbon dioxide or sulphur dioxide-saturated water and leaching kinetics, *Resources, Conservation and Recycling*, **28**, 135-146
- Djamarani, K. M. and Clark, I. M.**, 1997. Characterization of particle size based on fine and coarse fractions, *Powder Technology*, **93(2)**, 101-108
- DPT**, 1995. Bor Mineralleri, Trona, Sodyum Sülfat, Stronsiyum Mineralleri, *Tuz, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu*, DPT:2424, Ankara
- DPT**, 2003. Dünyada ve Türkiye'de Bor ve Toryum Raporu, *Devlet Planlama Teşkilatı*, Ankara

- Drew, D. and Lahey, R. T.,** 1987. The virtual mass and lift force on a sphere in rotating and straining inviscid flow, *International Journal of Multiphase Flow*, **13**, 113–121
- Ducept, F., Sionneau, M. and Vasseur, J.,** 2002. Superheated steam dryer: Simulations and experiments on product drying, *Chemical Engineering Journal*, **86**, 75–83
- Ellis, S.,**1996. The effects of spray-drying parameters on some chemical and physical characteristics of powdered phenol-formaldehyde resin, *Forest Products Journal* , **46 (9)**, 69–75
- El Golli, S., Bricard, J., Turpin, P.Y., and Treiner, C.,** 1974. The evaporation of saline droplets, *Journal of Aerosol Science*, **5**, 273–292.
- El-Sayed, T. M., Wallack, D. A., and King, C. J.,** 1990. Changes in particle morphology during drying of drops of carbohydrate solutions and food liquids, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **29**, 2346–2357
- El Tahry, S. H.,** 1983. $k-\varepsilon$ equation for compressible reciprocating engine flows, *Journal of Energy*, **7(4)**, 345–353.
- Erdoğan, Y, Genç, H, Demirbaş, A.** 1992. Utilization of borogypsum forcement, *Cement and Concrete Research*, **22**, 841-844
- Erdoğan, Y., Genç H. and Demirbaş, A.,** 1994. Partially-refined chemical by product gypsums as cement additives, *Cement and Concrete Research*, **24**, 601-604
- Erdoğan, Y., Zeybek, M. S. and Demirbaş, A.,** 1998. Cement mixes containing colemanite from concentrator wastes, *Cement and Concrete Research*, **28**, 605-609.
- Ertuğrul, E.,** 2004. *Sektörel Araştırmalar : Bor ve Toryum Madenler Sektörü*, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş., 4 -50
- Ferziger, J. H. and Meric, M.,** 1999. *Computational Methods for Fluid Dynamics*, 2nd Ed.; Springer: Berlin, New York
- Filková, I, Huang, I. X. and Mujumdar, A. S.,** 2006. Industrial Spray Drying Systems, in *Handbook of Industrial drying*, Ed. Mujumdar A. S., Taylor & Francis, Hemisphere

- Filková, I. and Mujumdar, A.S.**, 1995. Industrial spray drying systems, in *Handbook of Industrial Drying*, 2nd Edition, pp. 263 – 308, Ed. Mujumdar, A.S., Marcel Dekker, Inc., New York
- Garrett, D.**, 1998. *Borates : Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use*, San Diego Academic Pres.
- Genç, S., Sevinç, V., Özşeker ve A.,Çakı M.**, 1998. Etibank Kırka boraks işletmesi Konsantratör atığının sıvı hammaddesi olarak değerlendirilmesi. *4.Seramik Kongresi*. Türk Seramik Derneği Yayınları, Eskişehir, s. 119 – 124
- Goula, A. M., Adamopoulos, K. G. and Kazakis, N.A.**, 2004. Influence of Spray Drying Conditions on Tomato Powder Properties, *Drying Technology*, **22** 1129 – 1151
- Greenwald, C.G and King, C.J.** , 1981. The effects of design and operating conditions on particle morphology for spray-dried foods. *Journal of Food Process Engineering*, **4**, 171–187
- Güyağüler, T.**, 2001. Türkiye Bor Potansiyeli, *4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Ekim 2001, İzmir, Türkiye, s. 18-27
- Haines, A. B.**, 1982. Turbulence Modelling, *Aeronautical Journal*, **86**, 269-277
- Handscomb, C., Kraft, M. and Bayly, A.**, 2007. A new model for the drying of droplets containing suspended solids, *Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering*, 1 – 24
- Handscomb, C., Kraft, M. and Bayly, A.**, 2008. A new model for the drying of droplets containing suspended solids after shell formation, *Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering*, 1 – 45
- Harvie, D. J. E., Langrish, T. A. G. and Fletcher, D. F.**, 2002. A computational fluid dynamics study of a tall-form spray dryer, *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, **80(C)**, 163-175
- Hawthorne, F. C., Burns, P. C. and Grice, J. D.**, 1996. The crystal chemistry of boron, boron mineralogy, in *Petrology and Geology*, vol. 33, pp. 41-116, Eds. Grew E. S. and Anovitz, L. M., Mineral Society American, MSA Reviews in Mineralogy
- Helvacı, C.**, 2005. Borates, in *Encyclopedia of Geology*, vol. 3, pp. 510-522, Eds. Selley R.C., Cocks, L. R. M and Plimer, I. R., Elsevier

- Helvacı, C.**, 2004, Türkiye borat yatakları: Jeolojik durumu, ekonomik önemi ve bor politikası, 5. *Endüstriyel hammaddeler sempozyumu*, İzmir, s. 11 – 27
- Huang, L. X., Kumar, K. and Mujumdar, A.S.**, 2003a, Use of computational fluid dynamics to evaluate alternative spray chamber configurations, *Drying Technology*, **21(3)**, 385-412
- Huang, L. X., Kumar, K. and Mujumdar, A.S.**, 2003b, A parametric study of the gas flow patterns and drying performance of co-current spray dryer: results of a computational fluid dynamics study, *Drying Technology*, **21(6)**, 957-978
- Huang, L. X., Kumar, K. and Mujumdar, A.S.**, 2004b. Simulation of a spray dryer fitted with a rotary disk atomizer using a three dimensional computational fluid dynamic model, *Drying Technology*, **22(6)**, 1489-1515
- Huang, L. X., Kumar, K. and Mujumdar, A.S.**, 2005. A comparative study of a spray dryer with rotary disc atomizer and pressure nozzle using computational fluid dynamic simulations, *Chemical Engineering and Processing*, **45**, 461–470
- Ishii, M. and Mishima, K.**, 1984. Two-fluid model and hydrodynamic constitutive relations, *Nuclear Engineering and Design*, **82**, 107 – 126
- Kartal S. N., Hwang, W. J, and Imamura, Y.**, 2007. Water absorption of boron-treated and heat-modified wood, *Journal of Wood Science*, **53(5)**, 454 – 457
- Keey, R.B.**, 1978. *Introduction to Industrial Drying Operations*, 1st ed., Pergamon Press, New York
- Kelling, K. A.**, 1999. Soil and applied boron,. *University of Wisconsin Extension Service Bulletin A2522*. University of Wisconsin Cooperative Extension Service, Madison, WI.
- Kemp, I. C. and Oakley, D. E.**, 2002. Modelling of particulate drying in theory and practice, *Drying Technology*, **20(9)**, 1699 – 1750
- Kieviet, F. G.**, 1997a. Modelling Quality in Spray Drying. *Ph.D. Thesis*, Eindhoven University of Technology, The Netherlands
- Kieviet, F. G. Van Raaij, I. and Kerkhof, P. J. A. M.**, 1997b. A device for measuring temperature and humidity in a spray dryer chamber, *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, **75**, 329 – 333

- Kock, F., Kockel, T. K., Tuckwell, P. A. and Langrish, T. A. G.,** 2000, Design, numerical simulation and experimental testing of a modified probe for measuring temperatures and humidities in two-phase flow, *Chemical Engineering Journal*, **76(1)**, 49-60
- Kula, I, Olgun, A, Sevinç, V. and Erdoğan, Y.,** 2002. An Investigation on the use of tincal ore waste, fly ash and coal bottom ash as Portland cement replacement materials, *Cement and Concrete Research*, **32**, 55-61
- Kwapińska, M. and Zbiciński, I,** 2005. Prediction of final product properties after cocurrent spray drying, *Drying Technology*, **23**, 1653–1665
- Langrish, T. A. G. and Zbincinski, I.,** 1994. The effects of air inlet geometry and spray cone angle on the wall deposition rate in spray dryers. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, **72 (A)**, 420–430
- Langrish, T. A. G. and Kockel, T. K. ,** 2001. The assessment of a characteristic drying curve for milk powder for use in computational fluid dynamics modeling, *Chemical Engineering Journal*, **84**, 69–74
- Launder, B.E. and Spalding, D.B.,** 1972. *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*; Academic Press: London, England, 175
- Levi-Hevroni, D.; Levy, A. and Borde, I.,** 1995. Mathematical modeling of drying of liquid/solid slurries in steady state one-dimensional flow. *Drying Technology*, **13 (5–7)**, 1187–1201
- Li, X and Zbiciński, I,** 2005. A Sensitivity study on CFD modeling of cocurrent spray-drying process, *Drying Technology*, **23**, 1681–1691
- Lin, J. C. and Gentry, J. W.,** 2003. Spray drying drop morphology: experimental study, *Aerosol Science and Technology*, **37**, 15–32
- Lin, S. X. Q. and Chen X. D.,** 2004. Changes in milk droplet diameter during drying under constant drying conditions investigated using the glass-filament method, *Food and Bioprocesses Processing*, **82(3)**, 213 – 218
- Lo, S.,** 2005, Application of computational fluid dynamics in spray drying, *Lait*, **85**, 353-359
- Lyday, P.A,** 2002. Boron, *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, 13.1-13.10
- Marinos-Kouris, D. and Maroulis, Z. B.,** 2006. Transport Properties in the Drying of Solids, in *Handbook of Industrial Drying*, Ed. Mujumdar A. S., Taylor & Francis, Hemisphere

- Mary, S. S., Kirupavathy, S. S., Mythili, P., and Gopalakrishnan, R.,** 2008. Growth and characterization of sodium pentaborate $[\text{Na}(\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10})]$ single crystals, *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71(4)**, 1311-1316
- Miyazaki, A., and Bansho, K.,** 1986. Determination of trace boron in natural waters by inductively coupled plasma emission spectrometry combined with solvent extraction, *Analytical Sciences*, **2(5)**, 451–455.
- Molnár, K.,** 2006. Experimental techniques in drying, in *Handbook of Industrial Drying*, Ed. Mujumdar A. S., Taylor & Francis, Hemisphere.
- Mujumdar A. S.,** 2006. Principles, Classification, and Selection of Dryers, in *Handbook of Industrial Drying*, Ed. Mujumdar A. S., Taylor & Francis, Hemisphere
- Mujumdar, A. S. and Dehavastin S.,** 2004. Fundamental principles of drying, *Guide to Industrial Drying*, 2 – 22
- Nemodruk, A. A., Karalova, Z. K. and Kondor, R.T.,** 1969. *Analytical Chemistry of Boron*, Ann Arbor- Humphrey Science Publishers, London, 267.
- Oakley, D. E.,** 1994. Scale-up of spray dryers with the aid of computational fluid dynamics. *Drying Technology*, **12(1–2)**, 217–233
- Oakley, D. E.,** 2004. Spray dryer modeling in theory and practice, *Drying Technology*, **22(6)**, 1371 – 1402
- O'brien, P., J. and Connell, George A.,** 1961. Amorphous sodium borate composition, *United States Patent*, No:2998310
- Oneda, F. and Re, M. I.,** 2003. The effect of formulation variables on the dissolution and physical properties of spray-dried microspheres containing organic salts, *Powder Technology*, **130**, 377 – 384
- Othmer, K.,** 2005. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (CD-ROM)
- Ozcan E, Bayat C, and Zeki A.,** 1989. Study of condition for the manufacture of raw borax, boric acid and perborate from Etibank borax plant wastes. *Kimya ve Sanayi*, **30**, 89-99
- Ozdemir M. and Kipcak I,** 2003. Boron recovery from borax sludge, boron industrial waste, by solid-liquid extraction *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **42**, 5256-5260

- Pakowski, Z and Mujumdar, A. S.**, 2006. Basic Process Calculations and Simulations in Drying, in *Handbook of Industrial Drying*, Ed. Mujumdar A. S., Taylor & Francis, Hemisphere
- Papadakis E. S. and King C. J.**, 1988a. Air temperature and humidity profiles in spray drying. I. Features predicted by the particle source in cell method, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **27**, 2111 - 2116
- Papadakis E. S. and King C. J.**, 1988b. Air temperature and humidity profiles in spray drying. II. Experimental measurements, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **27**, 2111 -2116
- Parks, J. L. and Edwards, M.**, 2005, Boron in the environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **35**, 81–114
- Peleg, M.**, 1983. Physical characteristics of food powders. In: *Physical Properties of Foods*, Ed. Peleg, M. & Bagley, E. B., pp. 293-323, Westport, CT: AVI Publishing Company, Inc.
- Penin, N., Touboul, M. and Nowogrocki, G.**, 2002. Crystal structure of a new form of sodium octaborate $\beta\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, *Journal of Solid State Chemistry*, **168**, 316–321
- Piatkowski, M. and Zbicinski, I.**, 2007. Analysis of the mechanism of counter-current spray drying, *Transport in Porous Media*, **66**, 89 – 101
- Ranz, W. E. and Marshall, W. R. Jr.**, 1952a Evaporation from drops: Part I. *Chemical Engineering Progress*, **48(3)**, 141–146
- Ranz, W. E. and Marshall, W. R. Jr.**, 1952b Evaporation from drops: Part II. *Chemical Engineering Progress*, **48(4)**, 173–180
- Roskill**, 2006. *The Economics of Boron*, 11th. edition, Roskill Information Services Ltd., London
- Sabah, E ve Yeşilkaya, L.**, 2000. Farklı tipte minerallerle Kırka boraks işletmesi tinal konsantratörü atıklarının çökelme davranışının incelenmesi, *Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme*, 3, 1-12
- Sayın, I.**, 1976. Preparation of disodium octaborate and sodium pentaborate in spray-drier and their application in the agricultural field, Ankara, *Tübitak TÜRDOK*, 433-444

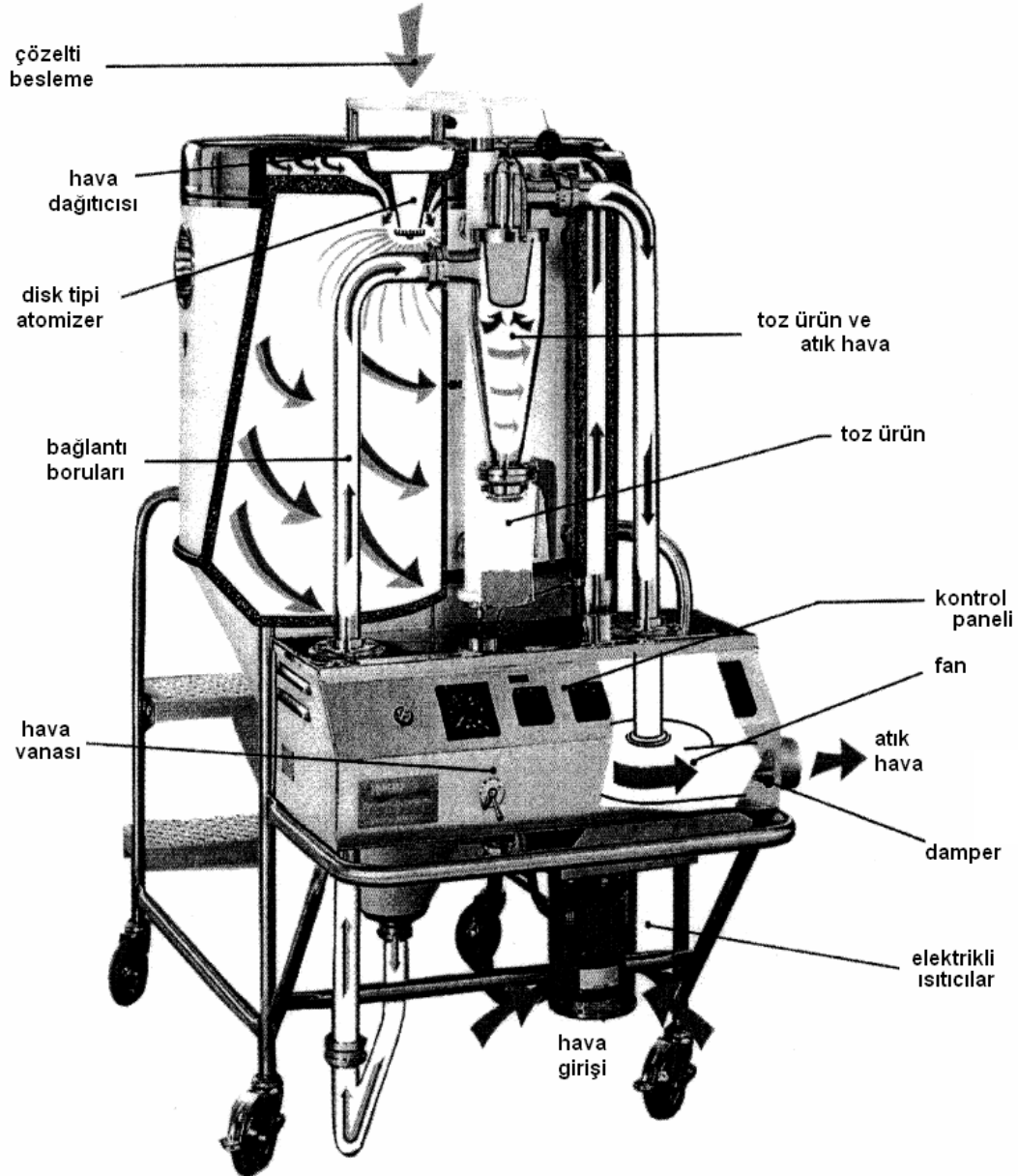
- Shih, T., Liou, W., Shabbir, A. and Zhu, J.,** 1995. A new $k-\varepsilon$ eddy-viscosity model for high Reynolds number turbulent flows-model development and validation, *Computers Fluids*, **24** (3), 227–238
- Sinirkaya M., Kocakerim M., Boncukcuoglu R., Kucuk O. and Oncel S.,** 2005. Recovery of boron from tincal wastes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**, 427 – 433
- Smith, R. A.,** 2003. Boric Oxide, Boric acid and Borates, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ed. Ullmann F., 6th Edition, John Wiley & Sons, Inc. (CD ROM)
- Sootitawatt, A., Peigney, J., Uekaji, Y., Yoshii, H., Furuta, T. and Ohgawara M.,** 2007. Structural analysis of spray-dried powders by confocal laser scanning microscopy, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **2**, 41-46
- Southwell, D.B. and Langrish, T.A.G.** 2000. Observations of flow patterns in a spray dryer, *Drying Technology*, **18** (2), 661–685
- Straatsma, J., Houwelingen, G.V., Steenbergen, A.E. and Jong, P.D.,** 1999, Spray drying of food products: 1. simulation model. *Journal of Food Engineering*, **42**, 67-72
- Straatsma, J., Verschueren, M., Gunsing P. and A.E. and Jong, P.D.,** 2007. CFD simulation of spray drying food products. in *Computational fluid dynamics in food processing*, pp. 249-286, Ed. Sun Da-Wen, CRC Press
- Sunkel, J. M., and King, C. J.,** 1993, Influence of the development of particle morphology upon rates of loss of volatile solutes during drying of drops, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 2357–2364
- Targan, S., Olgun, A., Erdoğan, Y. and Sevinç, V.,** 2002. Effects of supplementary cementing material on the properties of cement and concrete, *Cement Concrete Research*, 2006, 1-8
- Taylor, D. S. and Nies N.P.,** 1959. Anhydrous crystalline borate and process for producing same, *United States Patent*, No: 2,886,461
- TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası,** 2003, Bor Raporu, *Metalurji Dergisi*, **134**, 1-50
- Tsuyumoto, I., Oshio, T. and Katayama, K.,** 2007. Preparation of highly concentrated aqueous solution of sodium borate, *Inorganic Chemistry Communications*, **10**, 20 – 22

- Verdumen, R. E. M., Menn, P., Ritzert, J., Blei, S., Nhumaio, G. C. S., Sorenson, T. S., Gunsing, M., Straatsma, J., Verschueren, M., Sibeijn, M., Schulte, G., Fritsching, U., Bauckhage, K., Tropea, C., Sommerfeld, M., Watkins, A. P., Yule, A. J., Schonfeldt, H., 2004.** Simulation of agglomeration in spray drying installations: The EDECAD project. *Drying Technology*, **22(6)**, 143-146
- Versteeg H. K. and Malalasekera W., 1995.** *An Introduction to Computational Fluid Dynamics, The Finite Volume Method*, Prentice Hall
- Walton, D. and Mumford, C., 1999b.,** Spray dried products - characterization of particle morphology, *Transactions of the Institute of Chemical Engineers Part A*, **77**, 21–37
- Walton, D. and Mumford, C., 1999a,** The morphology of spray-dried particles - the effect of process variables upon the morphology of spray-dried particles. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers Part A*, **77**, 442–460
- Woo, M. W., Daud, W. R. W., Mujumdar, A. S., Talib, M. Z. M., Wu, Z. H., Tasirin, S. M., 2008,** Comparative study of droplet drying models for CFD modelling, *Chemical Engineering Research and Design*, **86(9)**, 1038-1048
- Woo, M. W., Daud, W. R. W., Mujumdar, A. S., Wu, Z. H., Talib, M. Z. M., Tasirin, S. M., 2008.** Evaluation of droplet drying models in a CFD spray drying environment, *Drying Technology*, **26(10)**, 1180-1198
- Wu, Z.H. and Liu, X.D. 2002.** Simulation of spray drying of a solution atomized in a pulsating flow, *Drying Technology*, **20(6)**, 1101–1121
- Yakhot, V. and Orszag, S. A., 1986.** Renormalization group analysis of turbulence. I. Basic theory, *Journal of Scientific Computing*, **1**, 1 – 51
- Yakhot, V., Orszag, S. A., Thangam, S., Gatski, T. B. and Speziale, C. G., 1992.** Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique, *Physics of Fluids A*, **4(7)**, 1510-1520
- Yalinkilinc, M. K., Yoshimura, T. and Takahashi, M., 2000.** Enhancement of Biological Resistance of Wood by Phenyltoronic Acid Treatment, *Journal of Wood Science and Technoogy*, **44(2)**, 152-157
- Yamık, A., Tosun, I. Y., Güneş, N. ve Topal, E., 1995.** Kırka boraks atıklarının soda liçi, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 43 – 48

- Yavaşoglu, N.**, 1993. Tinkal mineralinden boraks tuzları üretiminde safsızlıkların davranışları ve giderilmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Zbicinski, I, Delag, A., Strumillo, C. and Adamiec, J.**, 2002. Advanced experimental analysis of drying kinetics in spray drying, *Chemical Engineering Journal*, **86**, 207-216
- Zbicinski, I., Piatowski, M and Prajs, W.**, 2005. Determination of spray-drying kinetics in a small scale, *Drying Technology*, **23(8)**, 1751 – 1759
- Zhihong, L., Shiyang, G., Shuping, X.**, FT-IR spectroscopic study of phase transformation of chloropinnoite in boric acid solution at 303 K, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **59(2)**, 265-270

EKLER

EK A: Bu Çalışmada Kullanılan Pilot Ölçek Püskürtmeli Kurutucu ve Çalışma Şartları

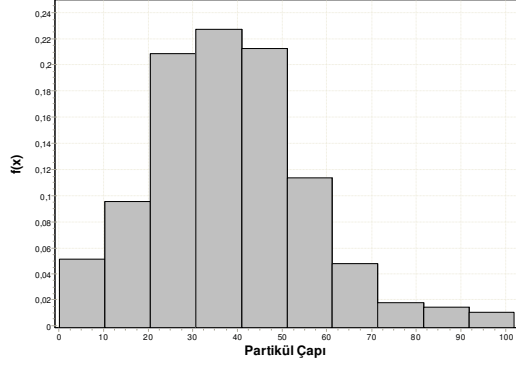


Şekil A.1 : Niro mobile minor püskürtmeli kurutucu komponentleri

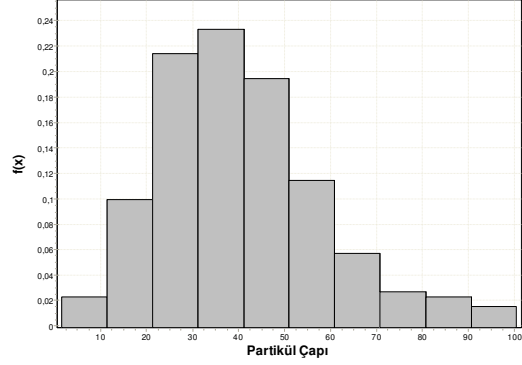
Çizelge A.1 : Püskürtmeli kurutucunun çalışma şartları

SPESİFİKASYONLAR	TEKNİK AÇIKLAMA ve VERİLER												
Kurutma kapasitesi	<table><tr><td>Giriş Sıcaklığı</td><td>Çıkış Sıcaklığı</td><td>Kurutma Hızı</td></tr><tr><td>573</td><td>363</td><td>4.8</td></tr><tr><td>523</td><td>363</td><td>3.7</td></tr><tr><td>473</td><td>363</td><td>2.7</td></tr></table>	Giriş Sıcaklığı	Çıkış Sıcaklığı	Kurutma Hızı	573	363	4.8	523	363	3.7	473	363	2.7
Giriş Sıcaklığı	Çıkış Sıcaklığı	Kurutma Hızı											
573	363	4.8											
523	363	3.7											
473	363	2.7											
Isıtma	Maks. hava giriş sıcaklığı: 623 K 623 K’ deki güç tüketimi: 7.5 kW												
Atomizer	• Maksimum Dönme Hızı: 35.000 devir/dakika • Maksimum Hava Basıncı : 6 bar • Disk çapı: 5 cm • Oluk sayısı = 24 • Oluk Yüksekliği = 0.6 cm												
Kurutma odası	• Silindir çapı: 80² x 60 cm • Alt koni açısı: 60° • Yapım Malzemesi: Paslanmaz çelik AISI 316												
Çıkış Ünitesi	• Siklon Çapı : 140 CHE • Kartuş filtre • 473 K’ deki kurutma hava debisi : 80 kg.saat⁻¹ • Fan Motoru Güç Tüketimi: 0.25 kW • Fan Motoru Dönme hızı: 2900 devir/dakika												
Boyutlar	180 x 92.5 x 220 cm												
Ağırlık	280 kg												

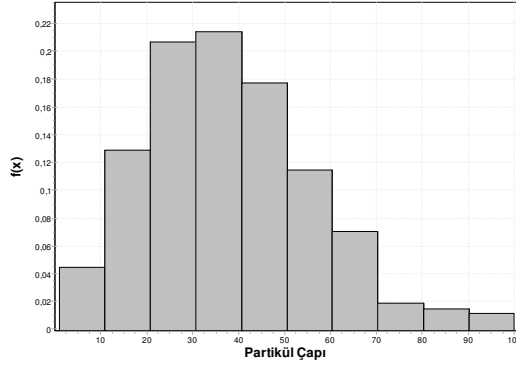
EK B: Teorik DSOB.4H₂O Yapısı Elde Edilen İşletme Şartlarında Partikül Boyut Dağılımları



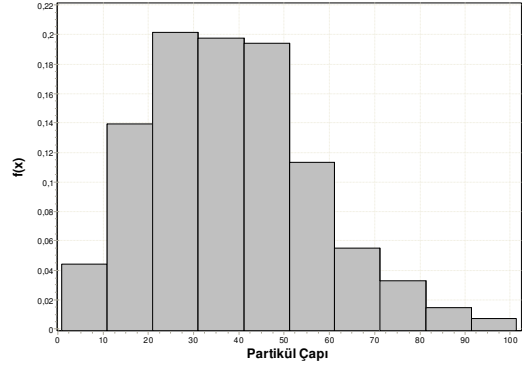
A



B



C



D

Şekil B.1 : Teorik DSOB.4H₂O yapısı elde edilen işletme şartlarında partikül boyut dağılımları

A: $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 483$ K, $F_B = 2.24$ kg/saat, **B:** $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 523$ K, $F_B = 3.36$ kg/saat, **C:** $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 523$ K, $F_B = 4.48$ kg/saat, **D:** $F_H = 70$ kg/saat, $T_{HG} = 543$ K, $F_B = 3.38$ kg/saat

EK C: İzoterm Eşitlikleri Katsayılarını Hesaplayan Fortran Programı

PROGRAM IZOTERM_KATSAYILARI

```
REAL*8 D(11), X(25), Y(25), YY(25),DX(10), DY(10)
INTEGER I,M,N
REAL*8 DD
REAL*8 Z(25,11)      ! MAKSIMUM VERI NOKTASI M=25
REAL*8 A(25,25)      ! MAKSIMUM REGRESYON MERTEBESİ N=10
REAL*8 B(25,50)
REAL*8 C(25,25)
OPEN (UNIT=7,FILE='DENEY2.DAT')

!ANA PROGRAM
!LINEERLESTIRILMIS IZOTERM ESITLIKLERINE AIT ALT PROGRAMLARIN CAGRILMASI
IZOTERM=0
PRINT *, 'SORPSİYON VERİLERİ'
WRITE (*,30)
DO I=1,8
    READ (7,*) DX(I),DY(I)
    WRITE (*,40) DX(I),DY(I)
ENDDO
1 SELECT CASE (IZOTERM)
    CASE (0)
        CALL GAB (X,Y,DX,DY,M,N)
    CASE (1)
        CALL HALSEY (X,Y,DX,DY,M,N)
    CASE (2)
        CALL OSWIN (X,Y,DX,DY,M,N)
    CASE (3)
        CALL HENDERSON (X,Y,DX,DY,M,N)
    CASE (4)
        CALL SMITH (X,Y,DX,DY,M,N)
    CASE (5)
        CALL BET (X,Y,DX,DY,M,N)
    CASE (6)
        STOP
END SELECT

! KATSAYI ALTPROGRAMI
CALL KATSAYI(M,N,X,Z)
! N. MERTEBEDEN REGRESYON ALT PROGRAMININ CAGRILMASI
! VE HESAPLANAN KATSAYILARIN YAZDIRILMASI
N = N + 1
CALL ENKK(M,N,A,B,C,D,Y,Z)
PRINT *, 'HESAPLANAN KATSAYILAR : '
DO I = 1, N
    WRITE(*,50) I-1, D(I)
END DO
N = N - 1
! STANDART SAPMA ALT PROGRAMININ CAGRILMASI
! VE SONUCUN YAZDIRILMASI
CALL STANDART_SAPMA(M,N,DD,D,X,Y)
PRINT *, ' '
WRITE(*,60) DD
PRINT *, ' '
! BİR SONRAKİ IZOTERM ESİTLİĞİNE DONUS
IZOTERM=IZOTERM + 1
GOTO 1
30 FORMAT(7X,'BAGIL NEM',3X,'DENGİ NEM ORANI')
40 FORMAT(5X,F10.5,5X,F10.5)
50 FORMAT(5X,I2,5X,F10.4)
60 FORMAT(' STANDART SAPMA: ',F10.6)
END !ANA PROGRAMIN SONU
! A MATSİSİNİN TRANSPOZESİ
! B = TR(A), A(N X M) B(N X M)
SUBROUTINE TRANSPOZE(N,M,A,B)
    INTEGER N,M
    REAL*8 A(25,25), B(25,50)
    INTEGER I,J
    DO I = 1, N
        DO J = 1, M
            B(I,J) = A(J,I)
        
```

```

        END DO
    END DO
    RETURN
END
! MATRIS A => C)
SUBROUTINE A_C(N1,N2,A,C)
    INTEGER N1,N2
    REAL*8 A(25,25), C(25,25)
    INTEGER I1,I2
    IF (N1 * N2.NE.0) THEN
        DO I1 = 1, N1
            DO I2 = 1, N2
                C(I1,I2) = A(I1,I2)
            END DO
        END DO
    END IF
    RETURN
END
! MATRIS B => A)
SUBROUTINE B_A(N1,N2,A,B)
    INTEGER N1,N2
    REAL*8 A(25,25), B(25,50)
    INTEGER I1,I2
    IF (N1 * N2.NE.0) THEN
        DO I1 = 1, N1
            DO I2 = 1, N2
                A(I1,I2) = B(I1,I2)
            END DO
        END DO
    END IF
    RETURN
END
! MATRIS C => B)
SUBROUTINE C_B(N1,N2,B,C)
    INTEGER N1,N2
    REAL*8 C(25,25), B(25,2*25)
    INTEGER I1,I2
    IF (N1 * N2.NE.0) THEN
        DO I1 = 1, N1
            DO I2 = 1, N2
                B(I1,I2) = C(I1,I2)
            END DO
        END DO
    END IF
    RETURN
END
! MATRIS C => A)
SUBROUTINE C_A(N1,N2,A,C)
    INTEGER N1,N2
    REAL*8 A(25,25), C(25,25)
    INTEGER I1,I2
    IF (N1 * N2.NE.0) THEN
        DO I1 = 1, N1
            DO I2 = 1, N2
                A(I1,I2) = C(I1,I2)
            END DO
        END DO
    END IF
    RETURN
END
! MATRIS CARPIMI C = A * B
! A (M1 X N1), B (M2 X N2) ( M2 = N1 )
! SONUC MATRISI C (M1 X N2)
SUBROUTINE MAT_CARPIM(M1,N1,N2,A,B,C)
    INTEGER M1,N1,N2
    REAL*8 A(25,25), B(25,2*25), C(25,25)
    INTEGER I,J,K
    DO I = 1, M1
        DO J = 1, N2
            C(I,J) = 0
            DO K = 1, N1
                C(I,J) = C(I,J) + A(I,K) * B(K,J)
            END DO
        END DO
    END DO
    RETURN
END

```

```

! GAUSS-JORDAN METODU KULLANARAK A MATRISININ TERSI: B = INV(A)
! A(N X N) VE B(N X N) MATRISLERI
SUBROUTINE MAT_TERSI(N,A,B)
  INTEGER N
  REAL*8 A(25,25), B(25,50)
  INTEGER I,J,K
  REAL*8 BB
  DO I = 1, N
    DO J = 1, N
      B(I,J + N) = 0.D0
      B(I,J) = A(I,J)
    END DO
    B(I,I + N) = 1.D0
  END DO
  DO K = 1, N
    IF (K.EQ.N) GOTO 10
    M = K
    DO I = K+1, N
      IF (ABS(B(I,K)) > ABS(B(M,K))) M = I
    END DO
    IF (M == K) GOTO 10
    DO J = K, 2*N
      BB = B(K,J)
      B(K,J) = B(M,J)
      B(M,J) = BB
    END DO
10  DO J = K+1, 2*N
      B(K,J) = B(K,J) / B(K,K)
    END DO
    IF (K.EQ.1) GOTO 20
    DO I = 1, K-1
      DO J = K+1, 2*N
        B(I,J) = B(I,J) - B(I,K) * B(K,J)
      END DO
    END DO
    IF (K.EQ.N) GOTO 30
20  DO I = K+1, N
      DO J = K+1, 2*N
        B(I,J) = B(I,J) - B(I,K) * B(K,J)
      END DO
    END DO
30  DO I = 1, N
    DO J = 1, N
      B(I,J) = B(I,J + N)
    END DO
  END DO
  RETURN
END ! MAT_TERSI()

SUBROUTINE KATSAYI(M,N,X,Z)
  REAL*8 X(25), Z(25,11), B
  INTEGER I,J,M,N
  DO I = 1, M
    B = 1.d0
    DO J = 1, N+1
      Z(I,J) = B
      B = B * X(I)
    END DO
  END DO
  RETURN
END

! EN KUCUK KARELER COKBOYUTLU EGRI UYDURMA ALT PROGRAMI
SUBROUTINE ENKK (M,N,A,B,C,D,Y,Z)
  INTEGER M,N
  REAL*8 A(25,25),B(25,50),C(25,25)
  REAL*8 D(11), Y(25), Z(25,11)
  INTEGER I,J,M4,N4
  M4 = M
  N4=N
  DO I = 1, M
    DO J = 1, N
      A(I,J) = Z(I,J)
    END DO
  END DO
  CALL TRANSPAZE(N,M,A,B)
! B=TRANSPAZE(A)

```

```

CALL A_C(M,N,A,C)          ! A => C
CALL B_A(N,M,A,B)          ! B => A
CALL C_B(M,N,B,C)          ! C => B
CALL MAT_CARPIM(N,M,N,A,B,C) ! A X B = C
CALL C_A(N,N,A,C)          ! C => A
CALL MAT_TERSI(N,A,B)       ! B=INV(A)
M = M4
CALL B_A(N,N,A,B)          ! B => A
DO I = 1, M
  DO J = 1, N
    B(J,I) = Z(I,J)
  END DO
END DO
CALL MAT_CARPIM(N,N,M,A,B,C) ! A X B = C
CALL C_A(N,M,A,C)          ! C => A
DO I = 1, M
  B(I,1) = Y(I)
END DO
CALL MAT_CARPIM(N,M,1,A,B,C) ! A X B
DO I = 1, N
  D(I) = C(I,1)
END DO
RETURN
END ! SON ENKK()
! STANDART SAPMA DEGERININ HESAPLANMASI
SUBROUTINE STANDART_SAPMA (M,N,DD,D,X,Y)
  INTEGER M,N
  REAL*8 DD,D(10+1),X(25),Y(25)
  INTEGER I, J
  REAL*8 B, YY
  DD = 0.D0
  DO I = 1, M
    YY = 0.D0
    B = 1.D0
    DO J = 1, N+1
      YY = YY + D(J) * B
      B = B * X(I)
    END DO
    DD = DD + (YY - Y(I)) * (YY - Y(I))
  END DO
  IF (M - N - 1 > 0) THEN
    DD = DD / (M - N - 1)
  ELSE
    DD = 0.D0
  END IF
  DD = DSQRT(DD)
  RETURN
END

! IZOTERM ESITLIKLERI ALTPROGRAMLARI
! GAB IZOTERM ESITLIGI
SUBROUTINE GAB (X,Y,DX,DY,M,N)
  REAL*8 X(10),Y(10), DX(10), DY(10)
  M=7
  N=2
  DO I=1,M
    X(I)=DX(I+1)
    Y(I)=DY(I+1)/DX(I+1)
  ENDDO
  PRINT *, 'GAB :'
  RETURN
END

! HALSEY IZOTERM ESITLIGI
SUBROUTINE HALSEY (X,Y,DX,DY,M,N)
  REAL*8 X(10),Y(10), DX(10), DY(10)
  M=7
  N=1
  DO I=1,M
    Y(I)=LOG(DY(I+1))
    X(I)=LOG(-1/LOG(DX(I+1)))
  ENDDO
  M=7
  N=1
  PRINT *, 'HALSEY :'
  RETURN
END

```

! SMITH IZOTERM ESITLIGI

```
SUBROUTINE SMITH (X,Y,DX,DY,M,N)
  REAL*8  X(10),Y(10), DX(10), DY(10)
  M=8
  N=1
  DO I=1,M
    X(I)=LOG10(1-DX(I))
    Y(I)=DY(I)
  PRINT *, X(I), Y(I)
ENDDO
PRINT *, 'SMITH :'
RETURN
END
```

! HENDERSON IZOTERM ESITLIGI

```
SUBROUTINE HENDERSON (X,Y,DX,DY,M,N)
  REAL*8  X(10),Y(10), DX(10), DY(10)
  M=7
  N=1
  DO I=1,M
    Y(I)=LOG(DY(I+1))
    X(I)=LOG(-LOG(1-DX(I+1)))
  ENDDO
PRINT *, 'HENDERSON :'
RETURN
END
```

! OSWIN IZOTERM ESITLIGI

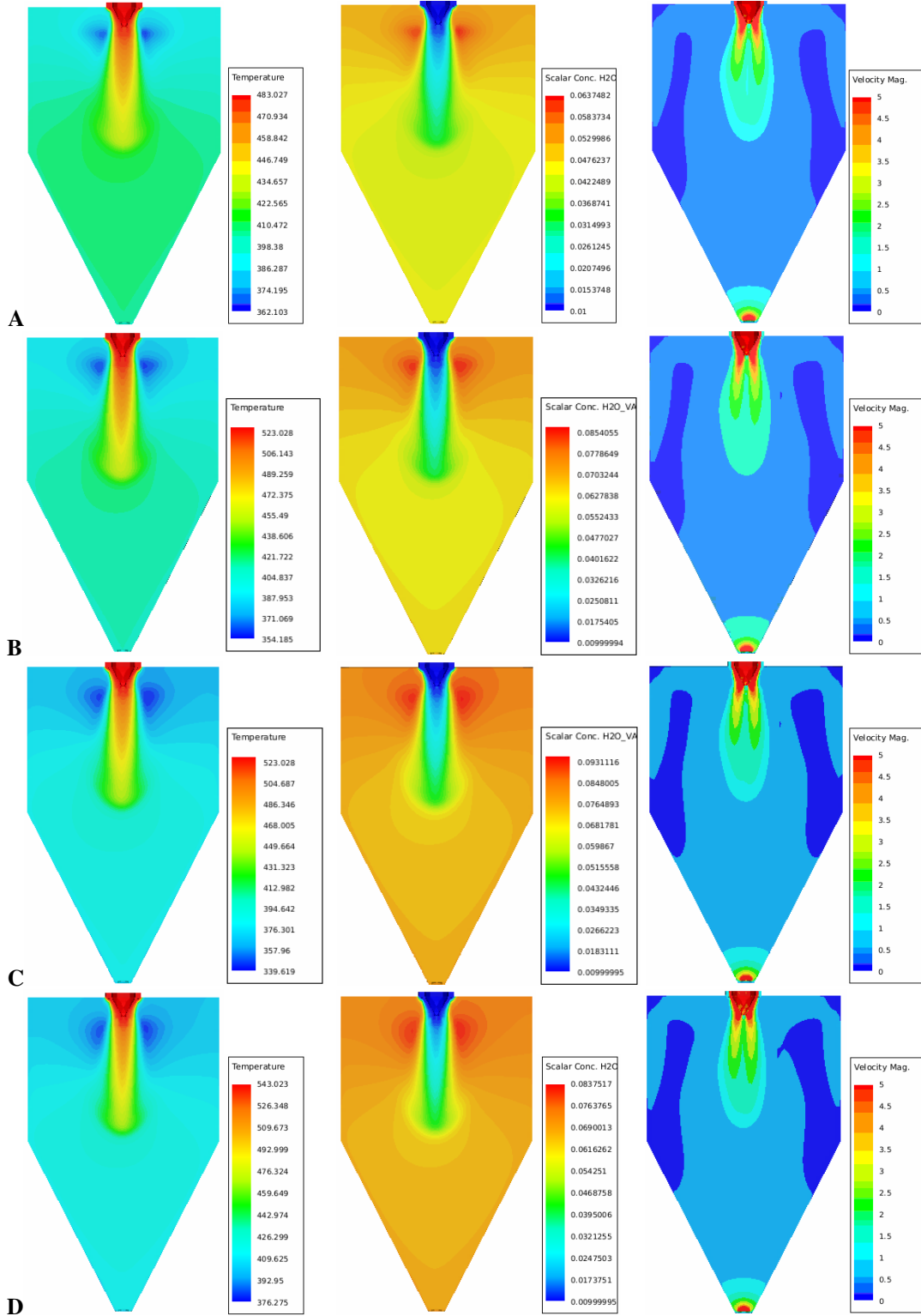
```
SUBROUTINE OSWIN (X,Y,DX,DY,M,N)
  REAL*8  X(10),Y(10), DX(10), DY(10)
  M=7
  N=1
  DO I=1,M
    Y(I)=LOG(DY(I+1))
    X(I)=LOG(DX(I+1)/(1-DX(I+1)))
  ENDDO
PRINT *, 'OSWIN :'
RETURN
END
```

! BET IZOTERM ESITLIGI

```
SUBROUTINE BET (X,Y,DX,DY,M,N)
  REAL*8  X(10),Y(10), DX(10), DY(10)
  M=7
  N=1
  DO I=1,M
    Y(I)=DY(I+1)
    X(I)=DY(I+1)/((1-DY(I+1))*DX(I+1))
  ENDDO
PRINT *, 'BET :'
RETURN
END
```

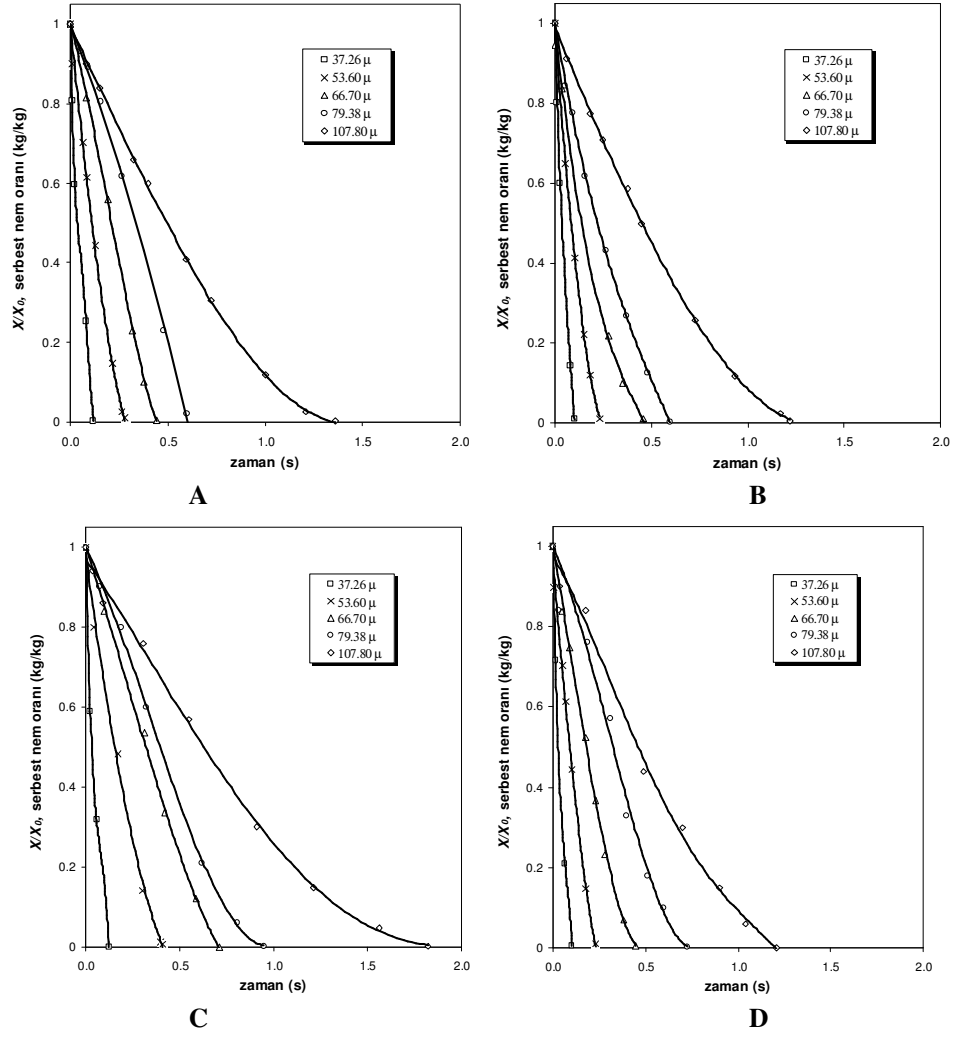
! SON IZOTERM_KATSAYILARI

EK D:



Şekil D.1 : Teorik DSOB.4H₂O yapısı elde edilen işletme şartlarında sıcaklık, su buharı konsantrasyonu ve hız kontürleri

A: $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 483$ K, $F_B = 2.24$ kg/saat, **B:** $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 523$ K, $F_B = 3.36$ kg/saat, **C:** $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 523$ K, $F_B = 4.48$ kg/saat, **D:** $F_H = 70$ kg/saat, $T_{HG} = 543$ K, $F_B = 3.38$ kg/saat



Şekil D.2. : Teorik DSOB.4H₂O yapısı elde edilen işletme şartlarında damlacık kuruma süreleri

A: $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 483$ K, $F_B = 2.24$ kg/saat, **B:** $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 523$ K, $F_B = 3.36$ kg/saat, **C:** $F_H = 80$ kg/saat, $T_{HG} = 523$ K, $F_B = 4.48$ kg/saat, **D:** $F_H = 70$ kg/saat, $T_{HG} = 543$ K, $F_B = 3.38$ kg/saat

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ercan Özdemir

Doğum Yeri ve Tarihi: Pazaryeri, 16.10.1972

Adres: Bakırköy, İstanbul

Lisans Üniversitesi: Ortadoğu Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- **Özdemir E.** and Nasün Saygılı G., 2005: Modelling And Simulation of a Spray Dryer for Desulphurisation, *4th International Conference on Computational Heat and Mass Transfer*, May 17-20, 2005 Paris, France.
- **Özdemir E.** and Nasün Saygılı G., 2006: Effect of Continuous Phase Conditions on Hydrated Sodium Borate Production in Spray Dryer, *15th International Drying Symposium*, August 20-23, 2006 Budapest, Hungary
- Ceyhan, A. A., Kuskay Celikoyan, M. B., **Özdemir, E.** and Bulutcu, A. N., 2006: The Design of Continuous Boric Acid Production Process from Colemanite Ore, *17th International Congress of Chemical and Process Engineering*, August 27-31, 2006, Prague, Czech Republic
- **Özdemir E.**, Erdöl Aydın, N. and Nasün Saygılı G., 2006: Effect of Spray Drying Conditions on Hydrated Sodium Borate Powders, *3rd International Symposium of Boron*, November 2-4, 2006 Ankara, Turkey
- **Özdemir E.** and Nasün Saygılı G., 2008: Determination of Water Vapor Sorption / Desorption Characteristics of Spray Dried Sodium 1:4 Borate, *18th International Congress of Chemical and Process Engineering*, August 24-28, 2008 Prague, Czech Republic
- **Özdemir E.** and Nasün Saygılı G., 2008: Recovery and Utilization of Tincal Wastes by Solid – Liquid Extraction, *18th International Congress of Chemical and Process Engineering*, August 24-28, 2008 Prague, Czech Republic