

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ATIK BOR PROSES ÇÖZELTİLERİNDE ÖTEKTİK KRİSTALİZASYON

DOKTORA TEZİ

Halit BALOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

NİSAN 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ATIK BOR PROSES ÇÖZELTİLERİNDE ÖTEKTİK KRİSTALİZASYON

DOKTORA TEZİ

**Halit BALOĞLU
(506062004)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU

NİSAN 2023

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**EUTECTIC FREEZE CRYSTALLIZATION OF
WASTE BORON PROCESS SOLUTIONS**

Ph.D. THESIS

**Halit BALOĞLU
(506062004)**

Department of Chemical Engineering

Chemical Engineering Program

Thesis Advisor: Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU

APRIL 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506062004 numaralı Doktora Öğrencisi Halit BALOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ATIK BOR PROSES ÇÖZELTİLERİNDE ÖTEKTİK KRİSTALİZASYON” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatma Elif GENCELİ GÜNER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel SARGUT
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. İ. Ersan KALAFATOĞLU
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15 Mart 2023
Savunma Tarihi : 25 Nisan 2023





Aileme,



ÖNSÖZ

Tanıştığımız 2000 yılından itibaren akademik ve iş hayatım boyunca yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet Nusret BULUTCU'ya teşekkür ederim.

Nisan 2023

Halit BALOĞLU
(Kimya Mühendisi)





İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
KISALTMALAR.....	xiii
SEMBOLLER.....	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY.....	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Genel Literatür Bilgisi.....	1
1.1.1 Ötektik kristalizasyon çalışmaları	5
1.1.2 Isı değıştiricilerde ısı aktarımı	12
1.1.3 Kristalizörlerdeki alt ve üst ayırma bölmeleri.....	13
1.2 Motivasyon ve Tezin Amacı.....	14
1.3 Tez Çalışma Planı.....	16
2. DENEYSEL ÇALIŞMA SİSTEMLERİ.....	19
2.1 Çözünürlük Eğrisi ve Ötektik Nokta Ölçüm Sistemi.....	19
2.2 Ötektik Kristalizasyon Sistemi.....	29
2.2.1 Kristalizör yapı malzemesi seçimi.....	31
2.2.2 Kristalizör için disk tipi eşanjör tasarımı.....	32
2.2.3 Kristalizör karıştırıcı ve sıyrıcıları.....	35
2.2.4 Kristalizör kapak ve alt konik kısmı.....	39
2.2.5 Ötektik kristalizör ve yapılan iyileştirmeler.....	40
2.2.6 Ötektik kristalizörde yapılan test ve denemeler.....	46
2.2.7 Borik asit – su sistemi ötektik kristalizör ön çalışmaları.....	49
2.2.8 Boraks – su sistemi ötektik kristalizör ön çalışmaları.....	51
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
3.1 Çözünürlük Eğrilerinin Belirlenmesi.....	54
3.2 Ötektik Noktaların Belirlenmesi.....	60
3.2.1 Ötektik nokta sıcaklık değęrlerinin belirlenmesi.....	60
3.2.2 Ötektik nokta bileşim değęrlerinin belirlenmesi.....	62
3.2.3 Tane boyutu dağılımı ölçümleri.....	68
3.3 Pilot Ölçekli Ötektik Kristalizasyon Çalışmaları.....	73
3.3.1 Ötektik kristalizasyon buz yıkama işlemleri.....	75
3.3.2 Ötektik kristalizasyon ile elde edilen kristaller.....	78
3.3.3 Kristalizöre atık su besleme yerinin belirlenmesi.....	82
3.3.4 Kristalizöre sirkülasyon giriş yerinin belirlenmesi.....	87
3.3.5 Atık su bor konsantrasyonunun buz bileşimine etkisi.....	92
3.3.6 Dekantasyon işleminin buz bileşimine etkisi	98
3.3.7 Yıkama kademesi sayısının buz bileşimine etkisi	108

4. PROSES BELİRLEME VE EKONOMİK ANALİZ	115
4.1 Proses Belirleme Çalışmaları	115
4.2 Ekonomik Analiz	119
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	125
KAYNAKLAR.....	129
EKLER.....	137
ÖZGEÇMİŞ.....	153



KISALTMALAR

WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
EFC	: Eutectic Freeze Crystallization
MSMPR	: Mixed Suspension Mixed Product Removal
PE	: Polietilen
PTFE	: Politetrafloroetilen
EPDM	: Ethylene Propylene Diene Monomer
SPRT	: Standard Platinum Resistance Thermometers
PP	: Polipropilen
D	: Dekantasyon
PFA	: Perfluoroalkoxy Alkane
XRD	: X-Ray Diffraction
ICP–OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
CAS No.	: Chemical Abstracts Service Registry Number
ISO	: International Organization for Standardization
PFD	: Process Flow Diagram
P&ID	: Piping and Instrumentation Diagram
CDCC	: Cooling Disk Column Crystallizer
SCWC	: Scraped Cooled Wall Crystallizer
AR-GE	: Araştırma – Geliştirme



SEMBOLLER

T	: Sıcaklık
ΔT	: Sıcaklık farkı
Q	: Isı akışı
α	: Toplam ısı aktarım katsayısını
Pt25	: 25.5 Ω sıcaklık sensörü
Pt100	: 100 Ω sıcaklık sensörü
A	: Yüzey alanı
L	: Litre
dak	: Dakika
D/DIA	: Çap
V	: Hacim
S	: Çözünürlük
d	: Yoğunluk
t	: Zaman
u	: Belirsizlik
wt	: Ağırlık
τ	: Kalma süresi
C_p	: Isı kapasitesi
Q_{toplam}	: Toplam ısı
Q_{toplam}/A	: Yüzey alan başına düşen ısı
F_s	: Soğutucu debisi
T_{giriş}	: Soğutucu akışkan giriş sıcaklığı
T_{çıkış}	: Soğutucu akışkan çıkış sıcaklığı
T_{üst}	: Kristalizör en üst bölme sıcaklığı
T_{alt}	: Kristalizör en alt bölme sıcaklığı
ΔT_{log}	: Kristalizör logaritmik sıcaklık farkı
kW	: Kilowatt
kWh	: Kilowatt saat
Sm³	: Standart metreküp



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Deneyisel çalışmalarda kullanılan analitik kimyasallar	21
Çizelge 2.2 : Sıyırıcı tork–devir ölçüm verileri	37
Çizelge 2.3 : Ötektik kristalizör temel imalat ölçü ve özellikleri	45
Çizelge 2.4 : Pilot ölçek ötektik kristalizör çalışma şartları	45
Çizelge 2.5 : Borik asit şarjı ile ötektik kristalizör örnek bileşimleri	50
Çizelge 2.6 : Boraks şarjı ile ötektik kristalizör örnek bileşimleri	51
Çizelge 3.1 : Borik asit ile yapılan pilot ölçekli kristalizasyon deneylerinin kodları	53
Çizelge 3.2 : Boraks ile yapılan pilot ölçekli kristalizasyon deneylerinin kodları	54
Çizelge 3.3 : $H_3BO_3-H_2O$ sistemi çözünürlük, yoğunluk ve ötektik nokta verileri	54
Çizelge 3.4 : $Na_2B_4O_7-H_2O$ sistemi çözünürlük, yoğunluk ve ötektik nokta verileri	55
Çizelge 3.5 : $NaBO_2-H_2O$ sistemi çözünürlük, yoğunluk ve ötektik nokta verileri..	55
Çizelge 3.6 : Ötektik nokta ölçümlerine ait deneyisel şartlar	60
Çizelge 3.7 : $H_3BO_3-H_2O$ ikili sistemi için ötektik sıcaklık ölçüm değerleri	61
Çizelge 3.8 : $Na_2B_4O_7-H_2O$ ikili sistemi için ötektik sıcaklık ölçüm değerleri	61
Çizelge 3.9 : $NaBO_2-H_2O$ ikili sistemi için ötektik sıcaklık ölçüm değerleri.....	62
Çizelge 3.10 : $H_3BO_3-H_2O$ ikili sistemi için ötektik bileşim değerleri	63
Çizelge 3.11 : $Na_2B_4O_7-H_2O$ ikili sistemi için ötektik bileşim değerleri.....	63
Çizelge 3.12 : $NaBO_2-H_2O$ ikili sistemi için ötektik bileşim değerleri	64
Çizelge 3.13 : Tüm ikili sistemler için ölçülen ötektik nokta parametreleri	68
Çizelge 3.14 : Borik asit ötektik kristalizasyon deney şartları	69
Çizelge 3.15 : Boraks dekahidrat ötektik kristalizasyon deney şartları.....	69
Çizelge 3.16 : Sodyum metaborat tetrahidrat ötektik kristalizasyon deney şartları ..	70
Çizelge 3.17 : Borik asit tane boyutu dağılımı ölçüm sonuçları.....	71
Çizelge 3.18 : Boraks dekahidrat tane boyutu dağılımı ölçüm sonuçları	71
Çizelge 3.19 : Sodyum metaborat tetrahidrat tane boyutu dağılımı ölçüm sonuçları	72
Çizelge 3.20 : Pilot ölçek kristalizörde kullanılan çözelti bileşimleri (borik asit)	74
Çizelge 3.21 : Pilot ölçek kristalizörde kullanılan çözelti bileşimleri (boraks).....	74
Çizelge 3.22 : Bor işletmelerinden temin edilen endüstriyel atık suların bileşimleri	75
Çizelge 3.23 : Borik asit kristalizasyonu yıkama ölçüm ve kütle dengesi farkları....	77
Çizelge 3.24 : Boraks kristalizasyonu yıkama ölçüm ve kütle dengesi farkları.....	77
Çizelge 3.25 : Kristalizörde üretilen borik asit ve boraks kristallerinin bileşimleri..	80
Çizelge 3.26 : Ötektik kristalizör çözelti besleme yeri belirleme deney şartları	83
Çizelge 3.27 : B10 kodlu borik asit deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri	83
Çizelge 3.28 : B11 kodlu boraks deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri	84
Çizelge 3.29 : Ötektik kristalizör sirkülasyon giriş yeri belirleme deney şartları	88
Çizelge 3.30 : S10 kodlu borik asit deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri	88
Çizelge 3.31 : S11 kodlu boraks deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.....	89
Çizelge 3.32 : Borik asit ötektik kristalizasyonu deney şartları	93
Çizelge 3.33 : Borik asit deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri	94

Çizelge 3.34 : Boraks ötektik kristalizasyonu deney şartları.....	96
Çizelge 3.35 : Boraks deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.....	96
Çizelge 3.36 : Borik asit kristalizasyonunda dekantasyon etkisi deney şartları	98
Çizelge 3.37 : Borik asit deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri	99
Çizelge 3.38 : Boraks kristalizasyonunda dekantasyon etkisi deney şartları	103
Çizelge 3.39 : Boraks deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.....	104
Çizelge 3.40 : Emet ve Kırka atık sularından elde edilen buz bileşimleri.....	107
Çizelge 3.41 : Yedi kademe buz yıkama deney şartları.....	110
Çizelge 3.42 : Yıkama sayısına göre buz ve filtrat bileşimleri.....	111
Çizelge 4.1 : Proses akım şemasındaki ekipmanların kod ve adları.....	115
Çizelge 4.2 : Proses hatları bileşim ve debileri (borik asit)	117
Çizelge 4.3 : Proses hatları bileşim ve debileri (boraks)	117
Çizelge 4.4 : Ekonomik analizde kullanılan tasarım, proses ve yıkama parametreleri.....	118
Çizelge 4.5 : Ekonomik analize esas miktar ve birim maliyet kalemleri	120
Çizelge 4.6 : Tesis ana ekipmanları ve maliyetleri.....	120
Çizelge 4.7 : Yardımcı işletme ekipmanları ve maliyetleri	121
Çizelge 4.8 : Yatırım maliyeti kalemleri	121
Çizelge 4.9 : İşletme maliyeti kalemleri	122
Çizelge 4.10 : Genel maliyet değerlendirme çizelgesi	123
Çizelge B.1 : H15 kodlu deneyin borik asit yıkama kütle ve analiz değerleri	145
Çizelge B.2 : H16 kodlu deneyin borik asit yıkama kütle ve analiz değerleri	146
Çizelge B.3 : N15 kodlu deneyin boraks yıkama kütle ve analiz değerleri.....	147

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Bir tuz-su karışımı için katı-sıvı faz diyagramı.....	3
Şekil 1.2 : İnorganik tuz-su ikili sistemlerine ait ötektik sıcaklık ve bileşimler.....	4
Şekil 1.3 : Ötektik kristalizasyon yöntemi ile tuz ve buz ayrımı.....	4
Şekil 1.4 : Yıkama kolonu kullanılan bir ötektik kristalizasyon prosesine ait akım şeması	7
Şekil 1.5 : Bant filtre ve rekristalizör kullanılan bir ötektik kristalizasyon prosesine ait akım şeması	8
Şekil 1.6 : Kristalizör-soğutucu akışkan arasındaki ısı direnç	13
Şekil 2.1 : Çözünürlük belirleme ve ötektik nokta ölçüm sistemi	20
Şekil 2.2 : $H_3BO_3-H_2O$ sistemi ötektik nokta ölçümü sıcaklık profilleri (kristalizör ve sirkülatör), (a) kısa soğutma süresi, (b) uzun soğutma süresi.....	22
Şekil 2.3 : $Na_2B_4O_7-H_2O$ sistemi ötektik nokta ölçümü sıcaklık profili (kristalizör ve sirkülatör), (a) kısa soğutma süresi, (b) uzun soğutma süresi.....	23
Şekil 2.4 : $NaBO_2-H_2O$ sistemi ötektik nokta ölçümü sıcaklık profili (kristalizör ve sirkülatör), (a) kısa soğutma süresi, (b) uzun soğutma süresi.....	24
Şekil 2.5 : $H_3BO_3-H_2O$ sistemine ait borik asit ve buz kristalleri (a) küresel/prizma H_3BO_3 kristalleri, (b) plaka/yuvarlak buz kristalleri ...	26
Şekil 2.6 : $Na_2B_4O_7-H_2O$ sistemine ait boraks dekahidrat ve buz kristalleri (a) hegzagonal $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, (b) plaka/yuvarlak buz kristalleri.....	27
Şekil 2.7 : $NaBO_2-H_2O$ sistemine ait sodyum metaborat tetrahidrat ve buz kristalleri (a) tetragonal prizma $NaBO_2 \cdot 4H_2O$, (b) plaka/yuvarlak buz kristalleri	28
Şekil 2.8 : İmalatı yapılan ötektik kristalizöre ait teknik çizim	30
Şekil 2.9 : İmalatı yapılan ötektik kristalizörün kesit görünümleri	30
Şekil 2.10 : Değişik çap ve ebatlarda PE ve pleksiglas bloklar	32
Şekil 2.11 : Isı değiştiricinin iç tasarımı ve bağlantıları	32
Şekil 2.12 : Isı değiştiricinin iç tasarım detayları ve bağlantılar	33
Şekil 2.13 : Kristalizöre ait orta bölme birleştirme teknik çizimi	34
Şekil 2.14 : Kristalizör ısı değiştirici bloğu tutucu aksam teknik çizimi.....	35
Şekil 2.15 : İlk imalata ait sıyırıcı ve karıştırıcı teknik çizimleri	36
Şekil 2.16 : Yeni tip karıştırıcı ve sıyırıcıya ait teknik çizim	38
Şekil 2.17 : Yeni tip karıştırıcı ve sıyırıcıların ölçüleri	38
Şekil 2.18 : Kristalizör kapağı ve alt kristal toplama bölümüne ait teknik çizimler .	39
Şekil 2.19 : Ötektik kristalizasyon deneylerinin gerçekleştirildiği kristalizör	40
Şekil 2.20 : Ötektik kristalizör alt kristal toplama ve ayırma bölmesi	41
Şekil 2.21 : Ötektik kristalizör üst buz ayırma bölmesi/kapağı.....	42
Şekil 2.22 : Ötektik kristalizasyon sistemi bileşenleri.....	43
Şekil 2.23 : Dekanter ve buz filtrasyon düzeneği	44
Şekil 2.24 : Ötektik kristalizasyon test ve denemeleri akım şeması.....	46
Şekil 2.25 : Borik asit için ötektik kristalizör üst ve alt sıcaklık değişim profili	47
Şekil 2.26 : Boraks için ötektik kristalizör üst ve alt sıcaklık değişim profili.....	48

Şekil 2.27 : Ötektik kristalizasyon sisteminden toplanan sıvı ve katı numuneler	49
Şekil 2.28 : Borik asit şarjı (% 2.05) ile ötektik kristalizörden alınan H_3BO_3 ve buz kristalleri	50
Şekil 2.29 : Boraks şarjı (% 0.86) ile ötektik kristalizörden alınan $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ kristalleri	51
Şekil 3.1 : $H_3BO_3-H_2O$ ikili sistemi için çözünürlük eğrisi	57
Şekil 3.2 : $Na_2B_4O_7-H_2O$ ikili sistemi için çözünürlük eğrisi	57
Şekil 3.3 : $NaBO_2-H_2O$ ikili sistemi için çözünürlük eğrisi.....	58
Şekil 3.4 : $H_3BO_3-H_2O$ ikili sistemi doymuş çözeltilere ait yoğunluk değerleri	58
Şekil 3.5 : $Na_2B_4O_7-H_2O$ ikili sistemi doymuş çözeltilere ait yoğunluk değerleri	59
Şekil 3.6 : $NaBO_2-H_2O$ ikili sistemi doymuş çözeltilere ait yoğunluk değerleri.....	59
Şekil 3.7 : $H_3BO_3-H_2O$ sistemi için ortalama ve standart sapma değerleri (a) ötektik sıcaklık ve (b) ötektik bileşim	65
Şekil 3.8 : $Na_2B_4O_7-H_2O$ sistemi için ortalama ve standart sapma değerleri (a) ötektik sıcaklık ve (b) ötektik bileşim	66
Şekil 3.9 : $NaBO_2-H_2O$ sistemi için ortalama ve standart sapma değerleri (a) ötektik sıcaklık ve (b) ötektik bileşim	67
Şekil 3.10 : H11-R kodlu borik asit deneyi yıkama çalışması kütle dengesi	76
Şekil 3.11 : N11-R kodlu boraks deneyi yıkama çalışması kütle dengesi	78
Şekil 3.12 : Borik asit atık suyundan elde edilen kristallerin XRD spektrumu	79
Şekil 3.13 : Emet atık suyundan elde edilen borik asit kristalleri.....	80
Şekil 3.14 : Boraks atık suyundan elde edilen kristallerin XRD spektrumu	81
Şekil 3.15 : Kırka atık suyundan elde edilen boraks dekahidrat kristalleri	81
Şekil 3.16 : Ötektik kristalizör besleme yeri belirleme çalışması akım şeması.....	82
Şekil 3.17 : Kristalizör besleme giriş bölme numarasına göre buz/temiz su bileşimi	85
Şekil 3.18 : Kristalizör besleme giriş bölmesi belirleme deneyleri (a) borik asit, (b) boraks.....	86
Şekil 3.19 : Kristalizör besleme giriş bölmesinin buz bileşimine etkisi (a) borik asit, (b) boraks (3 kademe yıkamalar ile)	86
Şekil 3.20 : Ötektik kristalizör sirkülasyon giriş yeri belirleme çalışması akım şeması	87
Şekil 3.21 : Kristalizör sirkülasyon giriş bölmesi numarasına göre buz bileşimi.....	90
Şekil 3.22 : Kristalizör sirkülasyon giriş bölmesinin buz bileşimine etkisi (a) borik asit, (b) boraks	90
Şekil 3.23 : Kristalizör sirkülasyon giriş bölmesi belirleme deneyleri (a) borik asit, (b) boraks.....	91
Şekil 3.24 : Şarj konsantrasyonunun buz bileşimine etkisi uygulama akım şeması..	92
Şekil 3.25 : Borik asit şarj konsantrasyonuna göre buz bileşimi değişimi	95
Şekil 3.26 : Borik asit şarj konsantrasyonuna göre buz yıkama filtratları bor bileşimleri	95
Şekil 3.27 : Boraks şarj konsantrasyonuna göre buz bileşimi değişimi.....	97
Şekil 3.28 : Boraks şarj konsantrasyonuna göre buz yıkama filtratları bor bileşimleri	97
Şekil 3.29 : Buz/temiz su bileşimine dekantasyon etkisi uygulama akım şeması	99
Şekil 3.30 : Borik asit şarj konsantrasyonuna göre buz/temiz su bor bileşimi değişimi.....	100
Şekil 3.31 : Borik asit şarj konsantrasyonuna göre buz yıkama filtratları bor bileşimleri	101
Şekil 3.32 : Borik asit konsantrasyonu ve dekantasyonun buz bileşimine etkisi	101

Şekil 3.33 : Emet atık suyundan elde edilen buz bileşimine dekantasyon etkisi.....	102
Şekil 3.34 : Emet atık suyundan elde edilen buz/borik asit kristalleri.....	102
Şekil 3.35 : Boraks şarj konsantrasyonuna göre buz bor bileşimi değişimi	104
Şekil 3.36 : Boraks şarj konsantrasyonuna göre buz yıkama filtratları bor bileşimleri	105
Şekil 3.37 : Boraks konsantrasyonu ve dekantasyonun buz bileşimine etkisi.....	105
Şekil 3.38 : Kırka atık suyundan elde edilen buz bileşimine dekantasyon etkisi....	106
Şekil 3.39 : Kırka atık suyundan elde edilen buz/boraks dekahidrat kristalleri	106
Şekil 3.40 : Yıkama kademe sayısının buz/temiz su bileşimine etkisi (H15)	112
Şekil 3.41 : Yıkama kademe sayısının buz/temiz su bileşimine etkisi (H16)	113
Şekil 3.42 : Yıkama kademe sayısının buz/temiz su bileşimine etkisi (N15)	114
Şekil A.1: H11-H14 Borik asit tane boyutu dağılımı (dispersant: hava).....	139
Şekil A.2: H15-H16 Borik asit tane boyutu dağılımı (dispersant: hava).....	140
Şekil A.3: N11-N14 Boraks dekahidrat tane boyutu dağılımı (dispersant: hava) ...	141
Şekil A.4: N15 Boraks dekahidrat tane boyutu dağılımı (dispersant: hava)	142
Şekil A.5: M10-M11 sodyum metaborat tetrahidrat tane boyutu dağılımı (dispersant: hava)	143
Şekil C.1 : Borlu atık sular için ötektik kristalizasyon proses akım şeması (PFD).	149
Şekil C.2 : Borlu atık sular için ötektik kristalizasyon borulama ve enstrümantasyon şeması (P&ID)	150
Şekil C.3 : Emet atık suyundan elde edilen buzun ters akım yıkama kütle dengeleri	151
Şekil C.4 : Kırka atık suyundan elde edilen buzun ters akım yıkama kütle dengeleri	152



ATIK BOR PROSES ÇÖZELTİLERİNDE ÖTEKTİK KRİSTALİZASYON

ÖZET

Yeraltı ve içme suları ile endüstriyel atık sularda bulunan bor bileşikleri artarak devam eden küresel bir çevre ve sağlık sorunu haline gelmektedir. Özellikle ülkemizdeki bor işletmelerinden çıkan çok yüksek miktarlardaki atık sular, tarım alanları için çevresel bir tehdit haline gelmek üzeredir. Birçok endüstriyel maden işletmesi firma gibi bor madenciliği işletmeleri de giderek değerlendirilen bor ürünlerinin geri kazanımı ve yeniden kullanılabilir temiz su üretimi için ekonomik atık su arıtma ve geri kazanım teknolojileri üzerine araştırmalar yapmakta ve yaptırmaktadır. Deniz suyundan, evsel ve endüstriyel atık sulardan bor giderimi, yeniden kullanılabilir temiz su üretimi için ekonomik ve uygulanabilir teknolojiler üzerine birçok araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Ötektik kristalizasyon teknolojisi ise atık sulardan değerli inorganik kimyasalların ve özellikle yüksek sıcaklıklarda bozunabilen organik kimyasalların geri kazanımı için gelecek vaat eden bir geri kazanım teknolojisi olarak son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Ötektik kristalizasyon atık yönetimine yönelik geliştirilen bir teknik olarak bilinmektedir. Literatürde bu tekniğin bor işletmelerinden çıkan atık sulara doğrudan uygulanması üzerine laboratuvar ölçekli kinetik çalışmalar bulunmakla birlikte pilot veya endüstriyel ölçekli bir uygulama bulunmamaktadır.

Bu çalışma ile dünyanın en zengin bor rezervine sahip ülkemizdeki bor işletmelerinden çıkan atık sulardan bor giderimi ve temiz su üretimi amacıyla ötektik kristalizasyon teknolojisinin uygulama olanakları araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ötektik sıcaklık, bileşim ve yoğunluk parametreleri ile pilot ölçekli çalışma verileri olası bir endüstriyel uygulama için kütle ve enerji dengeli hesaplamalarının yanı sıra ülkemiz bor işletmeleri atık su yapılarına uygun bir ötektik kristalizör ve ötektik kristalizasyon prosesi tasarımları için birer kaynak olacaktır.

Çalışma kapsamında öncelikle $H_3BO_3-H_2O$, $Na_2B_4O_7-H_2O$ ve $NaBO_2-H_2O$ ikili sistemleri için 30 °C sıcaklık altındaki çözünürlük değerleri kurulan deneysel sistem ile ölçülmüş ve literatür verileri ile karşılaştırıldığında, analiz tekniklerinden kaynaklı olduğu değerlendirilen, az da olsa farklılık bulunduğu ancak oldukça uyumlu sonuçların elde edildiği belirlenmiştir. Aynı deney sistemi ile yine $H_3BO_3-H_2O$, $Na_2B_4O_7-H_2O$ ve $NaBO_2-H_2O$ ikili sistemleri için ötektik nokta parametreleri belirlenmiştir. Sıcaklık ve bileşim değerlerinin yanında yoğunluk değerleri de ölçülerek sistem veya ekipman imalatı için gerekli temel özellikler elde edilmiştir. Ötektik nokta belirleme çalışmaları sırasında optik mikroskop ile gerçekleştirilen incelemelere göre borik asit kristallerinin daha çok küresel şekillerde olduğu, boraks dekahidrat kristallerinin hegzagonal ve dikdörtgen (veya uzun prizmalar) şekillerde olduğu ve sodyum metaborat kristallerinin ise tetragonal prizma şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Buz kristallerinin ise borik asit-su, boraks-su ve sodyum metaborat-su sistemlerinde genellikle yuvarlak düz plakalar şeklinde olduğu gözlemlenmiştir.

$H_3BO_3-H_2O$ sistemi için ötektik nokta sıcaklığı ve bileşimi $-0.61\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve % 2.37 (± 0.07) olarak, $Na_2B_4O_7-H_2O$ sistemi ötektik nokta sıcaklığı ve bileşimi -0.30

$^{\circ}\text{C}$ (± 0.01) ve % 1.05 (± 0.06) olarak ve $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ sistemi içinse ötektik nokta sıcaklığı ve bileşimi -6.11 $^{\circ}\text{C}$ (± 0.01) ve % 13.40 (± 0.09) olarak tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında imalatı ve gerekli iyileştirme çalışmaları (eşanjör yüzeyi kaplaması gibi) yapılan ötektik kristalizör ile borik asit ve boraks içeren sentetik olarak hazırlanmış çözeltiler yanında, Eti Maden Kırka ve Emet Bor İşletmeleri'nden temin edilen endüstriyel borlu atık sular kullanılarak ötektik kristalizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon çalışmaları ile atık su besleme yeri, sirkülasyon, atık su konsantrasyonu ve dekantasyon gibi parametrelerin elde edilen buzdaki bor bileşimine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kristalizör atık su besleme yerinin kristalizörün en üst bölmeleri ve sirkülasyon giriş yerinin ise en alt bölmelerde olması gerektiği belirlenmiştir. Bununla birlikte şarj atık su bor konsantrasyonunun artması ile üretilen buzun bor konsantrasyonunun artış gösterdiği ancak dekantasyon uygulamasının üretilen buzun bor konsantrasyonunu düşürdüğü belirlenmiştir.

Pilot ölçekli ötektik kristalizasyon çalışmaları ile elde edilen borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat tetrahidrat kristallerinin tane boyutu dağılımı analizlerine göre borik asit kristallerinin $57\ \mu\text{m}$ (hacimsel ortalamaya göre), boraks dekahidrat kristallerinin $25\ \mu\text{m}$ ve sodyum metaborat tetrahidrat kristallerinin ise $22\ \mu\text{m}$ ortalama tane boyutuna sahip oldukları belirlenmiştir. Tane boyutu ölçümleri için gerekli kristal numuneleri yatışkın halde olan ve ötektik bileşimlerdeki kristalizöre yapılan yaklaşık 5 saat (şarj debisi: $50\ \text{mL/saat}$, kalma süresi: 5 saat) çözelti şarjları sırasında elde edilmiştir. Kristal numuneleri çözelti şarjlarının son saatleri içinde alınmıştır.

Yüksek konsantrasyondaki ($\sim 1000\ \text{ppm}$ üstü) borlu atık sular ile yapılan çalışmalarda buz içerisinde kalan borik asit veya boraks dekahidrat kristalleri temiz su üretimi kabiliyetini oldukça kısıtlamaktadır. Optik mikroskop ile kristalizörden ve dekanterden alınan buz numunelerinde yapılan incelemeler ile çok kademeli (yedi) yıkama çalışmaları neticesinde, bunun nedeninin buz kristalleri arasında kalan ana çözeltilerden çok borik asit veya boraks dekahidrat kristalleri olduğu belirlenmiştir.

Sentetik olarak hazırlanan borik asit çözeltisinin ötektik kristalizasyonu ile $2037\ \text{ppm}$ bor (% 1.17 H_3BO_3) içeren çözelti şarjı ve dekantasyon işlemi sonucunda 1, 2 ve 3 kademe yıkama (hacimce $1/1/2$) sonrası 558 , 331 ve $256\ \text{ppm}$ bor içeren buz/temiz su elde edilmiştir. Emet Bor İşletmesi'nden temin edilen ve borik asit içeren endüstriyel atık sudan ötektik kristalizasyon ile $2835\ \text{ppm}$ bor (% 1.62 H_3BO_3) içeriği dekantasyon uygulaması ile 1, 2 ve 3 kademe yıkama sonrası 672 , 418 ve $304\ \text{ppm}$ 'e kadar düşürülmüştür. Aynı şekilde boraks ötektik kristalizasyonu ile $1090\ \text{ppm}$ bor (% 0.51 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) içeren çözelti şarjı ve dekantasyon ile 1, 2 ve 3 kademe yıkama (hacimce $1/1/2$) sonrası 307 , 124 ve $98\ \text{ppm}$ bor içeren buz/temiz su elde edilmiştir. Kırka Bor İşletmesi'nden temin edilen ve boraks içeren endüstriyel atık sudan ötektik kristalizasyon neticesinde ise $4256\ \text{ppm}$ bor (% 1.98 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) içeriği dekantasyon uygulaması ile birlikte 1, 2 ve 3 kademe yıkama sonrası 686 , 359 ve $209\ \text{ppm}$ 'e kadar düşürülmüştür.

Ötektik kristalizasyon çalışmalarında her bir deneyde ötektik noktadaki ve yatışkın hale gelmiş olan kristalizöre yapılan $15\ \text{L}$ çözelti beslemeleri (besleme debisi = $3\ \text{L/saat}$, kalma süresi = 5 saat) ile ortalama $200\text{--}250\ \text{gram}$ borik asit veya boraks dekahidrat toz ürünleri elde edilmiştir. Vakum filtrasyonu sonrasında ağırlıkça veya hacimce $1/1$ kademe $0\pm 0.05\ ^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilen saf su ile yıkanarak atmosferik şartlarda kurumaya bırakılan kristallerden borik asit toz ürünlerinin saflıklarının ağırlıkça % 98

ve üstünde, boraks dekahidrat toz ürünlerinin saflıklarının ise ağırlıkça % 96 ve üstünde olduğu enstrümental analizler ile belirlenmiştir. Buna göre çalışmaların gerçekleştirildiği bu kristalizör tipi ile ticari nitelik taşıyabilecek teknik saflıklarda bor ürünleri geri kazanımının mümkün olduğu gösterilmiştir.

Çalışma kapsamında imalatı yapılarak kristalizasyon çalışmaları yürütülen ötektik kristalizör ile düşük konsantrasyonlu (~ 1000 ppm altı) borlu atık sulardan temiz su üretimi ve teknik saflıkta bor ürünleri üretiminin mümkün olduğu belirlenmiştir. Nitekim Eti Maden Emet İşletmesi'nde taban suyu ile birlikte konsantratör atıkları yaklaşık ~ 750 ppm altı bor içermekte ve bu suyun dereye seyreltilerek verilmesi yerine sulama suyu deşarj limitlerine getirilmesi için solvent ekstraksiyonu gibi yöntemlere alternatif olarak ötektik kristalizasyon uygulaması yapılabilir. Benzer şekilde yine Bandırma İşletmesi'nde de atık sular tek bir noktada toplandıktan sonra kireç uygulaması ile bor içeriği yaklaşık ~ 500 ppm altına çekilerek derin deniz deşarj limitlerine getirilmektedir. Ötektik kristalizasyon ile bu konsantrasyondaki borlu atık suyun içme veya sulama suyu bor konsantrasyonu limitlerine getirilmesi de oldukça mümkün görünmektedir.

Bu çalışmada, 1000 ppm ve üstünde bor içeren atık sular ile yapılan sistematik çalışmalar sonucunda üretilen temiz sularda bor içeriğinin 100 ppm altına indirilememesi nedeniyle deneysel verilerin elde edildiği tipteki bir ötektik kristalizör ile yüksek konsantrasyonlu (~ 1000 ppm üstü) borlu atık suların geri kazanımının uygulanabilir olmadığı sonucuna varılmıştır. Yüksek konsantrasyonlu atık sular için bu çalışmada kullanılan ötektik kristalizör yerine dikey sıyırma ve ceketli silindirik tipe sahip (film tipi buharlaştırıcıya benzer) kristalizörün entegre olduğu bir ötektik kristalizasyon prosesinin kullanılması önerilmektedir.

Çalışmada elde edilen deneysel veriler ile ötektik kristalizasyon teknolojisi uygulanan borik asit ve boraks içeren borlu atık su geri kazanım tesisleri için ekonomik analizler yapılmıştır. Yapılan ekonomik analiz çalışmalarına göre borik asit ve boraks içeren 20 bin ton/yıl kapasiteli atık su geri kazanım tesisleri için toplam yatırım tutarları sırasıyla 2.05 milyon € ve 2.07 milyon € olarak hesaplanmıştır. Bu tesislerde borik asit ve boraks için (tuz dâhil) sırasıyla 10.94 €/ton ve 11.17 €/ton birim üretim maliyeti ile 2.4 €/ton ve 8.4 €/ton net birim kazanç tutarı belirlenmiştir.

Buna göre Eskişehir Emet İşletmesi'nde kurulması olası borik asit içeren atık su geri kazanım tesisi geri ödeme süresi 13.45 yıl, Kütahya Kırka İşletmesi'nde kurulması olası boraks içeren atık su geri kazanım tesisi geri ödeme süresi ise 7.59 yıl olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilerek kullanılan deneysel veriler ve yapılan kabuller ile elde edilen ekonomik analiz sonuçlarına göre 20 bin ton/yıl kapasiteli ötektik kristalizasyon teknolojisi uygulanan bir borlu atık su geri kazanım tesisinin, hem borik asit için hem de boraks için (2023 yılı Mart ayı ürün ve yardımcı madde fiyatlarına göre), kârlılığı olan bir tesis olduğu sonucuna varılmıştır.



EUTECTIC FREEZE CRYSTALLIZATION OF WASTE BORON PROCESS SOLUTIONS

SUMMARY

Boron compounds found in water of underground, drinking and industrial waste origin are increasingly becoming a global environmental and health problem. Especially immense amount of wastewater from boron enterprises in our country is about to become an environmental threat for agricultural areas. Similar to many industrial mining companies, boron mining enterprises are also conducting research on economic wastewater treatment and recovery technologies in order to attain recovery of valuable boron products and reusable clean water. Many research and development studies have been carried out on economical wastewater treatment and recovery technologies for boron removal from seawater, domestic, and industrial wastewater, as well as the recovery of reusable clean water. Eutectic crystallization, a recycling technology that has come to the forefront in recent years for the recovery of valuable chemicals from wastes and especially for the recovery of organic chemicals from waste water, has gained a solid ground. Even though eutectic crystallization is considered to be a technique developed for waste management, there exists no pilot or industrial scale study in the literature aiming at direct application of the technique on to real wastewater expelled from boron enterprises.

In the present study, the application possibilities of eutectic crystallization technology were investigated with regard to removing boron and producing clean water from the wastewater by the boron enterprises in our country that possesses the richest boron reserves in the world. The eutectic temperature, composition and density parameters obtained as a result of the experimental studies and the results of pilot scale applications will be a starting point for the design of a eutectic crystallizer and eutectic crystallization process suitable for the waste water treatment plants of our country's boron enterprises, as well as the mass and energy balance calculations for a possible industrial application.

Within the scope of the study, the solubility values under 30 °C for the binary systems of $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ were initially measured with the established experimental system. Consequently it was, by comparison, determined that the experimental results obtained were on par with the literature data. Eutectic point parameters were also determined for $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ binary systems, employing the same experimental setup. In addition to temperature and composition values, density values were also measured to obtain the basic properties required for the design of new systems or equipments. During the eutectic point determination studies, optical microscopy examinations revealed that boric acid crystals were in spherical shapes, borax decahydrate crystals formed hexagonal and rectangular (or long prisms) structures, while metaborate crystals were in the form of tetragonal prisms. It has been observed that almost all of the ice crystals within the

boric acid–water, borax–water and sodium metaborate–water systems are in the form of round flat plates.

Eutectic point temperature and composition for the $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$, and $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ binary systems were determined to be as $-0.61\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0.01\text{ }^\circ\text{C}$) and 2.37% (± 0.07), $-0.30\text{ }^\circ\text{C}$ (± 0.01) and 1.05% (± 0.06), $-6.11\text{ }^\circ\text{C}$ (± 0.01) and 13.40% (± 0.09) all respectively.

Within the scope of the study, not only synthetically prepared solutions containing boric acid and borax samples, but also real life samples of boron-containing industrial waste water from boron compound production plants in Kırka and Emet were used in our experimental setup of eutectic crystallizer, whose design, construction and necessary improvements (such as heat exchanger surface coating) were achieved by us. With the crystallization studies, the effects of parameters such as wastewater feeding location, circulation, wastewater concentration and decantation on the obtained ice/clean water boron composition were investigated. According to the results obtained, it was determined that the crystallizer waste water feeding location should be in the uppermost compartments of the crystallizer and the circulation inlet should be in the lowest compartments of the setup. It was also found out that, while the ice/clean water boron concentration was affected/increased by any increase in the boron concentration of the wastewater being charged, the application of the decantation technique indeed decreased the boron concentration of the resulting ice/clean water boron mixture.

According to the particle size distribution analyzes of boric acid, borax decahydrate and sodium metaborate crystals obtained from pilot – scale eutectic crystallization studies, average particle sizes (based on volumetric average) for boric acid, borax decahydrate and sodium metaborate tetrahydrate crystals were determined as 57 μm , 25 μm , and 22 μm respectively. The crystal samples required for the particle size distribution measurements were obtained with approximately 5 hours of solution charges (flow rate: 50 mL/hour, residence time: 5 hours) to the crystallizer which is already in steady state and eutectic composition. Crystal samples were taken within the last hours of total charges.

Boric acid or borax decahydrate crystals remaining in the ice severely hamper the ability to produce clean water in the studies carried out with high concentration (~ 1000 ppm) boron waste water. As a result of the multi-stage (seven) washing studies, the reason for this has been determined as boric acid or borax decahydrate crystals rather than the original solution remaining between the ice crystals, using optical microscope examinations made on the ice samples taken from the crystallizer and decanter

As a result of eutectic crystallization of synthetically prepared boric acid solution initially containing 2037 ppm boron (1.17% H_3BO_3) and decantation process, 558, 331 and 256 ppm boron solutions of ice/clean water were obtained after 1, 2 and 3 stages of washing ($1^{1/2}$ by volume) all respectively. Eutectic crystallization and decantation of boric acid industrial wastewater sample with 2835 ppm boron (1.62% H_3BO_3) content from Emet boron plant achieved 672, 418 and 304 ppm boron content after 1, 2 and 3 stages of washing during decantation. Likewise, as a result of eutectic crystallization of borax solution sample containing 1090 ppm boron (0.51% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) and decantation process with 1, 2 and 3 stages of washing ($1^{1/2}$ by volume), 307, 124 and 98 ppm boron ice/clean water mixtures were obtained all respectively. As a result of the eutectic crystallization from the borax-containing industrial wastewater supplied from Kırka boron plant, the boron content of 4256 ppm (1.98% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) was reduced

to 686, 359 and 209 ppm after 1, 2 and 3 stages of washing, respectively, during the decantation.

In eutectic crystallization studies for each and every experiment with 15 L solution load (flow = 3 L/h, process time = 5 hours) to the crystallizer which is already in steady state and eutectic composition, an average of 200–250 grams of boric acid or borax decahydrate powder products were obtained in each experiment. After vacuum filtration, it was determined that the purity of boric acid powder products from the crystals, which were washed with distilled water kept at 1/1 level 0 ± 0.05 °C by weight or volume and left to dry under atmospheric conditions, was above 98% by weight, and the purity of borax decahydrate powder products was above 96% by weight. Accordingly, using this type of crystallizers in which the present studies were carried out, it has been shown that it is possible to recover boron products of commercially viable purities.

It has been determined that it is possible to produce clean water and technical purity boron products from low concentration (~ 1000 ppm) boron waste water using the eutectic crystallizer, which was specifically designed and manufactured within the scope of the present study.

As a matter of fact, the concentrator wastes together with the ground water of Eti Maden Emet plant contain approximately ~ 750 ppm of boron and instead of discharging the wastewater into natural streams after dilution, eutectic crystallization can be applied as an alternative to methods such as solvent extraction in order to bring water to the irrigation water discharge limits. Similarly, the boron content is brought to the deep sea discharge limits by reducing the boron content to ~ 500 ppm with lime application after the wastewater is collected into lime application pond at the Bandırma Plant. With the use of eutectic crystallization, it seems reasonably possible to treat boron waste water at these concentrations in order to comply with the boron concentration limits of drinking or irrigation water.

By the present study, it was concluded that the recovery of high concentration (~ 1000 ppm) boron wastewater with this type of eutectic crystallizer employed is not feasible, due to the fact that the boron content cannot be reduced below 100 ppm in clean water produced by systematic studies with wastewater samples containing 1000 ppm and above boron content. For high concentration wastewater, it is recommended to use a eutectic crystallization process in which a vertical scraped and jacketed cylindrical type (similar to a film type evaporator) crystallizer is integrated instead of the eutectic crystallizer used in this study.

With the existing experimental data obtained in this study, economic analyzes were made for boric acid and borax-containing wastewater recovery plants using eutectic crystallization technology. According to the economic analysis studies, the total investment amounts for a waste water recycling plant with a capacity of 20 thousand tons/year containing boric acid and borax were calculated as € 2.05 million and € 2.07 million, respectively. Unit production costs for boric acid and borax (including waste water and salt) in these plants are 10.94 €/tonne and 11.17 €/tonne, unit net gains are 2.4 €/tonne and 8.4 €/tonne for boric acid and borax (including wastewater and salt), respectively.

Accordingly, the payback period of the boric acid-containing wastewater recovery facility likely to be established in Eskişehir Emet Plant is 13.45 years, and the payback period of the borax-containing wastewater recovery facility likely to be established in Kütahya Kırka Plant is 7.59 years. According to the results of the economic analysis

with the experimental data obtained and the assumptions made in this study, a boron waste water recovery plant with a capacity of 20 thousand tons/year, which is applied with eutectic crystallization technology, is profitable for both boric acid and borax (According to the product and auxiliary material prices in February 2023).



1. GİRİŞ

1.1 Genel Literatür Bilgisi

İçme sularında ve endüstriyel atık sularda bulunan bor bileşikleri günümüzde giderek küresel bir sorun haline gelmektedir. Bor elementinin ve bor bileşiklerinin kimya endüstrisinde çok geniş kullanım ve uygulama alanları mevcuttur. Bunun yanında canlıların hayatlarını sürdürebilmeleri için metabolizmalarında integral bir unsur olması açısından da hayati elementlerden birisidir. Bor elementi bitkilerdeki karbonhidrat metabolizması, şeker taşınımı, hormon işleyişi vb. olaylara pozitif etki ederken, hayvan ve insanlarda da organizmanın bağışıklık sisteminde, kemik metabolizmasında ve sinir sisteminde de kritik rol oynamaktadır [1]. Ancak, bor ve bileşiklerinin faydalı etkileri yanında belirli bir konsantrasyondan fazla olması durumunda hem çevre hem de canlılar açısından zararlı etkileri bulunmaktadır. Hatta, bor eksikliği ve bor zehirliliği arasındaki konsantrasyon farkları o kadar azdır ki bu durum borun çevresel ve sağlık açısından takip ve yönetimini daha da karışık hale getirmektedir [1]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 2011 yılında yayınlanan yönergede içme sularında izin verilen bor konsantrasyonu üst limitinin 2.4 ppm olması gerekliliği tavsiye edilmiştir. Diğer taraftan 5 ppm'den daha fazla bor içeren suların tarımsal sulamada kullanılması durumunda bitkilerde ve toprakta zehirlenmelerle birlikte ürün kayıplarına neden olabileceği değerlendirilmektedir [1]. Dolayısıyla, sulama ve içme sularındaki bor içeriğinin istenen konsantrasyonlarda yönetimi hayati önem arz etmektedir.

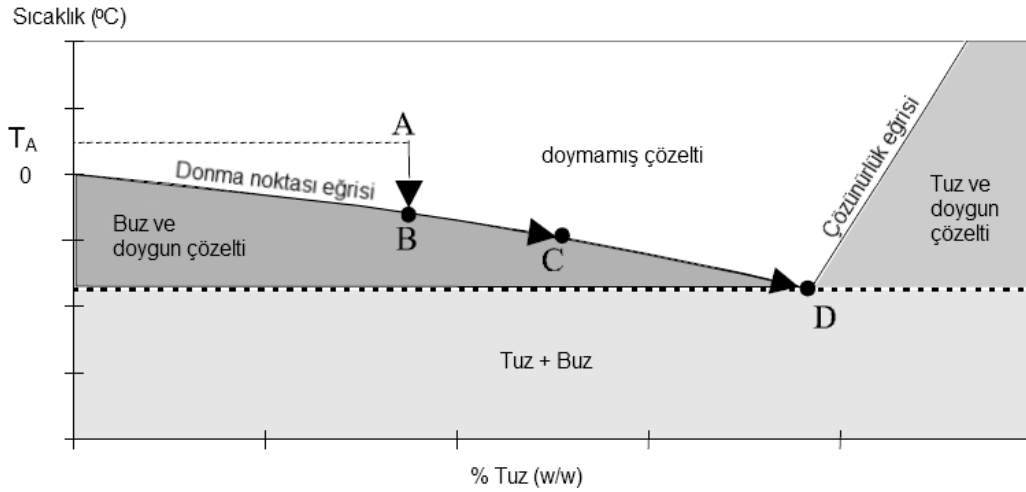
Özellikle ülkemizdeki bor işletmelerinden çıkan çok yüksek miktarlardaki atık sular, tarım alanları için çevresel bir tehdit haline gelmek üzeredir. Birçok endüstriyel maden işletmesi sahibi firma gibi bor madenciliği işletmeleri de giderek değerlendirilen bor ürünlerinin geri kazanımı ve yeniden kullanılabilir temiz su üretimi için ekonomik atık su arıtma ve geri kazanım teknolojileri üzerine araştırmalar yapmaktadır. Günümüze kadar birçok atık sulardan bor giderimi veya geri kazanım tekniği çalışılmış ve literatürde ters ozmos [2], ultra filtrasyon [3], iyon değişimi [4,5], sıvı-sıvı ekstraksiyon [6] teknikleri üzerine yapılmış çalışmalar bulunmaktadır.

Atıklardan değerli kimyasalların geri kazanımı için son yıllarda öne çıkan bir geri kazanım teknolojisi olan ötektik donmalı/soğutmalı kristalizasyon (Eutectic freeze crystallization, EFC) veya diğer adıyla ötektik kristalizasyon tekniği ilaveten sıcaklıkla bozunma eğilimi olan organik kimyasalların atık sulardan geri kazanımı için kullanılabilecek bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Örneğin literatürde organik (guanidin veya nitroguanidin) ve inorganik asitlerin geri kazanımına yönelik bu tekniğin uygulandığı prosesler önerilmektedir [7]. Ötektik kristalizasyon bilhassa atık yönetimine yönelik geliştirilen bir tekniktir. Tekniğin yapısı uzun yıllardır bilinmesine rağmen uygulamaya konulması çok uzun süreler almış uygulama amaçları ise ancak daha belirgin hale gelmiştir.

Bununla birlikte, literatürde sentetik çözeltilerle birlikte bu tekniğin bor işletmelerinden çıkan atık sulara doğrudan uygulanması üzerine laboratuvar ölçekli çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalardan birinde endüstriyel boraks atık suyu ile kristal büyüme kinetiği ölçümleri yapılmış ve boraks dekahidrat kristal büyüme hızı olarak $0.74 \cdot 10^{-7}$ ile $1.44 \cdot 10^{-7}$ m/s ve buz kristal büyüme hızı olarak ise $1.76 \cdot 10^{-7}$ ile $4.65 \cdot 10^{-7}$ m/s değerleri ölçülmüştür. Yine aynı çalışmada kullanılan 4.5L hacimli olduğu ifade edilen bir kristalizörde ve farklı çalışma şartları ile elde edilen buz kristallerinin arasında tuz kristallerinin kalmadığı ifade edilmiştir [8,9]. Bir diğer çalışmada ise sentetik borik asit ve boraks çözeltileri ile ötektik nokta ölçüm çalışmaları yürütülmüş ve optik mikroskop ile tane boyutu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada boraks dekahidrat için 20 µm ve borik asit için 5-10 µm ortalama tane boyutu ölçüldüğü ifade edilmektedir [10].

Bu çalışma kapsamında da ikili sistemler (borik asit – su ve boraks – su) olarak sentetik ve endüstriyel borlu atık sular ile yapılan laboratuvar ve pilot ölçekli ötektik kristalizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen ötektik sıcaklık, bileşim, yoğunluk, üretilen temiz su ve tuz saflık ve safsızlıkları, buz yıkama etkinlikleri ve ekonomik parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar olası bir endüstriyel uygulama için yapılacak kütle ve enerji denkliği hesaplamalarında, ülkemiz bor işletmeleri atık su yapılarına uygun bir ötektik kristalizör veya ötektik kristalizasyon prosesi tasarımlarında birer kaynak teşkil edecektir. Nitekim literatürde üçlü sistemler için dahi, $\text{NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$, benzer ötektik kristalizasyon deneysel çalışmaları mevcuttur [11].

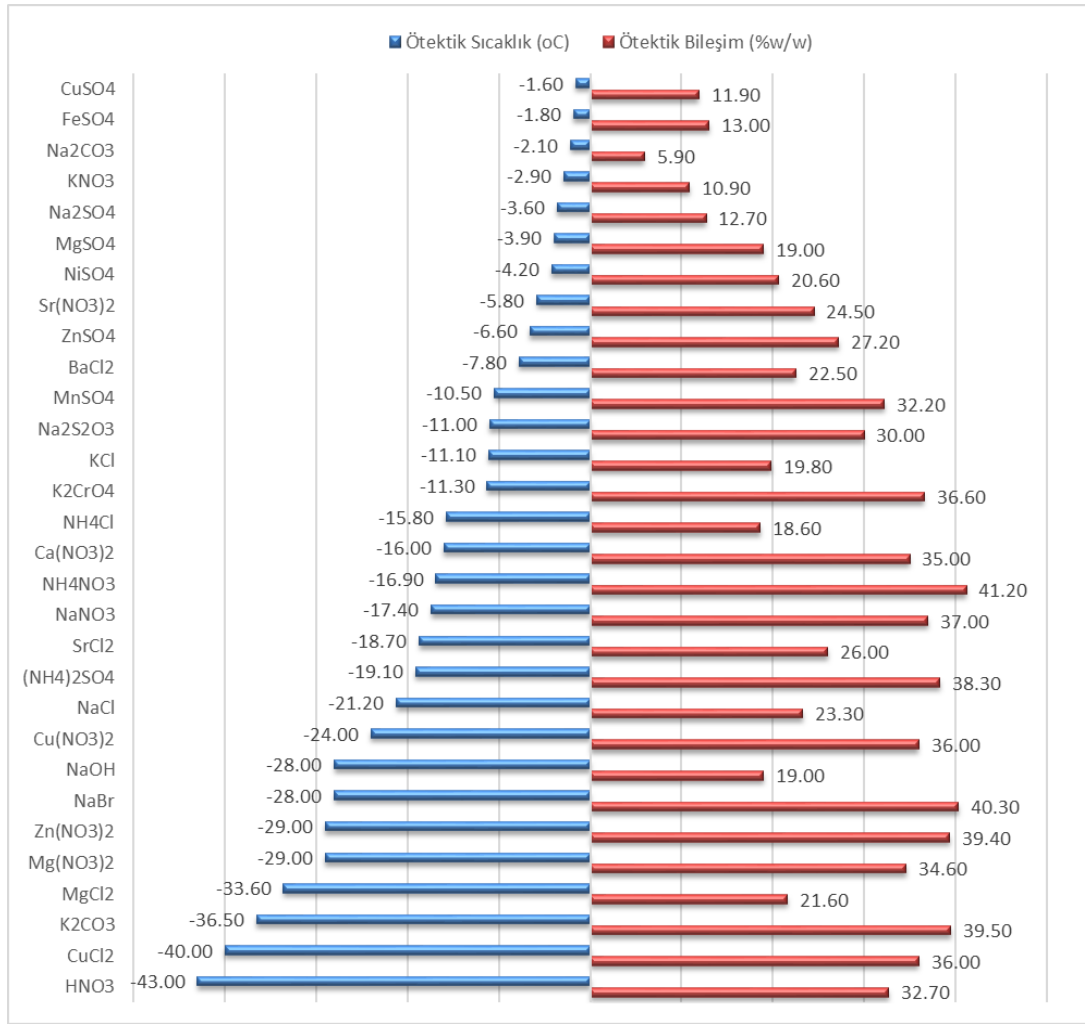
Herhangi bir inorganik maddenin sulu çözeltisi, yeteri kadar soğutulması halinde, buz ve inorganik maddenin stabil tuzunun da bulunduğu bu çözeltinin belirli bir minimum soğuma sıcaklığı vardır. Bu sıcaklık literatürde ötektik sıcaklık olarak verilmektedir. Atık çözelti hangi bileşimde olursa olsun o bileşimdeki belirlenmiş olan ötektik sıcaklığının altına soğutulduğunda inorganik tuzun o sıcaklıktaki stabil hidrat formu ve buz oluşur. Ötektik kristalizasyon prensibi, Şekil 1.1’de örnek olarak verilen, tipik olarak bir su–tuz faz diyagramıyla açıklanabilir [12].



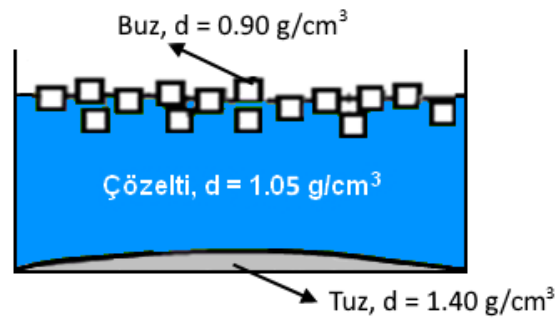
Şekil 1.1 : Bir tuz-su karışımı için katı-sıvı faz diyagramı [12].

Buna göre A noktasındaki bir çözelti 0 °C’nin altına soğutulduğunda B noktasında buz oluşmaya başlar. Soğutmaya devam edilirse daha fazla buz oluşur ve çözelti bileşimi B’den C noktasına ilerleyerek D noktasına gelir. Soğutmaya devam edildiğinde D noktasının altında çözelti aşırı doygun hale gelir. D noktasına ötektik nokta adı verilir ve bu noktadan sonraki soğutma sonucu ayrı ayrı saf buz ve tuz kristalleri oluşmaya başlar [12]. Bazı tuz-su ikili sistemleri için literatürde verilen ötektik nokta bileşim ve sıcaklık değerleri Şekil 1.2’de verilmiştir [12].

Buzun yoğunluğu sadece 0.900 g/cm³ civarında iken inorganik katıların yoğunlukları genel olarak buzun yoğunluğunun üstündedir. Bu yoğunluk farkı ötektik sıcaklıkta kristallenen inorganik tuz ve buzun, yoğunluğu bu iki değer arasında olan çözeltide ayrılmasını sağlar. Buna göre Şekil 1.3’te şematik olarak verildiği gibi buz çözeltide yüzerken inorganik madde ise dibе çöker.



Şekil 1.2 : İnorganik tuz–su ikili sistemlerine ait ötektik sıcaklık ve bileşimler [12].



Şekil 1.3 : Ötektik kristalizasyon yöntemi ile tuz ve buz ayrımı.

Teorik olarak atık çözeltilerden bir yandan buz ve onun eritilmesi ile temiz su üretilirken, atıktaki inorganik tuz da saf olarak elde edilebilir. Bu arada mevcut inorganik safsızlık sıvı fazda konsantre olarak ekstraksiyon, çöktürme vb. diğer geri kazanım yöntemlerini uygulanabilir hale getirir. Bu yöntem bazı kimyasalların ayrılması için teorik olarak en düşük enerji girdili yöntem olarak görülebilir [12-14].

Birçok endüstriyel proses birden çok elektrolit çözelti akımı içerebilir. Ötektik kristalizasyonun saf tuz, asitler ve temiz su geri kazanımında geleneksel tekniklere göre ekonomik olarak çok daha yararlı olduğu bilinmektedir. Bazı araştırmacılar, değişik tuz çözeltileri ile yaptıkları çalışmalar sonucu 3 kademeli evaporatif kristalizasyon yerine ötektik kristalizasyon ile % 70'e kadar enerji tasarrufu sağlanabildiğini göstermişlerdir [12,15,16].

1.1.1 Ötektik kristalizasyon çalışmaları

Ötektik kristalizasyon teknolojisinin ilk uygulaması olarak değerlendirilebilecek bir çalışmada (1974) sodyum klorür ve potasyum klorür çözeltileri soğutucu ile doğrudan temas halinde kullanılmış yani soğutucu akışkan doğrudan çözeltinin içine verilmiş ve tuz – buz ayırma işlemleri incelenmiştir. Bu çalışmada buzdan tuz kristallerinin ayrılması için 2 kademeli hidrosiklon ile %95 ayırma verimleri elde edildiği ifade edilmektedir. Çalışmada ayrıca ters ozmos ile 2 kademeli ötektik kristalizasyon sisteminin temiz su üretim maliyetleri ekonomik olarak kıyaslanmış ve ötektik kristalizasyon uygulamasının maliyetinin genellikle ters ozmosa göre çok daha düşük olduğu ifade edilmiştir [17]. Soğutucu akışkanın doğrudan çözelti içine verilmesi sisteme yeni safsızlık ilave edilmesi ve akışkanın çözeltiden ayrılması için yeni ayırma işlemlerinin geliştirilmesini beraberinde getireceğinden dolayı soğutma uygulaması çalışmalarının ağırlıklı olarak günümüze yakın tarihlerde yürütüldüğü söylenebilir. Dolaylı soğutma ile gerçekleştirilen ötektik kristalizasyon çalışmalarına güncel örnek olarak günümüzde oldukça fazla miktarlarda kullanımı bulunan sıvılaştırılmış doğalgazın soğuk enerjisinin değerlendirildiği uygulamalar verilebilir. Sıvılaştırılmış doğalgazın gazlaştırma – sıvılaştırma istasyonlarında doğrudan deniz suyuna basınçlı tanklar içinde verilmesi ile temiz su üretimi çalışmaları mevcuttur [18,19].

Dolaylı soğutmanın ötektik kristalizasyon teknolojisine ilk uygulaması olarak kabul edilebilecek bir çalışmada [12,13] ise bakır sülfat ve amonyum dihidrojen fosfatın ötektik noktaları laboratuvar ölçeğinde belirlendikten sonra 14 L hacimli prototip bir soğutma diskli kolon kristalizör (SDCC) kurulumu yapılmıştır. Bu kristalizörde 2 adet soğutucu disk ve 3 kanatlı yüzey sıyrıcılar bulunmaktadır. Çalışmada bakır sülfat pentahidrat tuzu üretilirken kütle ve ısı transferi, tuz ve buz özellikleri, sıyırma hızı ve besleme debisi gibi parametreler incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında ötektik

kristalizasyon teknolojisinin konsept aşamasından deneysel doğrulama ve ekonomik değerlendirme aşamalarına kadar tüm değerlendirmeler yapılmıştır [12,13].

Bir diğer çalışmada ise 14 L prototip soğutma diskli kolon kristalizörden sonra yaklaşık 100 L hacimli yine soğutma diskli kolon kristalizör (CDCC) ile sıyırma ceket soğutmalı kristalizör (SCWC) tasarımları, imatları ve teknik değerlendirmeleri yapılmıştır [14]. Aynı çalışmada yine bu kristalizörlerin imalat maliyetleri ile ilgili değerlendirmeler bulunmakta olup sıyırma ceket soğutmalı olan kristalizörün imalat maliyetinin diğerine göre daha düşük olduğu ifade edilmektedir. Çalışmada endüstriyel potasyum nitrat – nitrik asit – su çözeltisinin farklı ayırma teknolojileri ile ayrılması üzerine ekonomik değerlendirmeler de yapılmış olup, çalışmanın yapıldığı tarihteki (2003) imkân ve malzeme fiyatlarına göre, ötektik kristalizasyon prosesinin yatırım maliyetinin evaporatif kristalizasyona göre oldukça yüksek olduğu belirtilmektedir. Çalışmada yapılan ekonomik değerlendirmelere göre ötektik kristalizasyon prosesinin hibrit proseslerde kullanılması halinde, örneğin evaporatif veya soğutmalı kristalizasyonu takip eden ötektik kristalizasyon, en ekonomik sonuçların elde edildiği ifade etmektedir [14,20,21]. Çalışma sonuçlarında ayrıca sıyırıcı tork ölçümleri yapılarak artırılan sıyırıcı tork değerleri ile sıyırılan buz miktarı artırıldığından ısı aktarımının da arttığı belirtilmektedir [14,20,21].

Literatürde 1. jenerasyon olarak adlandırılabilir yaklaşık 100 L hacimli soğutma diskli kolon kristalizör (CDCC) ve sıyırma ceket soğutmalı kristalizör (SCWC) tasarımları, imatları ve farklı katı-sıvı sistemlere uygulamaları hakkında bilgiler yer almaktadır. Bununla birlikte 2. jenerasyon olarak adı geçen 150 litre hacimli soğutma diskli kolon kristalizör (CDCC) ile yapılan kristalizasyon çalışmalarına ait oldukça detaylı sonuçlara ulaşmak mümkündür. Pilot ölçek olan bu kristalizörde yapılan çalışmalar ile ısı transferi ve üretim kapasitesi ile birlikte iletkenlik vb. proses kontrol parametrelerinin de belirlendiği anlaşılmaktadır [22-24].

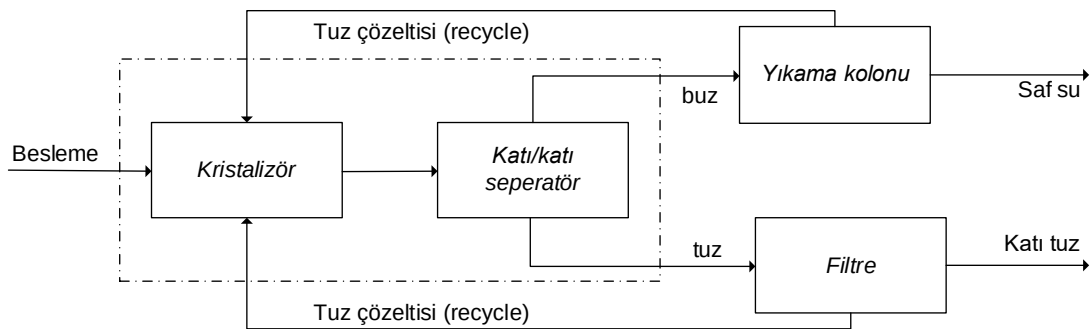
Bu çalışma sonrası scale-up, tasarım ve imalat çalışmalarının yapılarak 3. jenerasyon olarak adlandırılan, mobil bir şase üzerine monte edilmiş, 130 ton/yıl kapasiteli bir magnezyum sülfat heptahidrat üretim sistemi kurularak optimizasyon çalışmalarının yapıldığı anlaşılmaktadır [23,24].

1. jenerasyon sıyırma ceket soğutmalı kristalizörde (SCWC) soğutma diskli kolon kristalizörden (CDCC) daha iyi buz sıyırma performansı ve yer çekimi ile buz ve tuz

kristallerinin ayrılmasının daha iyi olduğu ifade edilen bir diğer çalışmada 2. jenerasyon sıyırılmalı ceket soğutmalı kristalizör (SCWC) ile endüstriyel çözeltiden soda geri kazanımı ve buz üretimi sırasında ısı transfer ve kristalizasyon kinetiği çalışmaları yürütülmüştür. 130 L kapasiteli bu kristalizörde bir adet eşanjör kristalizörün ortasında bulunmakta ve eşanjör ilavesi önceki versiyonlara göre daha kolay olduğu söylenmektedir. Yine bu kristalizörde ilk defa yaylı buz sıyrıcılar kullanıldığı anlaşılmaktadır [15,25,26].

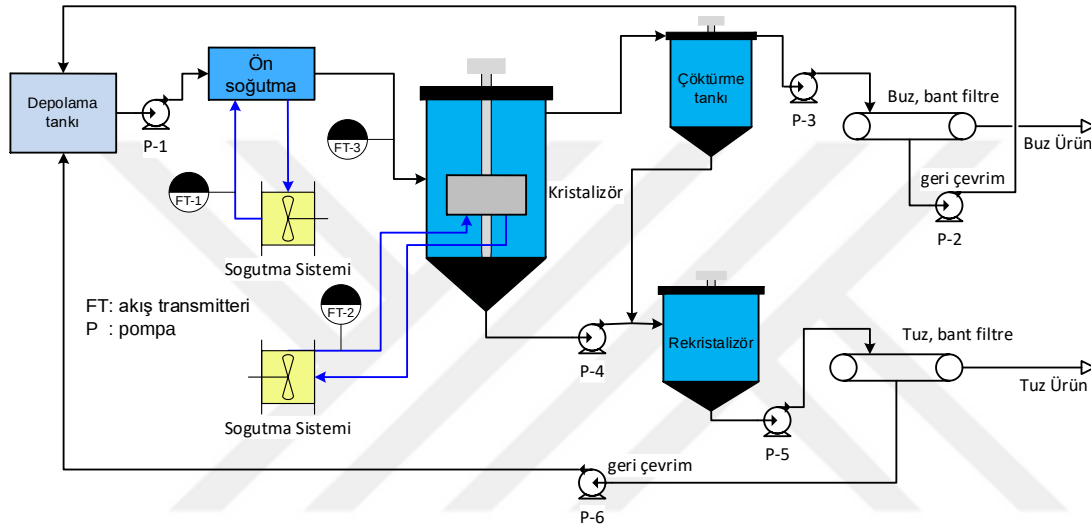
Başka bir çalışmada ise sentetik borik asit çözeltileri ile yapılan kristal büyüme kinetiği çalışmaları neticesinde evaporatif kristalizasyon ile ötektik kristalizasyon yöntemlerinin enerji gereksinimleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada yapılan değerlendirmeye göre ötektik kristalizasyon yönteminin çok daha az enerji tüketeceği ifade edilmiştir [27]. Bir diğer çalışmada endüstriyel boraks atık suyu ile yapılan kinetik çalışmalar sonrasında 2000 ton/yıl kapasiteli olası bir tesis için ekonomik değerlendirme yapılmış ve 9.2 yıl geri ödeme süresi belirlenmiştir. Bu olası tesisin uzun vadede kârlılığı olan bir proje olacağı ifade edilmektedir [9].

Ötektik kristalizasyon sisteminde buzun ve tuz kristallerinin ayrılması yer çekimi kuvveti etkisiyle tuz, buz ve ana çözeltinin yoğunluk farklarından kendiliğinden gerçekleşir [15]. Bir ötektik kristalizasyon prosesinde tuz ve buz ötektik noktanın hemen altında çözeltiden kristalize edilirler. Kristal büyümesindeki seçicilik sayesinde, birçok endüstriyel proseste olduğu gibi fazla sayıda safsızlık içeren çözeltilerden bile, oldukça saf ürünler üretilebilir. Bununla birlikte safsızlıklar sistemin ötektik noktasını değiştirebilir. Soğutma diskli kolon tipi kristalizör (cooling disk column crystallizer, CDCC) ve buz için yıkama kolonu kullanılan bir ötektik kristalizasyon prosesine ait temel akım şeması Şekil 1.4’te verilmiştir [13].



Şekil 1.4 : Yıkama kolonu kullanılan bir ötektik kristalizasyon prosesine ait akım şeması (CDCC) [13].

Başka bir ötektik kristalizasyon çalışması kapsamında ötektik kristalizasyon için sıyırılmalı ceket soğutmalı bir kristalizör (scraped cooling wall crystallizer, SCWC), atık su şarjı için bir ön soğutma tankı, buz için çöktürme tankı, tuz için rekristalizör ve tuz ile buz filtrasyonu için ise bant filtrelerin kullanıldığı, Şekil 1.5’te verilen, bir proses akım şeması verilmiştir [15]. Tez çalışmasında yapılan deneysel çalışmalarda da bu proseste olduğu gibi besleme şarjı için ön soğutma ve buz için soğutmalı bir dekanter/çöktürme tankı kullanılmıştır.



Şekil 1.5 : Bant filtre ve rekristalizör kullanılan bir ötektik kristalizasyon prosesine ait akım şeması (SCWC) [15].

Literatürde yayınlanan çalışmalarda laboratuvar ve pilot ölçekte birçok prototip kristalizör bulunmaktadır. Bu kristalizörlerin en önemli özelliği üretim hızını ve ayırma verimini belirleyen ısı transfer hızıdır [15]. Örneğin potasyum nitrat kristalizasyonu yapılan bir çalışmada 7.2 kW/m^2 ısı transfer hızına sahip bir soğutmalı disk tipi eşanjörlü kristalizör ile 3.8 kW/m^2 ısı transfer hızına sahip sıyırılmalı cidar soğutmalı bir kristalizörün performansları kıyaslanmıştır. Soğutmalı disk tipi eşanjörlü kristalizördeki yüksek ısı transferinin bir sebebi oluşan buzun efektif olarak ısı transfer yüzeyinden uzaklaştırılabilmesidir. Ancak yoğunluk farkı ile tuz kristallerinin çökmesi ve buz kristallerinin yüzerek ayrılması işlemi, buzun sıyırılmalı cidar/ceket soğutmalı kristalizörde soğutmalı disk tipi eşanjörlü kristalizördeki gibi diskler tarafından kırılmadığı için daha etkin olarak yapılamamaktadır [28].

Literatürde özellikle son yıllarda yapılmış birçok farklı tip ve konsantrasyondaki endüstriyel atık sudan tuz ve buz geri kazanımı için laboratuvar ve pilot ölçekli

deneysel ve teorik parametre incelemesi yapılan çalışma bulunmaktadır. Örneğin endüstriyel sodyum sülfat atık suyunun kullanıldığı 10 L hacimli bir ötektik kristalizör ile soğutma yüzeylerinde safsızlıkların buz birikmesi (scaling) ve ısı transferi etkileri üzerine bir çalışma bulunmaktadır. Çalışmada 200 L hacimli ötektik kristalizör kullanılan pilot ölçekli bir sistemde sentetik ve gerçek sodyum sülfat atık suyu kullanılarak üretilen ürünlerin saflıkları ve sistem davranışları belirlenmiştir. Bununla birlikte sodyum sülfat dekahidrat kristalizasyonu sırasında kristalizöre %3'e kadar ilave edilen sodyum ve magnezyum klorür tuzlarının eşanjör yüzeylerindeki buz birikmesini tamamen engellediği ifade edilmektedir. Sodyum sülfat atık suyu için yapılan ötektik kristalizasyon çalışmaları kaya gazı üretiminden çıkan ve yapısında çok farklı tuzlar içerebilen atık su için de tekrarlanmıştır. Özellikle endüstriyel sodyum sülfat atık suyu ile yapılan çalışmalarda korozyon etkisinin yüksek olduğu, kaya gazı atık suyu ile yapılan çalışmalarda ise -23.4 °C sıcaklıklara kadar baryum, sodyum ve potasyum klorür tuzlarının üretilbildiği bilgileri verilmektedir [29].

Bir diğer çalışmada ise 2 L hacimli sıyrılmalı cam bir kristalizörde sodyum sülfat dekahidrat kristalizasyon kinetiği incelenmiştir. Kristalizörde izotermal kristalizasyon şartlarında ve -1.11 °C sıcaklıkta artan kalma süresi (20 ile 45 dakika arası) ile sodyum sülfat dekahidrat ve buz kristallerinin ortalama tane boyutunun arttığı ancak kristal morfolojisinde değişiklik olmadığı ifade edilmektedir. Aynı çalışmada ayrıca buz yıkama performansının kristallerin tane boyutu dağılımı ve şekilleri ile doğrudan ilgili olduğu da ifade edilmektedir [30].

Benzer bir çalışmada ise yüksek konsantrasyonlarda sodyum klorür ve sodyum sülfat içeren tekstil atık sularından ötektik kristalizasyon tekniği ile sodyum sülfat dekahidrat ve temiz su üretiminin mümkün olabileceği gösterilmiş ve sistemde aşırı buz oluşumunu önlemek için ters ozmos ile atık suya ön zenginleştirme işlemi yapılması önerilmiştir. Çalışmada endüstriyel tekstil atık sularının genelde evaporatif kristalizasyon ile geri kazanımı ile temiz su ve tesislerde tekrar kullanılamayan ikili tuz karışımları elde edildiği ancak ötektik kristalizasyon teknolojisi ile % 94 saflıkta temiz su ve % 98 saflıkta sodyum sülfat dekahidrat üretiminin mümkün olabileceğinin belirlendiği ifade edilmektedir [31].

Endüstriyel atık sulardan temiz su üretimi için ters ozmos tekniği oldukça yaygın olarak kullanılmakta ve temiz su üretiminden kalan safsızlıkların konsantre hale geldiği atık su ise doğal buharlaştırma havuzlarına gönderilmektedir. Bu yöntem ile

sadece karışım tuzlar üretilmekte olup saf tuz üretimi için bu atık suların ötektik kristalizasyon teknolojisi ile geri kazanılması alternatif olarak ortaya çıkmaktadır [32]. Literatürde bu konuda yapılmış bir çalışmada ters ozmos sistemlerde konsantre hale gelen tuzların membran performansını düşürmemesi için birikme önleyici (antiscalant) organik kimyasallar kullanıldığı ve bu kimyasalların ötektik kristalizasyon kinetiği ve sistem termodinamiğini etkileyebileceği ifade edilmektedir. Çalışmada sodyum sülfat dekahidrat geri kazanımı yapılan bir sürekli ötektik kristalizasyon prosesinde birikme önleyici olarak uzun zincirli bir alkil fosfonat kullanılarak buz ve tuz kristal büyüme hızlarında artış elde edildiği ve tuz kristal morfolojisinde bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir [32].

Başka bir çalışmada doğrudan hava soğutmalı bir ötektik kristalizör ile sodyum sülfat geri kazanımı üzerine deneysel çalışmalar yapılmış, çalışma şartları, saflaştırma ve proses verimleri belirlenmiştir. Kristalizörde soğutma sadece çözeltinin en üst kısmına yapıldığı belirtilen çalışmada sentetik çözeltiler kullanılarak elde edilen tuzun ortalama tane boyutu dağılımı, tuz ve buzun kristal morfolojileri incelenmiştir [33].

Bir diğer çalışmada ise sülfat tuzları içeren petrokimya atık suyunun saflaştırılması üzerine kesikli bir ötektik kristalizör ile çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmada atık sudaki fenol safsızlığının sodyum sülfat dekahidrat kristallerinin tane boyutu dağılımı, nükleasyon ve kristal büyüme kinetiği üzerine etkileri incelenmiştir. Aynı zamanda buz ve tuz kristallerinin saflık ve morfolojileri üzerine etkileri de değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda ağırlıkça % 0.2 fenol içeren atık su ile kesikli deneyler sonucunda % 97 saflıkta tuz ve 3 kademe yıkama işlemi ile %100 saflıkta buz üretimi yapıldığı belirtilmektedir [34]

Aşı kristali kullanılan bir ötektik kristalizasyon çalışmasında ise aşı kristallerinin kristalizasyon kinetiğine olan etkileri incelenmiştir. Magnezyum sülfat, sodyum sülfat ve su üçlü sistemi ile 2 L hacimli sürekli çalışan sıyırma bir cam kristalizör kullanılarak sodyum sülfat dekahidrat – buz ile magnezyum sülfat undekahidrat – buz aşı kristallerinin üretilen tuz kristallerine olan seçicilik etkileri belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre hangi aşı kristali kullanılırsa kullanılsın magnezyum sülfat undekahidrat kristallerinin seçiciliğinin oldukça yüksek olduğu ve % 99.4 saflıkta ürün kristallerin elde edilebildiği ifade edilmiştir [35].

Süt endüstrisi kaynaklı tuzlu atık suların ötektik kristalizasyon ile geri kazanımı üzerine yapılan bir çalışmada ötektik nokta ölçümleri yapılmış ve ötektik nokta sıcaklığının sentetik sodyum klorür (-21 °C) çözeltisinden daha düşük olduğu (-24 °C) belirlenmiştir. Gerçekleştirilen kristalizasyon deneyleri ile konsantre tuzlu sudan sodyum klorür – buz üretimleri yapılarak enerji tüketim değerleri öngörülmüş (111-120 kWh/ton) ve geleneksel tuz konsantratörlerinin enerji tüketimi (80 kWh/ton) ile karşılaştırılmıştır [36].

Nikel sülfat ve kobalt sülfatın sulu ve seyreltik sülfürik asit içeren sulu çözeltilerinden ötektik kristalizasyon ile nikel sülfat heptahidrat ve kobalt sülfat heptahidrat üretimi yanında temiz su üretimi üzerine yapılmış bir çalışma bulunmaktadır. Çalışmada nikel sülfat – su sistemi için ötektik nokta -3.3 °C ve % 20.8, kobalt sülfat – su sistemi için ise -2.9 °C ve % 19.3 değerleri deneysel olarak belirlenmiş olup seyreltik sülfürik asit içeren sulu çözeltilerin ötektik noktalarının nispeten daha düşük olduğu ifade edilmiştir. Kristalizasyon çalışmalarında aşırı kristali kullanımı ile aşırı soğutma etkisinin azaltılarak ve tuz – buz ayrımının daha etkin yapılabildiğinin gösterildiği ifade edilmektedir. Çalışma sonuçlarına göre ötektik kristalizasyon ile nikel sülfat ve kobalt sülfat geri kazanımının geleneksel yöntemlere göre ekonomik bir alternatif olabileceği ifade edilmektedir [37].

Sodyum sülfat ve sodyum klorür içeren tuzlu su geri kazanımı için ötektik kristalizasyon ve elektrodializ teknolojilerinin entegrasyonu ile oluşturulan bir proses temelinde gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli bir çalışmada % 99.9 saflıkta sodyum sülfat dekahidrat üretimi ile birlikte sodyum klorürce zengin tuzlu su elde edilmiştir. Sodyum klorürce zengin bu tuzlu suyla sonrasında elektrodializ işlemi uygulanarak % 99 ve üstü saflıkta proseslere geri gönderilebilir asidik ve bazik çözeltilerin elde edilebildiği gösterilmiştir [38].

Diğer bir çalışma kapsamında ise insan idrarından sıvı gübre üretimi için ters ozmos ve ötektik kristalizasyon teknolojilerinin entegre olduğu hibrit bir proses geliştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ile de ilk defa insan idrarından tuz ve buz geri kazanımının mümkün olduğu bu çalışma ile gösterilmiştir. Uygulanan hibrit proses ile % 95 su uzaklaştırma sağlanmış, ürenin % 77'si ve potasyumun % 96'sı geri kazanılarak sıvı gübre konsantrasi elde edilebilmiştir. Deneysel çalışma sonuçları ile enerji dengesi hesaplamalarına göre ters ozmos – ötektik kristalizasyon hibrit prosesi ile idrardan su uzaklaştırmak için gerekli enerji miktarının (90 kWh/m³) diğer su

uzaklaştırma tekniklerine göre oldukça az olduğu (154-198 kWh/m³) ifade edilmektedir [39].

Oldukça güncel bir çalışmada ise peynir altı sularından laktoz ve temiz su geri kazanımı için günümüzdeki en gelişmiş buharlaştırma teknolojisi olarak değerlendirilen mekanik buhar sıkıştırımlı evaporatör sistemle (MVR, mechanical vapor recompression) buna alternatif olabilecek olan ötektik kristalizasyon teknolojisi karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları dikkate alınarak konsept tasarımı yapılan ötektik kristalizasyon prosesi ile laktoz geri kazanım veriminin % 80-95 arasında olabileceği ve enerji verimliliği açısından MVR sistemin enerji tüketimi dikkate alındığında % 80 daha enerji verimli bir proses olduğu belirtilmektedir. MVR teknolojisi kullanılan proseste şarj çözeltinin atık ısı kullanılarak ön ısıtma yapılması halinde bile ötektik kristalizasyon prosesinin % 30 daha enerji verimli olduğu ifade edilmektedir [40].

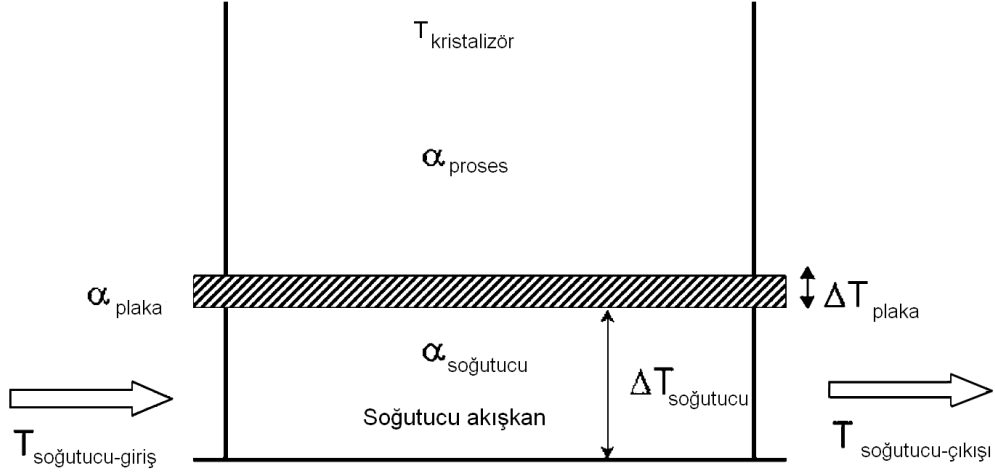
1.1.2 Isı değiştiricilerde ısı aktarımı

Laboratuvar ölçekte yapılan ötektik kristalizasyon çalışma verilerinden bir ölçek büyütme (scale-up) çalışması yapılabilmesi için kütle ve enerji dengesi, tane boyutu dağılımına ek olarak tam bir kinetik modele de ihtiyaç vardır [41]. Ötektik kristalizör tasarımlarında ve simülasyon çalışmalarında kullanılan modellerde genelde MSMR (mixed suspension mixed product removal) tipi kristalizör kabulleri yapılmaktadır [23,42].

Yatay olarak kristalizöre yerleştirilen ısı değiştiricilerin değişik şekil ve tasarımlarda kullanılması mümkündür. Isı aktarım alanını artırmak için plaka tipi yerine ağ şeklinde boru tipi ısı değiştiriciler de kullanılabilir. Şekil 1.6'da sınırları verilen plaka/disk tipi bir ısı değiştirici için ısı akışı eşitlik (1.1)'de verildiği gibi hesaplanabilmektedir [20,28].

$$Q_{toplam} = \alpha_{toplam} \times \Delta T_{toplam} \quad (1.1)$$

Bu ifadede Q soğutucu akışkandan ötektik kristalizasyon prosesine olan toplam ısı akışını (W/m²), α toplam ısı aktarım katsayısını (W/m²K) ve ΔT ise soğutucu akışkan ile ötektik kristalizasyon prosesi arasındaki logaritmik ortalama sıcaklık farkını ifade etmektedir. Şekil 1.6'da sınırları verilen ötektik kristalizasyon prosesi için ΔT ve α değerleri ise eşitlik (1.2) ve (1.3) ile hesaplanabilmektedir [20].



Şekil 1.6 : Kristalizör–soğutucu akışkan arasındaki ısı direnci [20].

$$\frac{1}{\alpha_{toplam}} = \frac{1}{\alpha_{soğutucu}} + \frac{1}{\alpha_{plaka}} + \frac{1}{\alpha_{proses}} \quad (1.2)$$

$$\Delta T_{soğutucu-proses} = \frac{T_{soğutucu-çıkış} - T_{soğutucu-giriş}}{\ln \left(\frac{T_{soğutucu-çıkış} - T_{kristalizör}}{T_{soğutucu-giriş} - T_{kristalizör}} \right)} \quad (1.3)$$

Isı transferi ötektik kristalizör performansında önemli bir parametredir. Ötektik çözelti ile soğutucu akışkan arasındaki sıcaklık farkı kritik bir değeri aşmamalıdır. Yani aşırı doygunluk ötektik kristalizasyon prosesinde sınırlayıcı faktördür [20]. Sıyırıcıların verimi de ana çözelti ile ısı değiştirici yüzey sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı ile doğru orantılıdır [26].

1.1.3 Kristalizörlerdeki alt ve üst ayırma bölmeleri

Kristalizörün en üst ısı değiştiricisinin üst kısmındaki boşlukta buz kristallerinin taşınmış olduğu tuz kristalleri yoğunluk farkı ile ayrılır. Karıştırıcı veya sıyırıcı dönüşü ile kristalizör içinde buz kristallerinin yukarı doğru tuz kristallerinin ise aşağı yönlü hareketi sağlanır. Yukarı doğru çıkan buz kristalleri vorteks ile merkeze doğru itildikleri için yan çıkışlardan çıkış almak zorlaşmakta dolayısıyla şaftın üstüne geçirilen bir konik kolektörden alınabilmektedir [25].

Kristalizörün en alt kısmı ise tuz çıkışı yapılan bölüm olup bu çökme alanı yine kristalizör orta bölmelerine göre daha ılıktır. Bu sıcaklık farkı aglomere olmuş tuz kristalleri ile çökmüş olan buz kristallerinin ayrılarak yukarı çıkmasını sağlar. Konik şeklindeki taban tuz kristallerinin çıkışını sağlar. Bu bölümde ayrıca tuz

aglomerasyonunu önlemek için karıştırıcı şafta bağlı bir spiral sıyırıcı da olabilmektedir [15]. Uygulama olarak tuz kristallerinin büyümesini sağlamak amaçlı bu bölmeden kristalizörün üst bölmelerine sirkülasyon yapma gibi uygulamalar da seçenekler arasında yer almaktadır.

1.2 Motivasyon ve Tezin Amacı

Ülkemiz dünyanın en zengin bor madeni cevherlerine sahiptir. Bu madenlerden temel rafine bor ürünleri olan boraks penta ve dekahidrat, öğütülmüş kolemanit ile borik asit oldukça fazla miktarlarda, bunların yanında ikincil bor ürünleri (sodyum perborat, disodyumoktaborat gibi ürünler) ise nispeten daha az miktarlarda üretilmektedir. Eti Maden İşletmeleri ülkemizde 22 adet rafine bor ürününü 33 adet rafine bor üretim tesisinde gerçekleştirmektedir. 2021 yılı itibariyle %62'lik pazar payı ile ülkemiz bor piyasasının lideri konumdadır [43].

Ülkemizde rafine bor ürünleri üretim miktarı 2021 yılı itibariyle 2,63 milyon ton/yıl olmuştur [44]. 2019 yılı verilerine göre Eti Maden Kırka İşletmesi'nde açık ocak madencilği ile 3 milyon ton/yıl civarında tinkal üretimi gerçekleştirilmiştir. Tinkal aynı işletmede boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, kalsine tinkal ve borlu temizlik ürünü gibi rafine ürünler haline getirilmektedir [45]. Yine 2019 verilerine göre Eti Maden Emet İşletmesi'nde 290 bin ton/yıl borik asit üretimi [46], Bandırma İşletmesinde yaklaşık 400 bin ton/yıl borik asit, etibor-48, boraks dekahidrat/boraks pentahidrat, öğütülmüş kolemanit, susuz boraks, etidot-67, çinko borat ve bor oksit gibi rafine bor ürünleri üretilmiştir [47]. Eti Maden Bigadiç İşletmesi'nde ise 570 bin ton/yıl (2017) öğütülmüş kolemanit ve üleksit üretimi gerçekleştirilmiştir [48].

Ülkemizdeki tinkal cevherleri dünyanın en yüksek tenörlü cevherleri olmasına rağmen ortalama % 24 B_2O_3 ile % 35 civarında suda çözünmeyen safsızlıklar içerir. Keza kolemanit cevherlerimiz de % 25 seviyesinde asitte çözünmeyen maddeler içermektedir. Kolemanitten H_2SO_4 ile H_3BO_3 üretiminde oluşan jips de göz önüne alınırsa rafine bor tesislerimiz önemli ölçüde katı ve sıvı atıklar oluşturmaktadır. Bu atıkların içerdiği suda çözünebilir kısımlar borlu atık suları oluşturmaktadır. Sulu bor atıklarının en önemlisi şüphesiz boraks dekahidrat yapılı tinkal cevherinden boraks pentahidrat üretiminde su fazlalığı nedeni ile oluşan sıvı atıktır. Bu üretimin yapıldığı Kırka ve Bandırma işletmelerinde çevresel açıdan önemli atık barajları oluşmuştur.

Bor cevheri yataklarımızın tarıma elverişli yörelerde (Balıkesir, Bursa, Eskişehir ve Kütahya illerini kapsayan geniş bir alanda) olması borlu atıkların kontrolünün, bertarafının ve geri kazanılmasının ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu anlamda yapılan mevcut çalışmada sentetik çözeltiler kullanılarak laboratuvar ölçeğinde çözünürlük, ötektik nokta ve yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yine sentetik ve endüstriyel borlu atık sular kullanılarak pilot ölçekli sıyırma disk eşanjörlü bir ötektik kristalizör ile (15 L etkin hacim) ötektik kristalizasyon çalışmaları yapılmış, buz ve tuz saflıkları ile birlikte elde edilen tuzlara ait tane boyutu ölçümleri gerçekleştirilerek bor sanayinden kaynaklanan atık su miktarının azaltımının sağlanması ve aynı zamanda satılabilir özelliklerde ürün ile proseslerde tekrar kullanılacak temiz su elde edilmesi amaçlanmıştır.

Literatürde birden fazla laboratuvar ölçekli sentetik ve endüstriyel atık sular ile yapılmış ötektik kristalizasyon çalışmaları bulunmaktadır. Bu çalışmalarda da benzer şekilde ötektik nokta ölçümleri, buz ve tuz saflık ve safsızlıkları, tane boyutu dağılımları ile enerji ve ekonomik analiz sonuçları yer almaktadır [8,9,27].

Çalışma kapsamında öncelikli olarak ilgilenilen bor tuzlarının ikili sistemler halinde (tuz – su) 30 °C sıcaklık altındaki ve ötektik sıcaklıkların üstündeki sıcaklıklara kadar çözünürlük eğrileri çıkarılmıştır. Çözünürlük değerleri literatür verileri ile kıyaslanarak kurulan sistemin hem çözünürlük hem de ötektik nokta ölçümleri için uygulanabilir olduğu gösterilmiştir. Sonrasında aynı sistem ile bu ikili sistemlere ait ötektik nokta parametrelerini belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Ötektik kristalizasyon kolay uygulanabilir bir kristalizasyon tekniği değildir. Kristalizörde kristallenen tuz ve buzun tam ayrılamaması nedeni ile buzun tuz içermesi, soğutma yüzeylerinin kolaylıkla buz veya tuz – buz karışımı ile kaplanması, ısı iletiminin engellenmesi, enerji kullanımının beklenenden fazla olması vb. gibi birçok sorunu beraberinde getirebilmektedir. Bu nedenle çalışma kapsamında ötektik kristalizasyon çalışmaları ile birlikte kristalizörün konfigürasyonunda değişik modifikasyonlar ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır.

Çalışma kapsamında, ölçülen çözünürlük ve ötektik nokta bilgileri ile literatürde bulunan değişik tip ve tasarımlardaki ötektik kristalizörler ve kristalizasyon uygulamaları ışığında bor sanayii atıklarının yapısına uygun olabileceği değerlendirilen bir kristalizör imalatı yapılmıştır. İmalatı yapılan bu kristalizörün

detay çizimi, imalatı, montajı ve deneme üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gerekli eniyileme çalışmaları sonrası sistematik kristalizasyon, filtrasyon ve yıkama deneyleri yapılarak elde edilen temiz su ve tuz ürünlerinin analizleri yapılmıştır. Yapılan bu çalışma ile ayrıca bilinen kristalizasyon ve filtrasyon tekniklerinin imalatı yapılan pilot ölçek ötektik kristalizörde borlu atık sulara uygulanarak ülkemizdeki atık bor proses çözeltilerinin bu teknoloji ile geri kazanılabilirliğinin gösterilmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte çalışma sonuçları ile borlu atık suların yapısına uygun bir ötektik kristalizasyon prosesi belirlenmesi ve ekonomik bir analiz yapılması da hedeflenmiştir.

1.3 Tez Çalışma Planı

Çalışma kapsamında öncelikle ikili tuz-su sistemlerinin çözünürlük değerlerinin deneysel olarak belirlenebilmesi için bir deney sistemi kurulması planlanmıştır. Buna göre bir adet rampa programlama yapılabilen ve elektronik ortama veri aktarabilen bir termosirkülör tarafından soğutulan ceketli ve sıyrılmalı cam reaktör/kristalizör sistemi kurulması planlanmıştır. Aynı özelliklerde 2 adet kristalizör kullanılması ve ceket yüzeylerini tam sıyrılacak ölçümlerde birer çapa tipi mekanik karıştırıcı imalatlarının yaptırılması, sıcaklık ölçümlerinin ise hassas birer sıcaklık sensörü ile donatılmış sıcaklık ölçer ünitesi ile yapılması planlanmıştır.

Çözünürlük eğrilerinin belirlenmesi ve literatür verileri ile yapılan kıyaslamalar sonrası doğrulanan deneysel ölçüm sisteminin ikili tuz – su sistemlerine ait ötektik noktaların belirleneceği deneysel çalışmalarda da kullanılması planlanmıştır.

Pilot ölçekli ötektik kristalizasyon çalışmaları için ise elde edilecek çözünürlük ve ötektik nokta bilgileri ile birlikte literatürde daha önce kullanılan soğutma diskli kolon tipi kristalizör esas alınarak deneyimlere göre benzer bir konfigürasyona sahip kolay modifiye edilebilir bir kristalizör imalatı gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Bu kristalizörü ilk tasarlayan ve kullanan araştırmacılar farklı katı-sıvı sistemlerde performans düşüklüğü ve eşanjör yüzeyinde aşırı buz birikmesi (scaling) gibi nedenlerden yeni tip kristalizörlere geçmişlerdir [15,22-26]. Mevcut çalışmada bu tip bir kristalizör seçilmesinin sebebi tez çalışmasına 2007 yılında başlanmış olmasıdır. Deneysel çalışmaların büyük çoğunluğu da o dönemde yapılmış olup ilerleyen yıllarda farklı parametreler için deney tekrarları gerçekleştirilmiştir.

Yaklaşık 15 litre hacimli (250 mm dış ve 200 mm iç çap) ve en az 3 parçalı disk tipi eşanjörlü kristalizörün çalışmalarda kullanılması planlanmıştır. Genel olarak ısı değiştiriciler, mil ve sıyrıcılar için SS316L paslanmaz çelik, kristalizasyon prosesinin gözle kolay takip edilebilmesi için cidarlar şeffaf pleksiglas ve conta malzemesi olarak viton/silikon malzeme kullanılması planlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda sentetik olarak hazırlanan çözeltilerin yanında, yüksek konsantrasyonlu proses atık çözeltileri veya göletlerden alınan atık su çözeltilerinden ötektik kristalizasyon ile temiz su ve katı ürün elde edilmesi çalışmaları planlanmıştır. Buna göre sentetik olarak hazırlanan ana çözeltilerin yanında bor tesislerinden tedarik edilen 2 tip bor proses atık suyunun pilot ölçekli ötektik kristalizasyon çalışmaları ile geri kazanım olanaklarının araştırılması planlanmıştır. Deneysel çalışmalar için iki tip endüstriyel atık su çözeltisi tanımlanmıştır;

- Emet işletmesinden tedarik edilen borik asit içeren atık su çözeltisi
- Kırka işletmesinden tedarik edilen boraks içeren atık su çözeltisi

Laboratuvar ölçekli çalışmalar:

Birinci aşamada “sentetik çözeltiler” kullanılarak laboratuvar ölçekte aşağıdaki çalışmaların yapılması planlanmıştır;

1. Boraks-su ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$), borik asit-su ($\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$) ve sodyum metaborat-su ($\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$) ikili sistemlerinin 30 °C altındaki sıcaklıklar için çözünürlük eğrilerinin deneysel olarak belirlenmesi
2. Boraks-su ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$), borik asit-su ($\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$) ve sodyum metaborat-su ($\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$) ikili sistemlerinin ötektik noktaların belirlenmesi

Kristal şekil ve boyut inceleme çalışmaları Nikon marka LV100POL model (kalibrasyonlu 50x, 100x, 200x ve 500x büyütme imkânı) optik mikroskop, bor içeriği analizleri Thermo marka iCAP 7500 model ICP-OES, sıcaklık ölçümleri Anton Paar marka çift kanallı MKT 50 model sıcaklık ölçer ve Isotech marka 909L model Pt25 ($\pm 0.004\text{ }^\circ\text{C}$) sıcaklık sensörleri, yoğunluk ölçümleri ise Anton Paar marka DMA 4500 model (entegre DMA HP) u-tup salınım tipli bir yoğunluk ölçer cihazı ile yapılmıştır.

Pilot ölçekli çalışmalar:

İkinci aşamada “sentetik ve endüstriyel atık su çözeltileri” kullanılarak pilot ölçekte aşağıdaki çalışmaların yapılması planlanmıştır;

1. Pilot ölçek ötektik kristalizörde “sentetik çözeltiler” kullanılarak sürekli besleme, sirkülasyon ve dekantasyon uygulamaları ile ötektik kristalizasyon çalışmalarının yürütülmesi
2. Pilot ölçek ötektik kristalizörde “endüstriyel atık su çözeltileri” kullanılarak sürekli besleme, sirkülasyon ve dekantasyon uygulamaları ile ötektik kristalizasyon çalışmalarının yürütülmesi

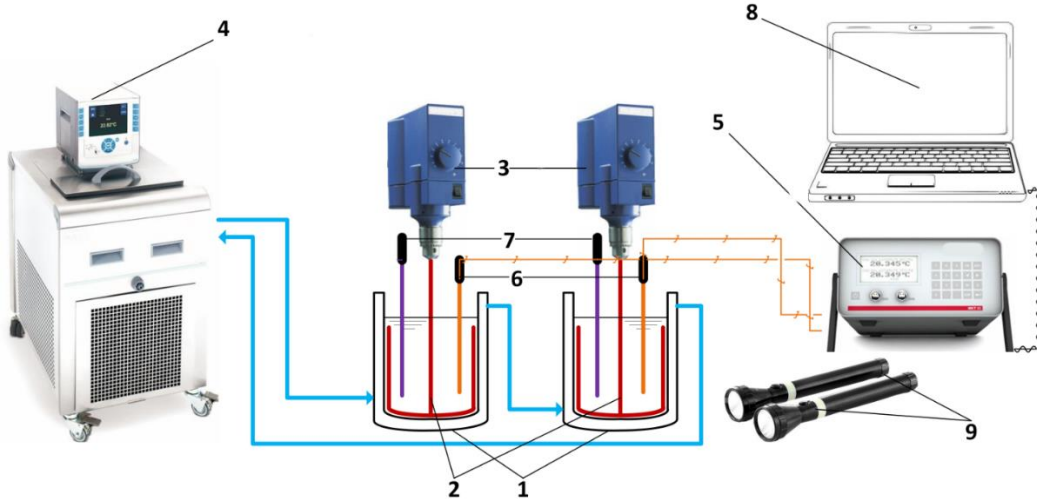
Kristal şekil ve boyut inceleme çalışmaları Nikon marka LV100POL model (kalibrasyonlu 50x, 100x, 200x ve 500x büyütme imkânı) optik mikroskop, tane boyutu dağılımı ölçümleri Malvern marka Mastersizer 3000 model lazer kırınım yöntemi kullanan bir analizör, bor içeriği analizleri Thermo marka iCAP 7500 model ICP-OES, sıcaklık ölçümleri Anton Paar marka çift kanallı MKT 50 model Thermo marka Pt100 (± 0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA SİSTEMLERİ

2.1 Çözünürlük Eğrisi ve Ötektik Nokta Ölçüm Sistemi

Çözünürlük eğrilerinin ve ötektik nokta parametrelerinin belirlenmesi için iki adet ceketli cam reaktör/kristalizör sistemi kullanılmıştır. Kristalizörlerin tabanları düz olup taban ve cidarları tam sıyracak şekilde çapa tipi polietilen (PE) ve politetrafloroetilen (PTFE) malzemeden sıyrıcıların imalatları yaptırılarak sistemde kullanılmıştır. Sıyrıcıları dijital kontrollü IKA RW20 marka ve modelde 2 adet mekanik karıştırıcı çalıştırmakta olup kristalizör cidarları, tabanı ve üst tarafı kapalı hücreli 10 mm et kalınlığındaki etilen propilen dien monomer (EPDM) izolasyon malzemesi ile kaplanmıştır.

Kristalizasyon deneyleri esnasında nükleasyon gözlemleri, online sıcaklık grafikleri, kristalizörlerde üst kapak ve alt yan taraflarda bırakılmış çıkarılabilir izolasyon parçaları ile led aydınlatma yardımıyla yapılmıştır. Kristalizörlerde çözünürlük ve ötektik sıcaklıklar Pt100 ve yüksek hassasiyetli Pt25 sensörler ile ölçülmüştür. Sensörler bir hesaplama ve gösterge ünitesi olan Anton Paar MKT 50 cihazı ile birlikte kalibrasyonlu olarak kullanılmışlardır. Ceket sıcaklığı programlanabilir, pompa debisi ayarlanabilir, ısıtmalı ve soğutmalı bir termosirkülatör ile kontrol edilmiştir. Tüm sıcaklık değerleri aynı anda bir bilgisayar tarafından kaydedilmiş ve çalışmalar sırasında sürekli olarak grafik şeklinde takip edilmiştir. Sürekli grafik gösterimler hem çözünürlük belirleme çalışmalarında hem de ötektik noktaların gözlenebilmesinde oldukça faydalı olmuştur. Çözünürlük belirleme ve ötektik nokta ölçüm sistemine ait şematik gösterim Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Çözünürlük belirleme ve ötektik nokta ölçüm sistemi.

Şekil 2.1’de verilen deney sistemi, soğutma ceketli düz tabanlı birer cam kristalizör (1), cidarlardaki buzlanmayı önlemek için çapa tipi birer karıştırıcı/sıyırıcı (2), mekanik karıştırıcılar (3), programlanabilir termostatik sirkülatör (ThermoScientific G50 PC200) (4), yüksek hassasiyetli sıcaklık göstergesi ve veri kaydedici (Anton Paar MKT 50) (5), Pt25 25.5Ω yüksek hassasiyetli SPRT sıcaklık sensörü (± 0.004 °C) (6), Pt100 100Ω SPRT (standart platin dirençli termometre) sıcaklık sensörü (± 0.04 °C) (7), verilerin aktarılacak kaydedildiği ve grafik olarak sürekli izlendiği bir bilgisayar (8) ve led bir aydınlatmadan (9) oluşmaktadır.

Ötektik nokta ve çözünürlük deneylerinde kullanılan kristalizörler birebir aynı olup % 70–75 doluluk hacimlerinde çalıştırılmışlardır. Bu doluluk değeri yaklaşık 350–400 mL hacime karşılık gelmektedir. Çözünürlük ve ötektik nokta örneklemeleri sırasında önce tuz sonra buz kristalleri oluşacak şekilde ana çözeltiler hazırlanmıştır.

Gözlemler kristalizör ceket ve iç sıcaklıklarının çevrimiçi izlenmesi yanında led aydınlatma yardımıyla gözle ve mikroskopla da yapılmıştır. Tüm çalışmalar 30 °C sıcaklık altında gerçekleştirilmiş olup, bu nedenle elde edilen kristaller borik asit (H_3BO_3), boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) şeklinde gerçekleşmiştir.

İkili sistemlere ait çözünürlük ve ötektik nokta ölçümlerinde analitik saflıklarda borik asit (H_3BO_3 , ağırlıkça minimum % 99.5 saflık), susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ağırlıkça minimum % 99 saflık) ve sodyum metaborat tetrahidrat (ağırlıkça minimum % 99 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ saflık) kullanılmıştır. Sentetik çözeltiler 18.2 MΩ.cm analitik saflıkta suda ilgili kimyasalların çözülmesiyle hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan

kimyasallara ait bilgiler Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. Kristalizasyon çalışmalarında sentetik çözeltiler hazırlanırken safsızlık etkisinin en aza indirilmesi için analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 2.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan analitik kimyasallar.

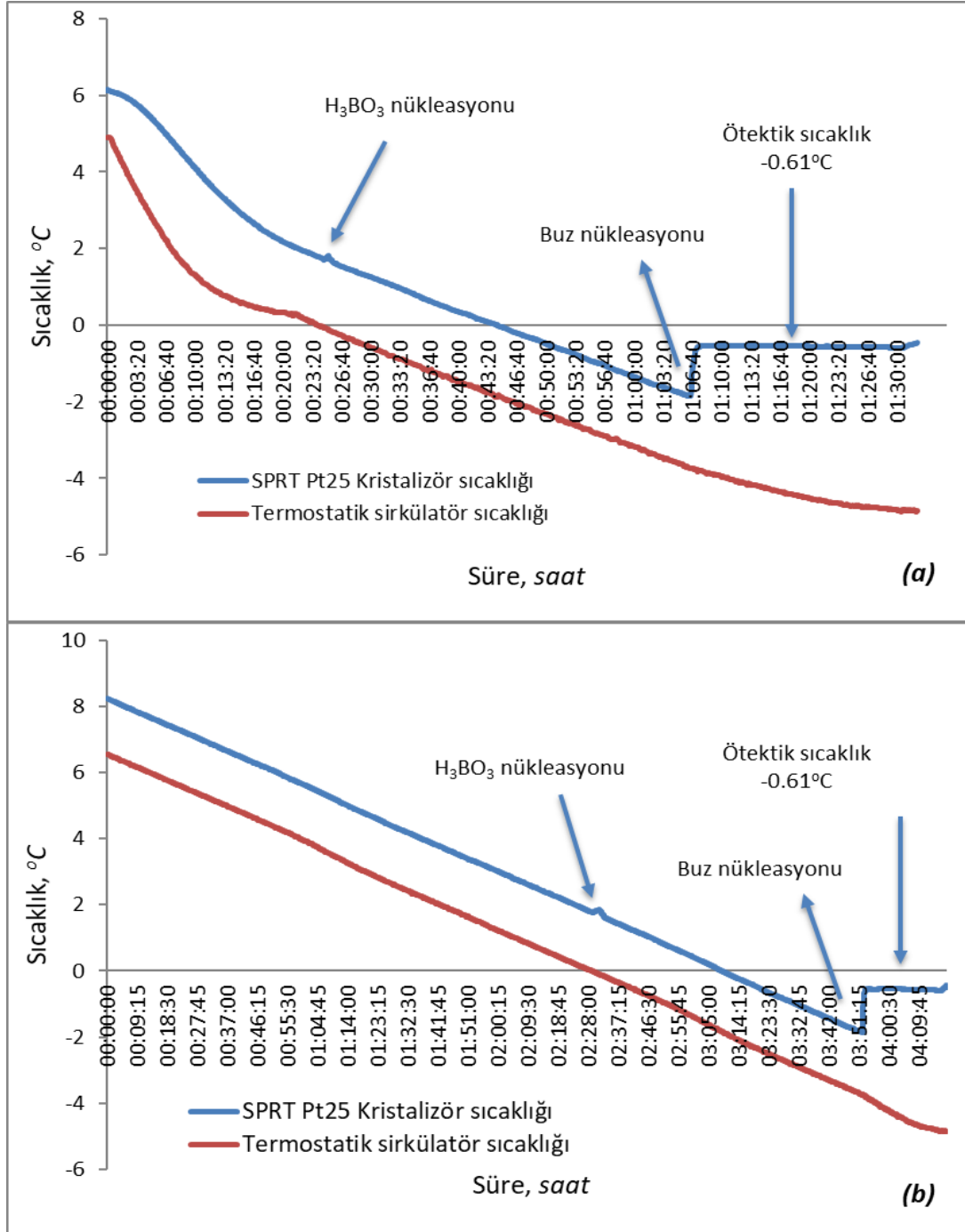
Kimyasal Adı	Kimyasal formül	CAS No.	Saflık, % w/w
Borik asit	H_3BO_3	10043-35-3	≥ 99.5
Boraks	$Na_2B_4O_7$	1330-43-4	≥ 99
Sodyum metaborat tetrahidrat	$NaBO_2 \cdot 4H_2O$	10555-76-7	≥ 99

Ötektik nokta deneyleri için sentetik olarak hazırlanmış borik asit, boraks ve sodyum metaborat çözeltileri kullanılmıştır. Başlangıç stok çözelti konsantrasyonları H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$ ve $NaBO_2$ için sırasıyla ağırlıkça % 3, % 1.5 ve %16 olacak şekilde seçilmiş ve hazırlanan çözeltilerin bileşimleri ICP-OES analizleri ile yine sırasıyla % 2.87, % 1.41 ve % 15.52 olarak ölçülmüştür. Bu başlangıç konsantrasyonlarının ötektik nokta bileşimlerinin bir miktar üstünde seçilmiş olmasının sebebi öncelikle borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat tetrahidratın kristallenmesi ve ardından buz kristallerinin oluşumunun gözlemlenmesini sağlamak içindir.

Ötektik nokta belirleme çalışmalarında kullanılan termosirkülatör rampa programlama, otomatik açılıp kapanma, pompa debisi, devir daim basıncı vb. özelliklerine sahiptir. Çözünürlük veya katı-sıvı faz dengesi belirleme çalışmalarında sistemin dengeye gelmesi için en az 24 saat beklenmiş olup takip edilen online sıcaklık ölçüm değerlerinin örneklemeler sırasındaki 1 saatlik ortalaması da çözünürlük sıcaklığı olarak alınmıştır. Ötektik nokta belirleme çalışmalarında ise minimum rampa soğutma süresi yaklaşık 6 saat olmuştur. Ötektik nokta belirleme çalışmalarında ısıtma ve soğutma çevrimlerine ait sıcaklık profilleri, borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat tetrahidrat için sırasıyla Şekil 2.2(a), Şekil 2.3(a) ve Şekil 2.4(a)'da verilmiştir.

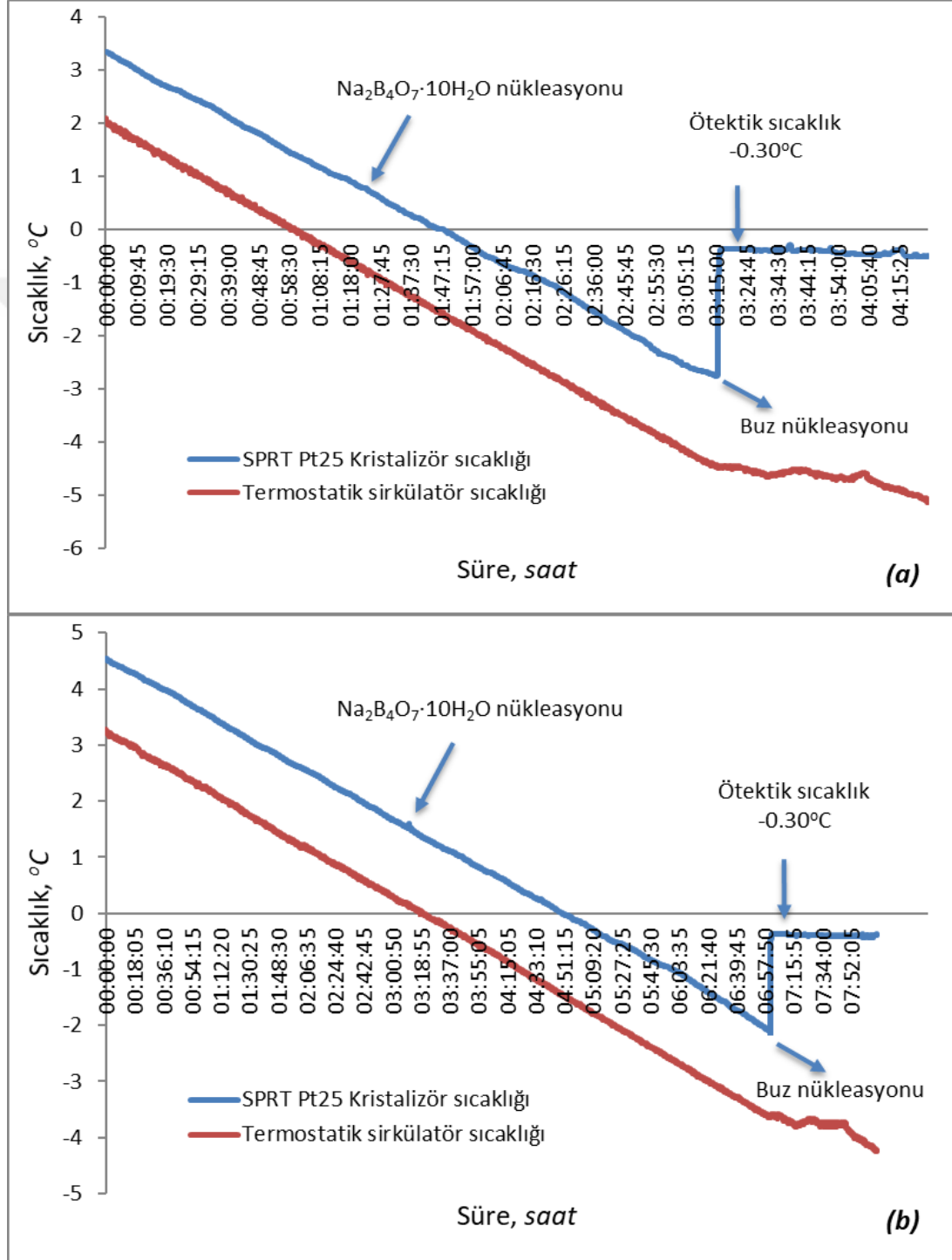
Sıcaklık profillerinde gözlemlenen ilk sıcaklık dalgalanmaları borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat tetrahidratın nükleasyonunu işaret etmektedir. İkinci keskin dalgalanmalar ise, buz nükleasyonunun başladığını göstermektedir. Ötektik nokta sıcaklığı olarak, göz ve mikroskopla yapılan tuz ve buz kristallerinin gözlenmesiyle birlikte yaklaşık 1 saat süren numune toplama işlemlerinden sonraki ölçülen, en az 30 dakikalık sıcaklık değerlerinin ortalama ölçümleri kullanılmıştır.

Buz kristalizasyonu sonrası kristalizördeki ana çözelti ötektik bileşime sahip olur ve ötektik bileşimin de ötektik sıcaklığın altına soğutulamayacağı bilinmektedir. Grafik olarak sunulan sıcaklık profillerinde de sabit şekilde izlenebilen sıcaklık değerinden bu anlaşılmaktadır. Buna rağmen aşırı soğuma veya aşırı soğutma etkisi olabileceği değerlendirilerek bu etkinin ortadan kaldırılması veya ölçümlerde bir etkisinin olmadığına teyit edilmesi için soğutma süreleri 2 katına çıkarılarak deneyler tekrar edilmiştir.

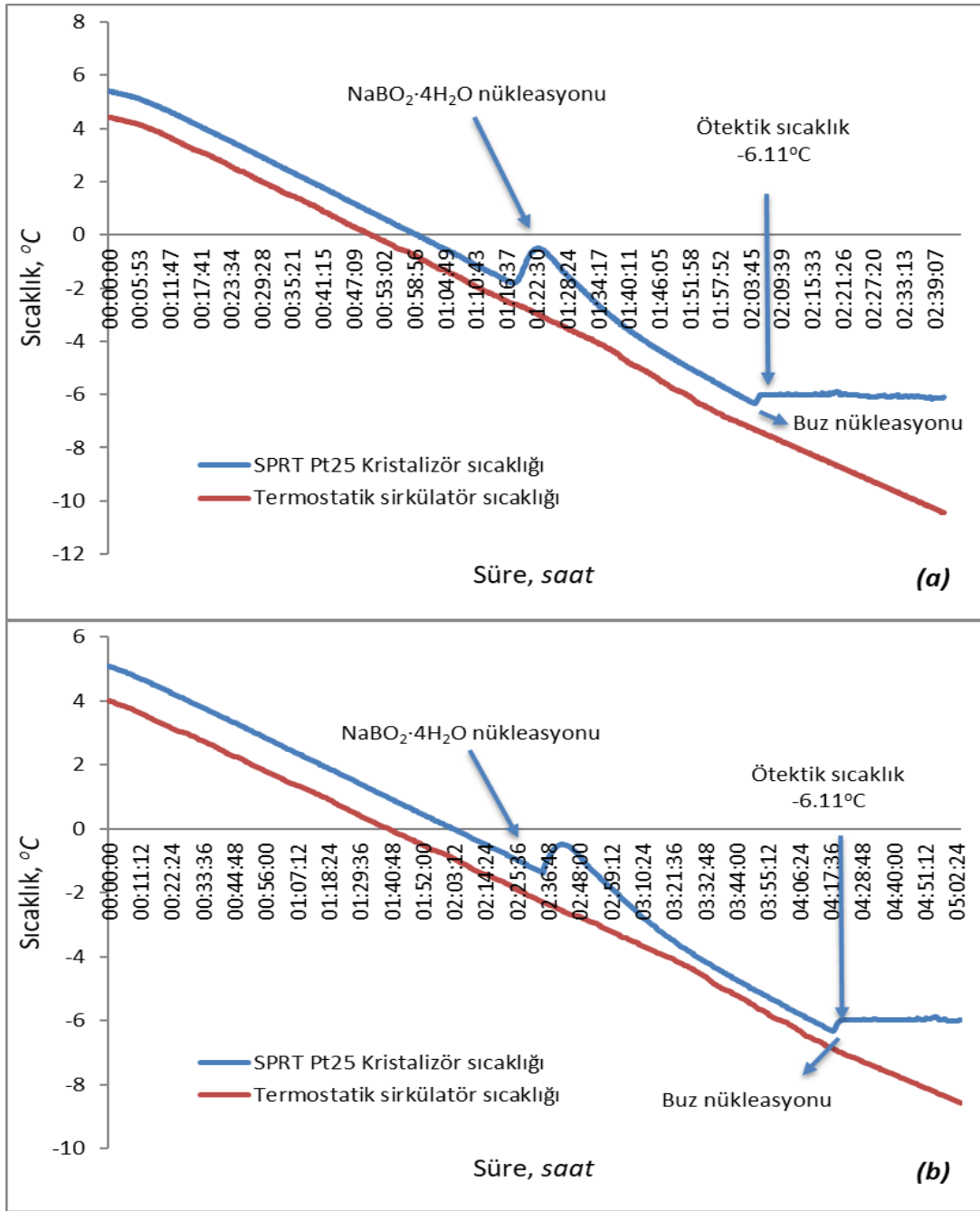


Şekil 2.2 : $H_3BO_3-H_2O$ sistemi ötektik nokta ölçümü sıcaklık profilleri (kristalizör ve sirkülatör), (a) kısa soğutma süresi, (b) uzun soğutma süresi.

Uzun süreli soğutma yapılan deneylere ait sıcaklık profilleri Şekil 2.2(b), Şekil 2.3(b) ve Şekil 2.4(b)'de sunulmakta olup, ötektik nokta ölçümleri üzerinde aşırı soğutma (supercooling effect) etkisinin olmadığı gösterilmiştir. Ölçülen ötektik nokta verilerinin literatür verileri ile yapılan karşılaştırmaları da (Çizelge 3.1, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3) bu sonucu ortaya koymaktadır.



Şekil 2.3 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ sistemi ötektik nokta ölçümü sıcaklık profili (kristalizör ve sirkülatör), (a) kısa soğutma süresi, (b) uzun soğutma süresi.



Şekil 2.4 : NaBO₂-H₂O sistemi ötektik nokta ölçümü sıcaklık profili (kristalizör ve sirkulatör), (a) kısa soğutma süresi, (b) uzun soğutma süresi.

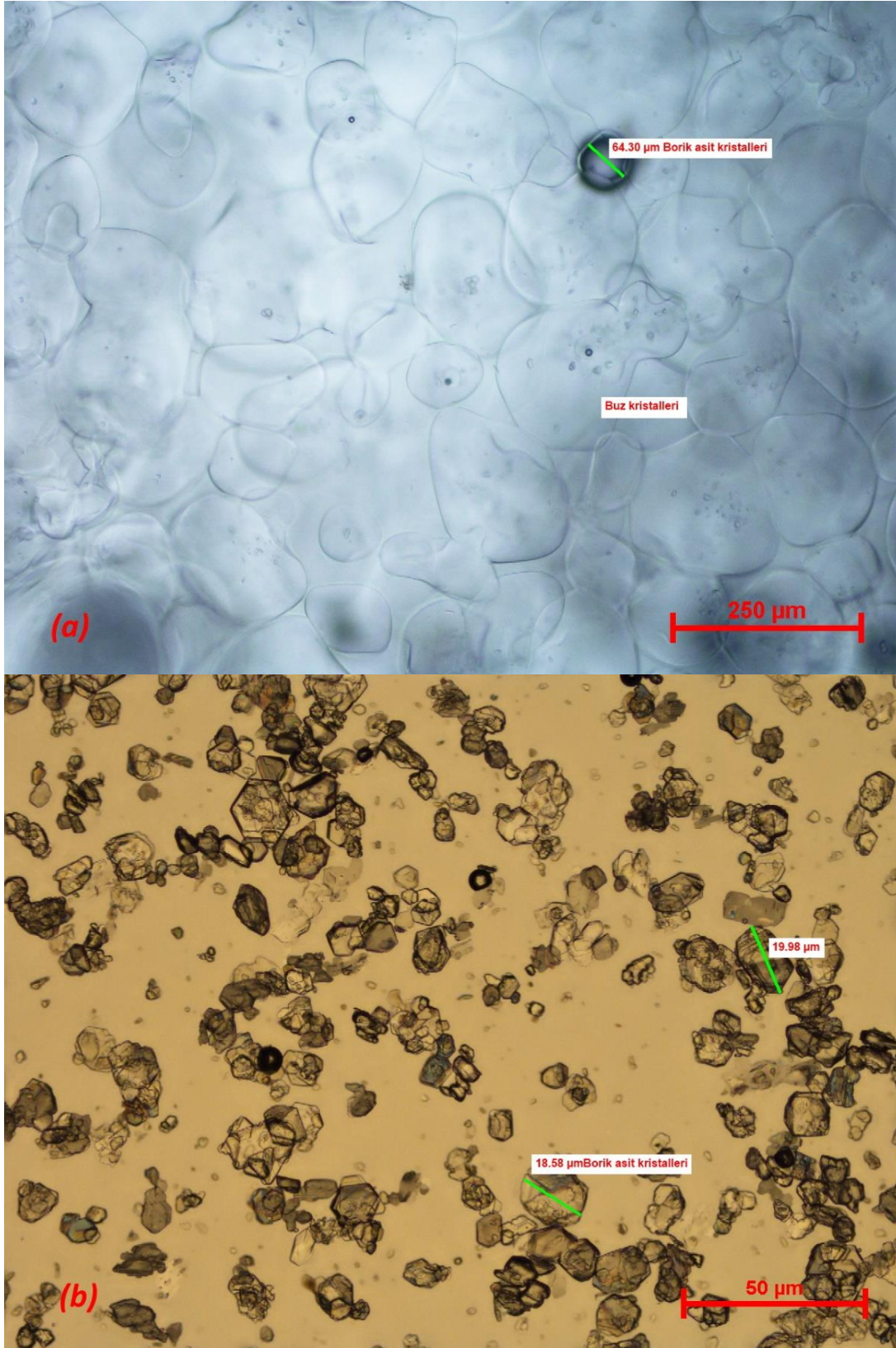
Dengeye gelmiş kristalizörlerden çözünürlük ve ötektik nokta belirleme çalışmaları için sıvı numuneler 5 mL Sartorius marka Minisart® PTFE 0.47 µm membran filtre kullanılarak 250 mBar vakum uygulanarak alınmıştır. Her iki kristalizörden numuneler alınarak analiz ve ölçümler sonrası belirlenen değerlerin ortalamaları alınmıştır. Ötektik bileşim belirleme çalışmaları sırasında tuz ve buz kristalleri gözle gözlemlendikten sonra optik mikroskop altında boyut ve şekil açısından incelenmiştir. Optik mikroskop ile analizler için numuneler alınmadan önce ötektik karışımda hem

buz hem de tuz kristallerinin varlığının gözlemlenmesiyle sistemin denge durumunda olduğu da doğrulanmıştır. Borik asit, boraks dekahidrat, sodyum metaborat tetrahidrat ve buz kristalleri için ötektik nokta örneklerinin optik mikroskop görüntüleri Şekil 2.5, Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de gösterilmektedir.

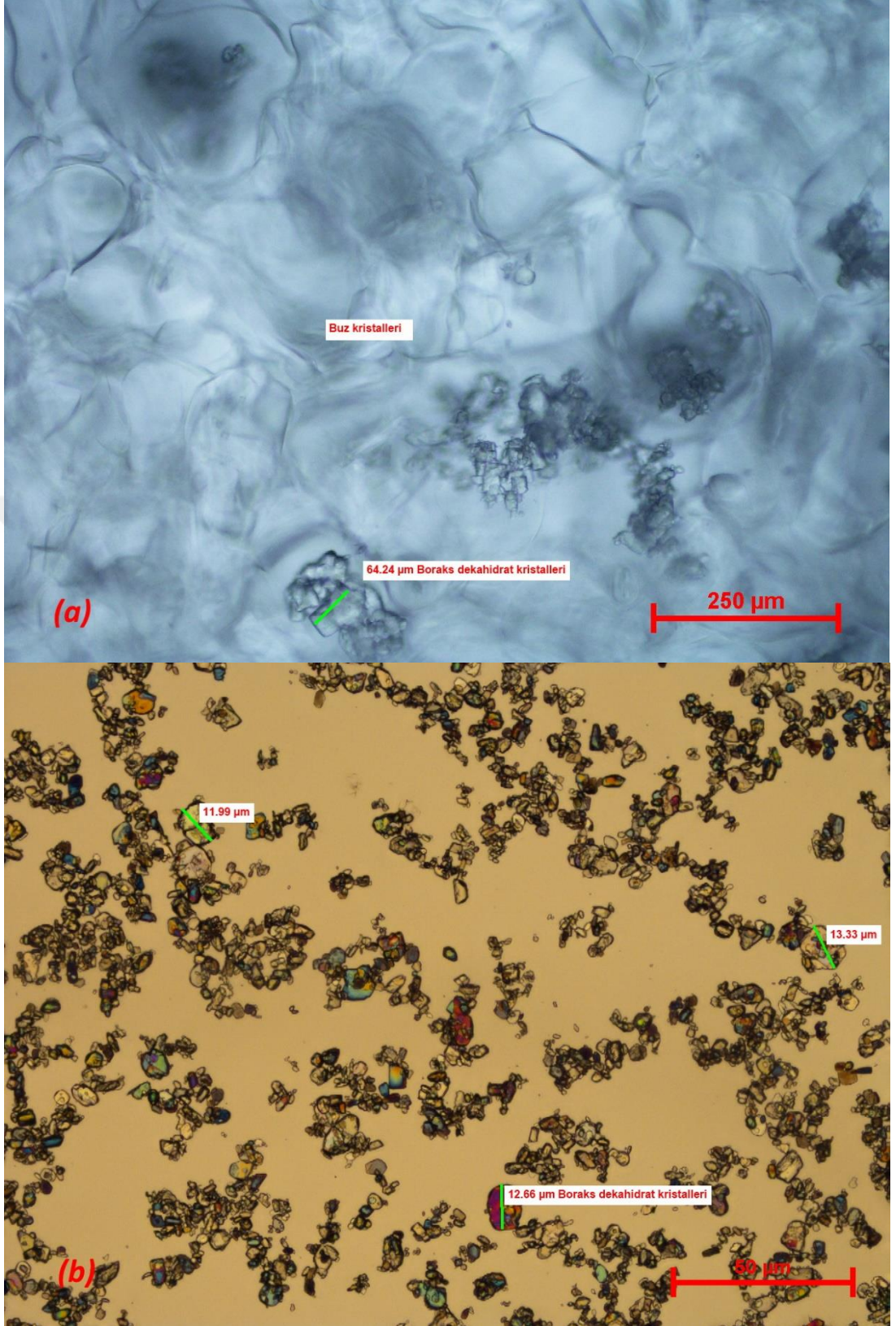
Nikon LV100POL optik mikroskop ve Nikon NIS-Elements Analysis D 4.50 görüntü analiz yazılımı ile gerçekleştirilen incelemelere göre borik asit kristallerinin küresel ve prizma şekillerde olduğu gözlemlenmiştir. Yine optik mikroskop ile yapılan incelemelerde boraks dekahidrat kristallerinin hegzagonal ve dikdörtgen (veya prizma) şekillerde olduğu, sodyum metaborat kristallerinin ise tetragonal prizma şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Buz kristallerinin ise borik asit-su, boraks-su ve sodyum metaborat-su sistemlerinde genellikle yuvarlak düz plakalar şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Görüntü analiz programı çoklu tane sayımını otomatik yapamadığından tane boyutu dağılımı analizleri için optik mikroskop ile yapılan gözlemler ışığında lazer ışık kırınımı ile tane boyutu dağılımı ölçümü yapabilen Malvern marka Mastersizer 3000 (toz ve süspansiyon) analitik cihazı kullanılmıştır. Tane boyutu dağılımı ölçüm çalışmalarının sonuçları deneysel çalışmalar Bölüm 3.2.3'te verilmiştir. Bu çalışma için gereken süspansiyon ve toz haldeki kristallerin elde edilmesi için pilot ölçekli kristalizörde ilave kristalizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Yoğunluk ölçümlerinde tam skalada $\pm 0.000005 \text{ g/cm}^3$ doğruluk ve 0.00001 g/cm^3 dijital çözünürlüğe sahip olan Anton Paar DMA 4500 (entegre DMA HP) model yoğunluk ölçer kullanılmıştır. Ötektik bileşim ve katı-sıvı faz dengesi veya çözünürlük belirleme çalışmaları için alınan sıvı ve katı numunelerin kimyasal bileşim analizleri ThermoScientific iCAP 7500 serisi ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

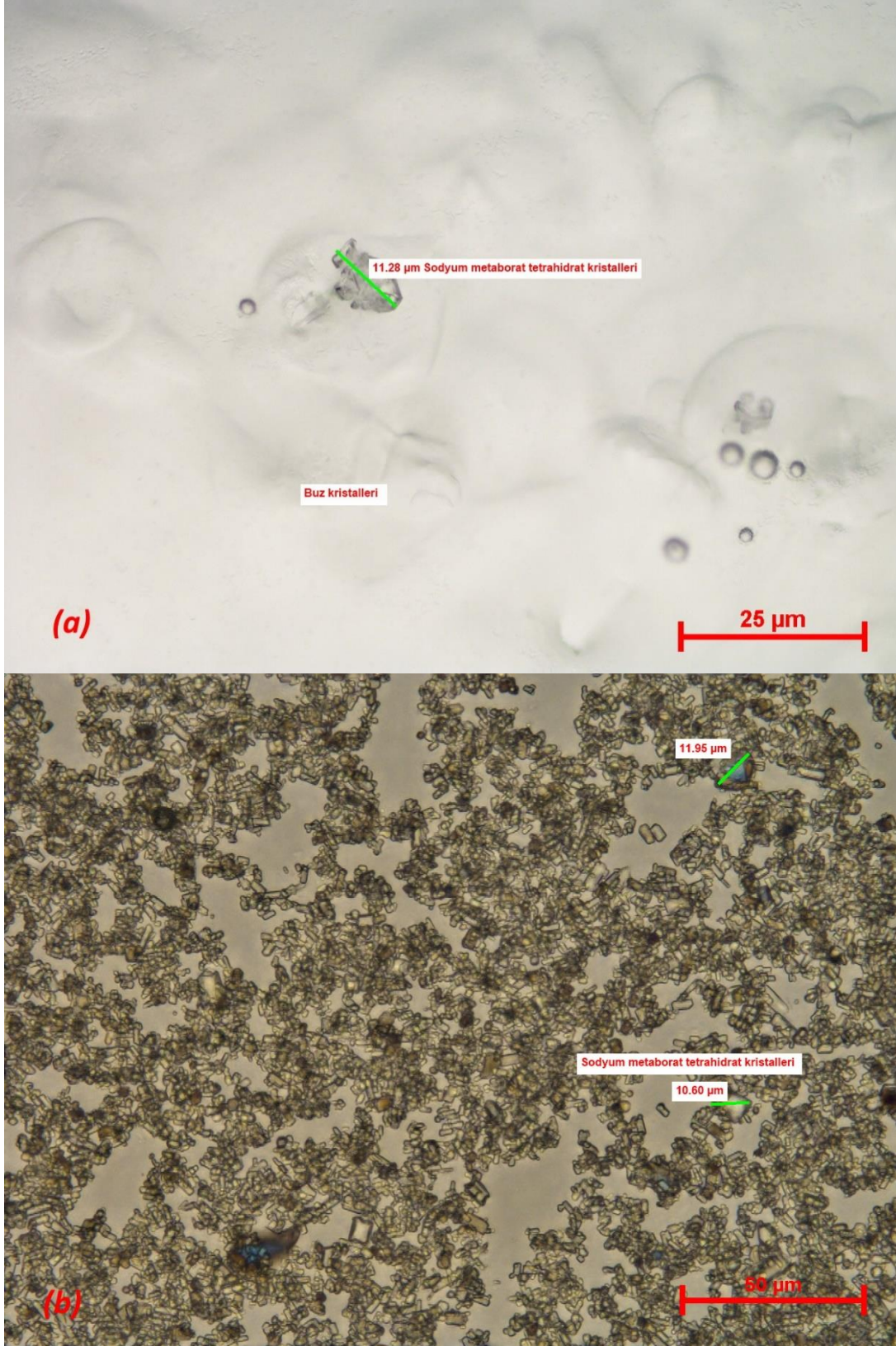
Çözünürlük eğrisi belirleme çalışmalarında her bir nokta örneklemeinden önce sistemin dengeye gelmesi için en az 24 saat beklenmiştir. Ötektik nokta ölçümlerinin doğru olduğundan emin olunması için ise soğutma hızlarının en az 2 katı olacak şekilde farklı hızlarda soğutma deneyleri gerçekleştirilerek ölçülen sıcaklık ve bileşim değerleri karşılaştırılmıştır. Aşırı soğutma (supercooling), meta stabil bölge genişliği (metastable zone width) vb. etkilerin ötektik nokta ölçümlerine etkilerini ortadan kaldırmak için oldukça yavaş soğutma hızlarında çalışmalar yürütülmüş, örnekleme, sıcaklık ölçüm değerleri ve soğutma hızları ile karşılaştırılarak her bir ikili sistem için bu faktörlerin deney sonuçlarını etkilemediği gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$ sistemine ait borik asit ve buz kristalleri
(a) küresel/prizma H_3BO_3 kristalleri, (b) plaka/yuvarlak buz kristalleri.



Şekil 2.6 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ sistemine ait boraks dekahidrat ve buz kristalleri
(a) hegzagonal $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (b) plaka/yuvarlak buz kristalleri.



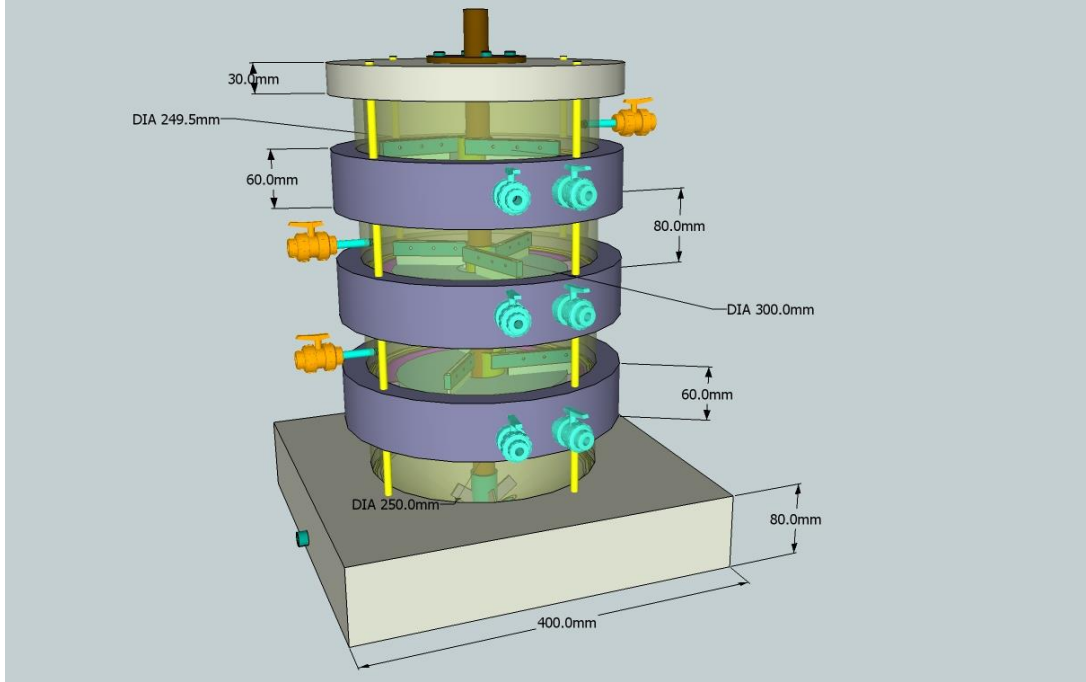
Şekil 2.7 : NaBO₂–H₂O sistemine ait sodyum metaborat tetrahidrat ve buz kristalleri
(a) tetragonal prizma NaBO₂·4H₂O, (b) plaka/yuvarlak buz kristalleri.

2.2 Ötektik Kristalizasyon Sistemi

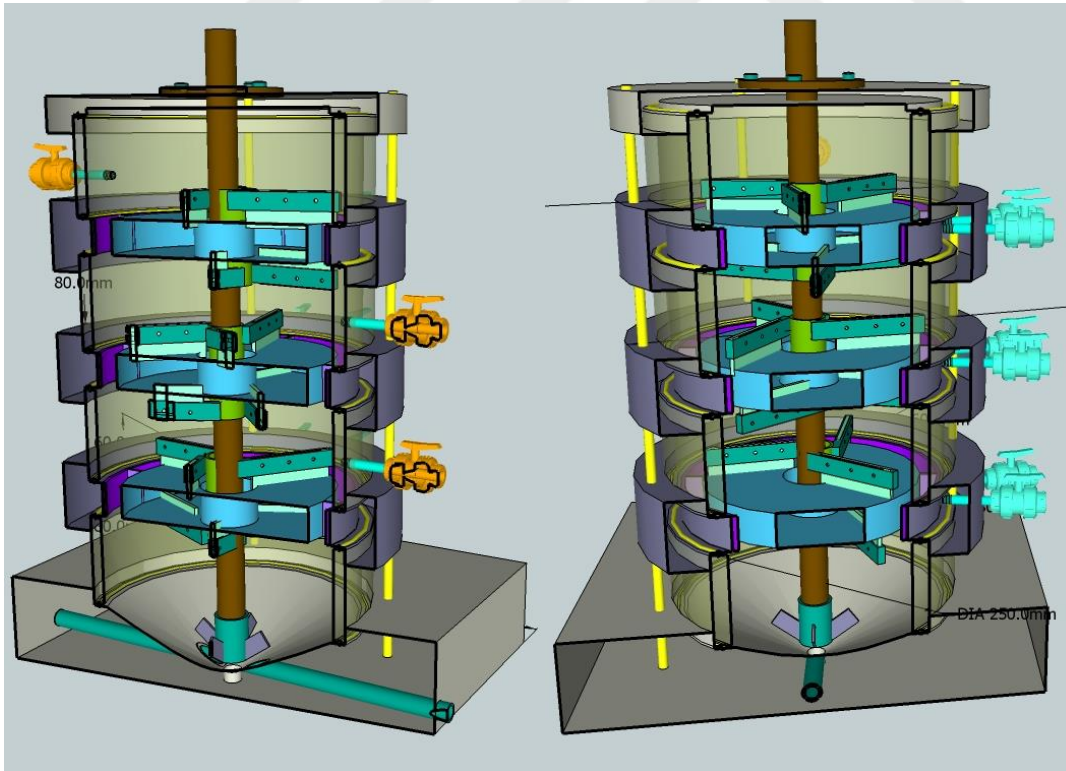
Ötektik nokta belirleme çalışmaları sonrası sentetik ve endüstriyel borlu atık sular ile ötektik kristalizasyon çalışmalarının yürütülebilmesi için literatürde değişik versiyonları bulunan yatay sıyırma disk tipi eşanjörler kullanılan bir kristalizör seçilerek imalatı yapılmıştır. Literatürde daha efektif, örneğin ceketli tip, ötektik kristalizör tasarımları olmasına rağmen neredeyse en eski versiyonun seçilme sebebi tez çalışmalarının 2007 yılında başlaması ve deneysel çalışmaların büyük çoğunluğunun da o yıllar içinde yapılmış olmasıdır. Seçilen kristalizör tipinin 2 eşanjörlü ve üç bölmeli olan versiyonu patentli olup bu çalışmada imalatı yapılarak kullanılan ile sadece eşanjör geometrisi ve sıyırıcı şekli bakımından farklılık göstermektedir [49-51]. Geliştirilen 4 eşanjörlü yeni versiyonu da patentli olan kristalizörün iç aksamı ve eşanjör sıyırma sisteminin tamamen değiştiği ve daha efektif bir kristalizör haline geldiği literatür araştırmalarından anlaşılmaktadır [52,53]. Teknik çizimleri ve malzeme seçimleri yapılarak imalatı yapılan pilot veya yarı pilot ölçekteki bu ötektik kristalizörün imalatı gerçekleştirilmiştir. Kristalizör alttan çıkışlı olması nedeniyle bir stant üzerine yerleştirilmiş ve alt çıkış vanasına erişim sağlanmıştır. Pilot veya yarı pilot/laboratuvar ölçekteki kristalizörde ($D = 250$ mm çap, $V = 15$ litre hacim) 3 adet içinde yönlendirme plakaları da bulunan disk tipi eşanjör/ısı değiştirici ($A = 730$ cm² ısı değiştirici yüzey alanı) bulunmaktadır. Eşit aralıklarla yerleştirilen eşanjörlerin ortasında karıştırıcı mil için ve kristal ile buzun aşağı ve yukarı yönlü hareketlerini sağlamak amacıyla birer boşluk yer almaktadır. Eşanjörlerin en dış kısmında da oluşan tuz ve buz kristallerinin yoğunluklarına göre aşağıya veya yukarıya doğru ayrılımları için boşluklar yer almaktadır.

Çalışma kapsamında ilk yapılan konfigürasyon sonrası laboratuvar, pilot ve endüstriyel tecrübeler ışığında, imalat kolaylığı ve kolay sökölüp takılabilmesi yani kolay modifiye edilebilir olması için, kristalizör konfigürasyonunda iyileştirme amaçlı birçok değişikliğe gidilmiştir. Kristalizör imalatı için malzeme seçimi ve tedarik olanakları araştırıldıktan sonra uygun malzemelerin tedariki gerçekleştirilmiş, imalat çalışmalarına başlanmıştır. Kristalizör için imalat ve montaj kolaylığı açısından efektif minimum dış çap olarak 250 mm belirlenmiştir. Kristalizör yüksekliği ise 3 parçalı bir disk tipi ısı değiştiricinin yerleştirilebildiği, motor ve redüktör montajı ile minimum 1200 mm olmuştur. Kristalizöre ait nihai teknik çizimin üç boyutlu görünümü Şekil

2.8’de, iç ve dış aksamlarına ait üç boyutlu kesit görünüşleri ise Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.8 : İmalatı yapılan ötektik kristalizöre ait teknik çizim [49-54].



Şekil 2.9 : İmalatı yapılan ötektik kristalizörün kesit görünüşleri [49-54].

Karıştırıcı miline mekanik bir kavrama ile 120/180 Nm tork değerine ve ayarlı 60/90 devir/dak maksimum hıza sahip mono blok helisel dişli redüktör ile 0.50/0.75 kW elektrik motoru bağlanmıştır. Karıştırma veya sıyırma hızı 3 fazlı elektrik motoruna bağlı bir sürücü ile ayarlanmıştır.

Alt çıkış vanası ve kristalizörün üstüne yerleştirildiği sehpa ise yaklaşık 800 mm yüksekliğe ayarlanmıştır. Yapı malzemeleri için genel itibariyle SS316L paslanmaz çelik, plastik malzemeler PE, kristalizasyon prosesinin gözle kolay takip edilebilmesi adına cidarlar şeffaf pleksiglas ve conta malzemesi olarak viton/silikon kullanılması öngörülmüştür.

2.2.1 Kristalizör yapı malzemesi seçimi

Kristalizör imalatlarında kullanılan malzemeler, öncelikle korozyonun önlenmesi amaçlı sonrasında ise imalat ve mukavemet açısından yapılan değerlendirmelere göre seçilmiştir. Buna göre kristalizör imalatında dış cidar malzemesi olarak operasyonun gözle takip edilebilmesi için Şekil 2.10'da verilen şeffaf 10 mm et kalınlığında pleksiglas akrilik silindir kullanılmıştır. 10 mm et kalınlığı bulunan pleksiglas alt ve üst parçalarında 2 mm derinlikte o-ring yerleri açılarak sızdırmazlık sağlanması amaçlanmıştır. Bu o-ring çapına uygun 5 ve 6 mm et kalınlığında viton ve silikon o-ringler yaptırılmıştır.

Pleksiglas cidarların oturacağı ve paslanmaz çelik eşanjörü tutacak olan orta bölme aksamı ise, alt ve üst kapak dâhil, Şekil 2.10'da verilen değişik çap ve ebatlardaki PE bloklardan yaptırılmıştır. Kristalizörün ısı değiştirici bloğunu tutacak olan bu aksamlar 300 mm çapındadır. Proses ve soğutma/ısıtma hatları esnek silikon hortumlardan yapılmış ve ısı kaybının önlenmesi adına kapalı hücre çapraz bağlı PE izolasyon malzemeleri ile izole edilmiştir.

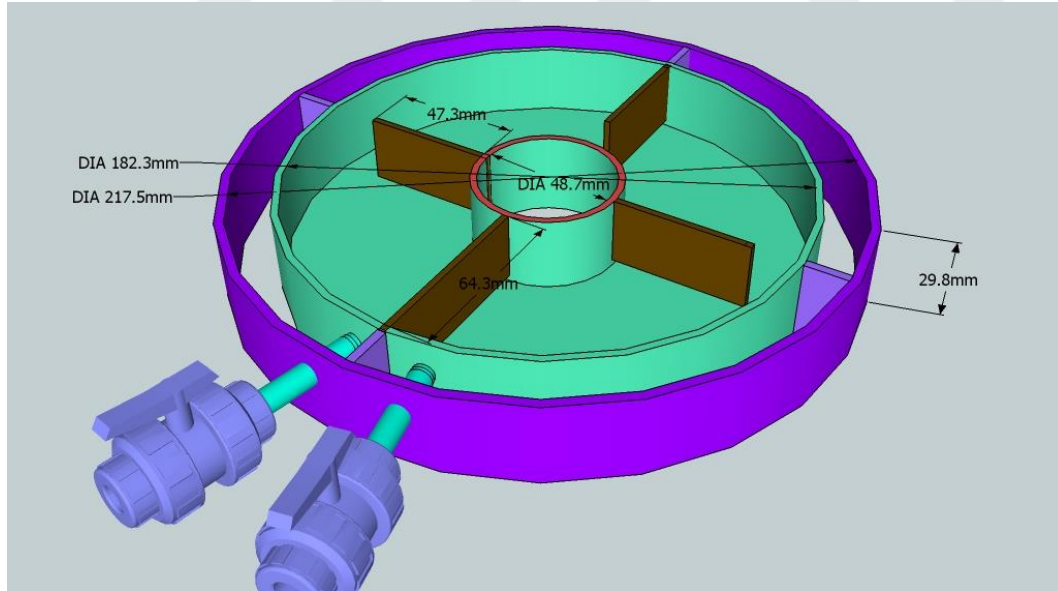
Karıştırıcı veya sıyırıcı parçaların uçları takılıp çıkarılabilir şekilde tasarlanmıştır. Sıyırıcıların uç malzemeleri eşanjör yüzeylerinde oluşan buz kütlelerini kazıyabilecek mukavemette ancak eşanjör yüzeyini çizmeyecek sertlikte olması gerekmektedir. Bu nedenle ön çalışmalar esnasında PTFE, pleksiglas, polikarbonat ve polipropilen (PP) gibi farklı malzemeler denenmiş ve pleksiglas malzemeyle karar kılınmıştır.



Şekil 2.10 : Değişik çap ve ebatlarda PE ve pleksiglas bloklar.

2.2.2 Kristalizör için disk tipi eşanjör tasarımı

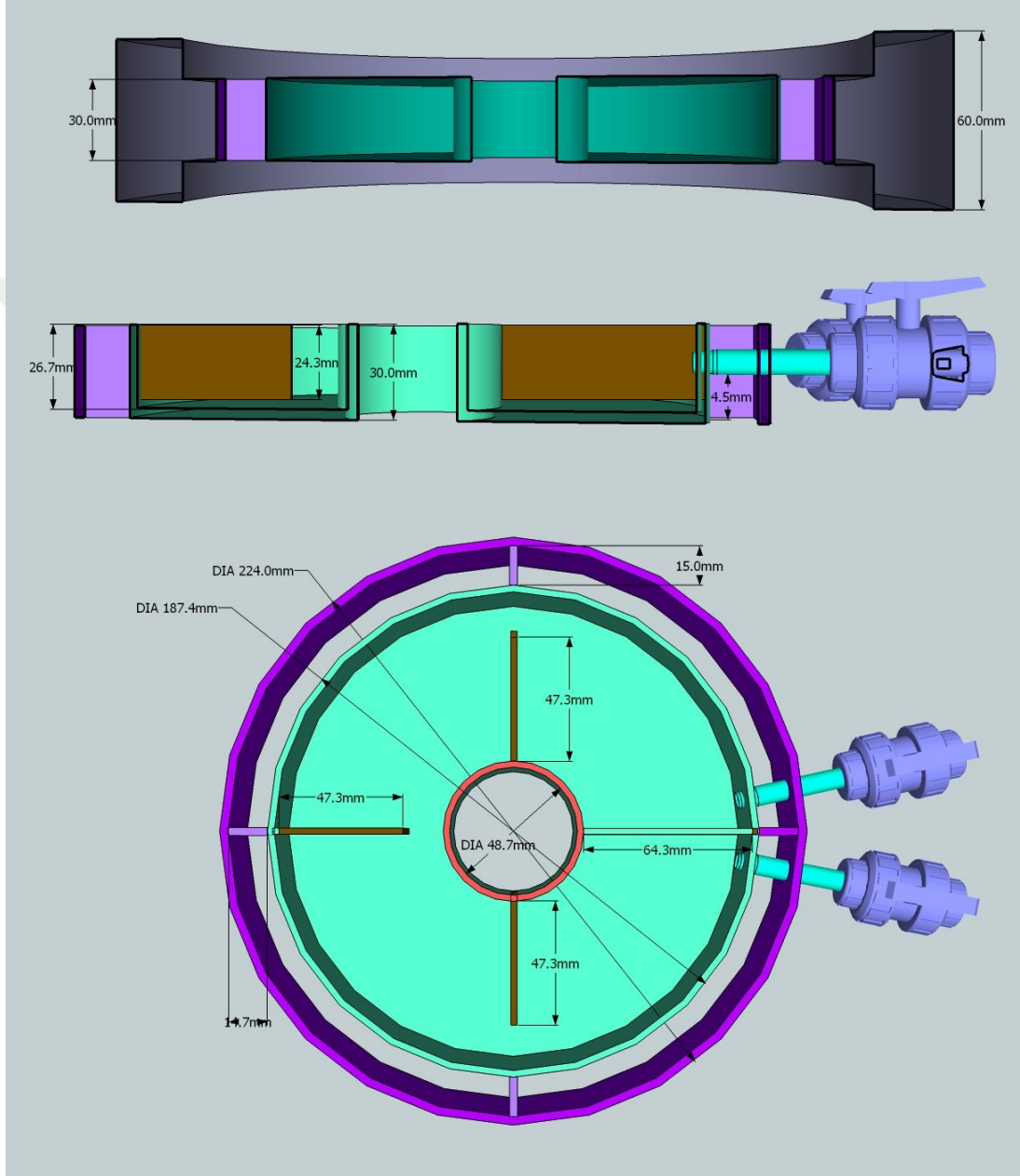
Tasarımı yapılan disk soğutucu eşanjöre ait teknik çizim Şekil 2.11’de verilmektedir. Ortasında karıştırıcı milin yerleştirileceği, sıyrılan tuz ve buzun aşağı-yukarı hareketini sağlayacak yaklaşık 50 mm çaplı bir boşluk yer almaktadır. Aynı şekilde en dış uç kısımda da yaklaşık 30 mm genişliğinde ızgara şeklinde boşluklar yer almaktadır. Her bir disk tipi eşanjör yaklaşık 730 cm² yüzey alanına sahiptir.



Şekil 2.11 : Isı değiştiricinin iç tasarımı ve bağlantıları.

Soğutucu eşanjörün yerleştirildiği orta bölmelerdeki tutucu PE bloklardan bir tanesinin yan kesitleri ile eşanjörün üstten görünümü Şekil 2.12’de verilmiştir. Görüldüğü üzere ısı değiştirici içerisine eksene dik olacak şekilde yönlendirme plakaları yerleştirilerek soğutucu akışkanın eşanjörü mümkün olan en uzun yolu izleyerek terk etmesi

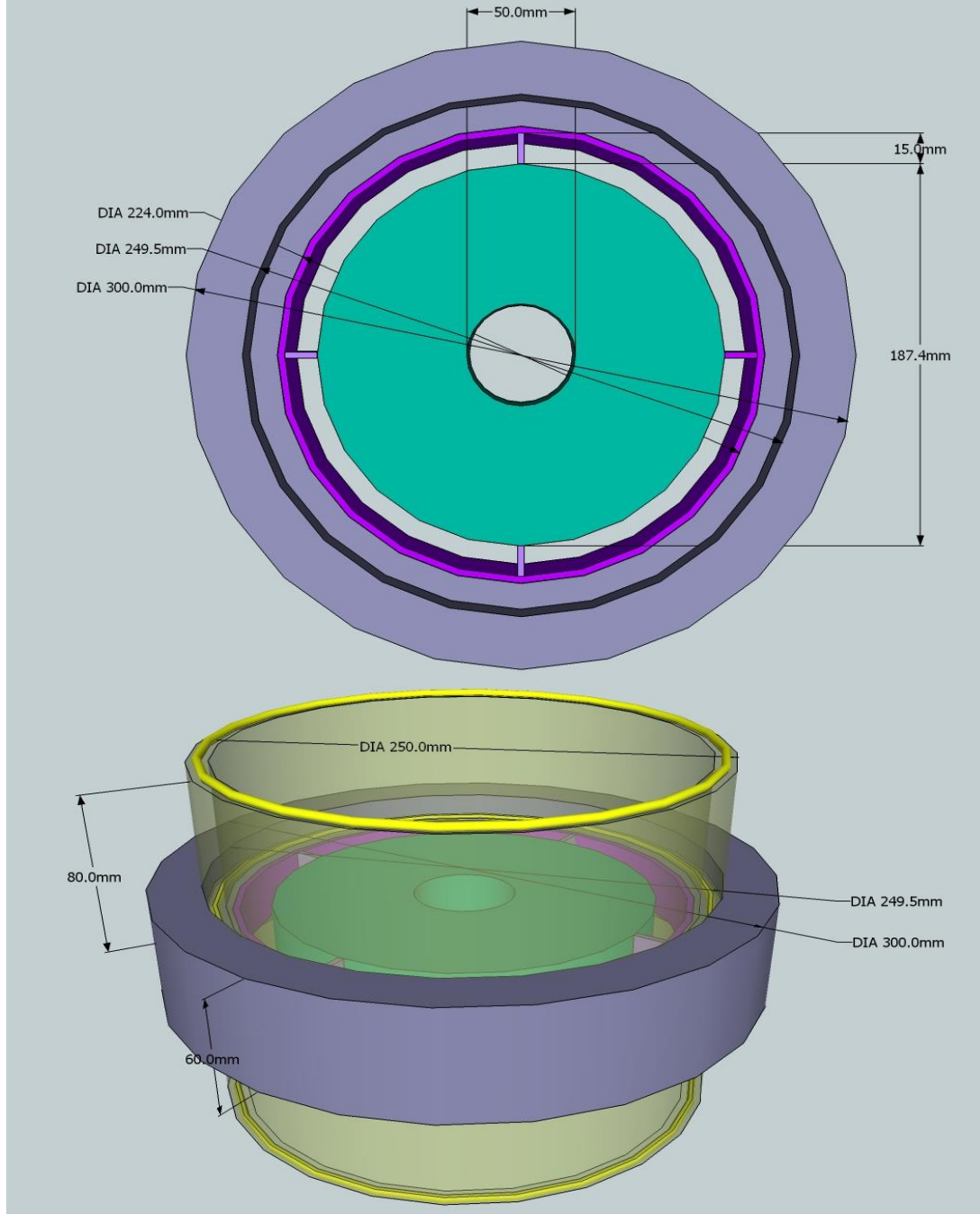
sağlanmaya çalışılmıştır. Eşanjör giriş ve çıkışları birbirine yakın olacak şekilde eşanjör içinde tam olarak plaka ile ayrılmıştır. 3 blok ve 4 bölmeden oluşan kristalizör üzerindeki o-ringler, pleksiglas cidarlar ve kapak yerleştirildikten sonra eksene dik yine paslanmaz çelik saplamaların 4 noktadan somunlarının sıkılması sonrası sızdırmazlık testleri yapılmıştır.



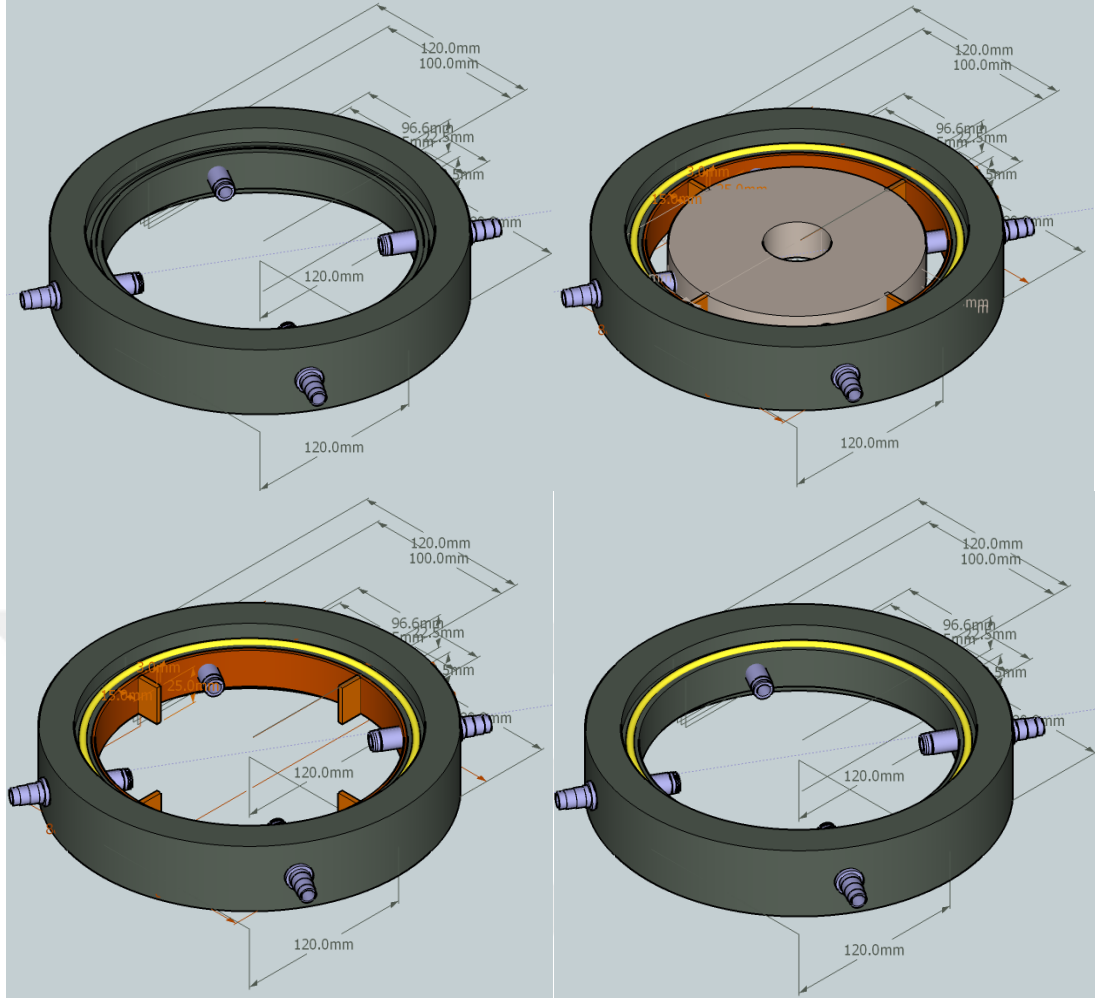
Şekil 2.12 : Isı değişiricinin iç tasarım detayları ve bağlantılar.

Şekil 2.13'te ısı değişiricilerin sabitlendiği orta bölümlerden bir tanesine ait teknik çizim yer almaktadır. 250 mm dış çaplı pleksiglas malzeme PE bloğa silikon o-ringler ile sızdırmaz şekilde tutturulmaktadır. Modifiye edilebilir kristalizörde pleksiglas

cidar boyları ile kristalizör hacmi belirlenebilmektedir. 30 mm yüksekliğindeki ısı değiştirici PE bloğa o-ring ve contalı iki geçiş ile sabitlenmektedir. Kristalizörün eşanjör bloğuna ait diğer parçaların ölçü ve teknik çizimleri Şekil 2.14’te verilmiştir.



Şekil 2.13 : Kristalizöre ait orta bölme birleştirme teknik çizimi.

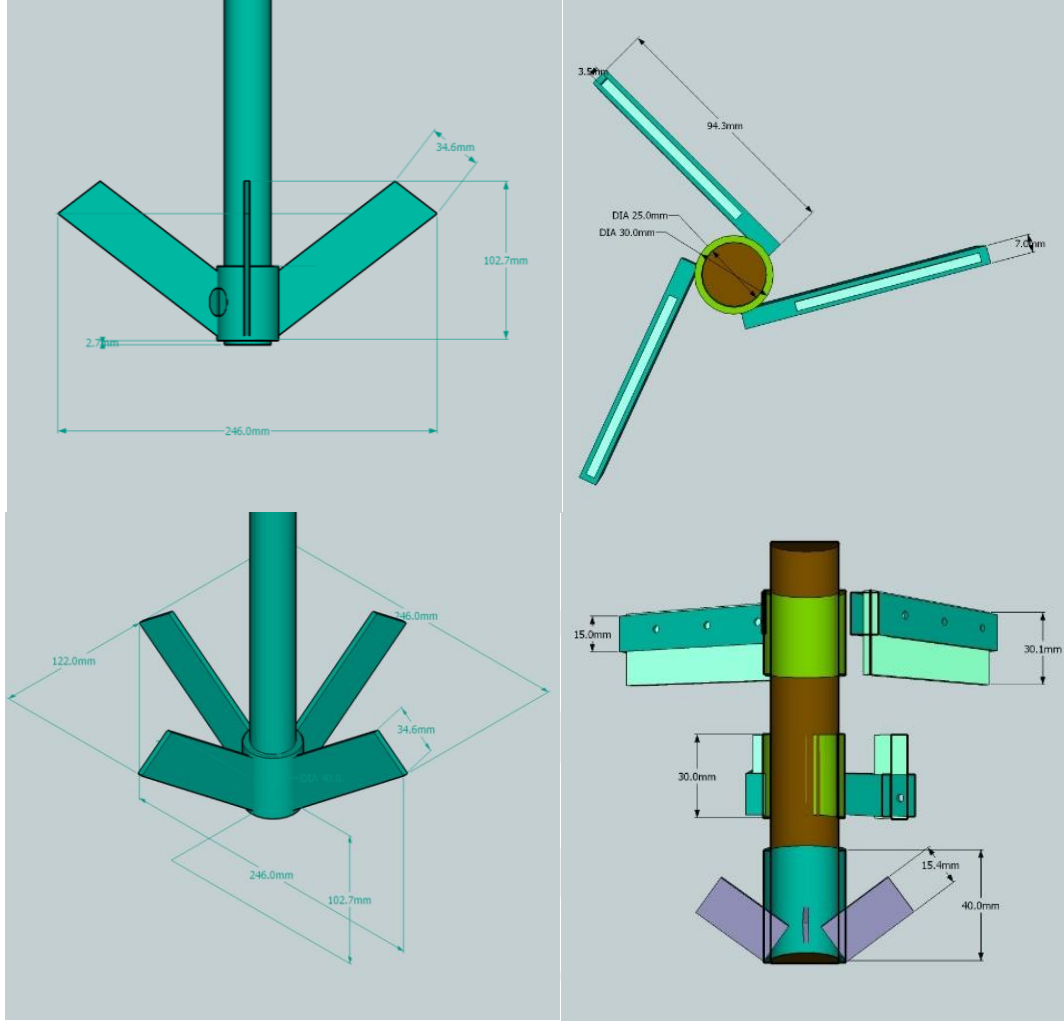


Şekil 2.14 : Kristalizör ısı değıştirici bloğu tutucu aksam teknik çizimi.

2.2.3 Kristalizör karıştıracı ve sıyırıcıları

Literatürde soğutma diskli kolon kristalizör olarak bilinen ötektik kristalizörlerde kullanıldığđ gibi [14,20,54] benzer sıyırıcılar bu çalışmada da ilk yapılan imalat sonrası denemelerde kullanılan sıyırıcı/karıştıracılarla aynı olup bunlara ait teknik çizim ve ölçüler Şekil 2.15’de verilmiştir. Bu tasarımda 3 kanatlı olan sıyırıcılar 25 mm çaplı bir mile kama ile sabitlenmekte ve sıyırma kanatları 120° açđ ile yönlendirilmiş durumdadır. Kanatların yönlendirilmesindeki amaç, hareket halinde kristalleri ortaya doğru toplamak veya dış eksene doğru itmektir.

Bu konfigürasyona göre imal edilen sıyırıcıların kullanıldığđ kristalizasyon deneylerinde, özellikle ötektik bileşimden daha düşük konsantrasyonlu ana çözelti şarjđ ile yapılan kristalizasyon çalışmalarında, eşanjör yüzeylerinde oluşan buz film tabakasının yeterince hızlı ve etkin bir şekilde kazınarak uzaklaştırılamamasđ nedeniyle kristalizör sürekli çalışır hale getirilememiştir.



Şekil 2.15 : İlk tasarıma ait sıyrıcı ve karıştırıcı teknik çizimleri.

Eşanjör yüzeyinde buz filmi tabakaları oluşarak sıyrıcıları devre dışı bırakır hale gelmiştir. Bunun ilk nedeni etkin karıştırma çapına göre maksimum karıştırma devir sayısının (30–35 devir/dak) çalışma güvenliği ve sistemdeki plastik parçalar açısından artırılmamasıdır. Diğer nedeni ise 3 kanatlı sıyrıcıların her 3 disk tipi eşanjörün hem alt hem de üst kısımlarını sıyrıyor olması (18 adet sıyrıcı) nedeniyle seçilen redüktör–motor sisteminin tork değerinin (30–35 devir/dak yaklaşık 40 N·m, sıyrıcı başına 2.4 N·m) yeterli gelmemesi olarak belirlenmiştir.

Yeterli sıyırma etkinliği ve hızının sağlanabilmesi için 3 kanatlı sıyrıcılar yerine Şekil 2.16 ve Şekil 2.17’de görüldüğü üzere 2 kanatlı ve eksene dik olarak yapılan sıyrıcı tipine geçilmiştir. Böylece 18 olan sıyrıcı sayısı 12 adete düşmüştür. Bununla birlikte yeni konfigürasyona göre mevcut motor, kavrama ve mil de tamamen değiştirilmiştir. Mil çapı 25 mm’den 22 mm’ye düşürülmüş, maksimum 120 N·m olan tork değeri 180

N·m'ye, monoblok helisel dişli redüktör maksimum devir sayısı 60'dan 90'a, 0.50 kW olan motor gücü de 0.75 kW'a çıkarılmıştır.

Sistemde kullanılan motor-redüktör kombinasyonlarının çalıştırılması ve kontrolü için ABB marka ACS150 serisi dijital bir invertör kullanılmıştır. Dijital invertörün ayarlanan güç giriş ve çıkış frekans değerlerine göre ölçtüğü ve sürdüğü tork değerleri ile devir sayıları Çizelge 2.2'de verilmiştir. Buna göre 3 kanatlı sıyrıcılar (toplam 18 adet) ve 0.50 kW (60 devir/dak ve 120N·m maksimum tork) motor-redüktör kombinasyonu ile yapılan çalışmalarda tam güçte ve 60 devir/dak gibi karıştırma hızlarında etkin sıyırma işlemi yapılabilmiş ancak yüksek devirlerde vibrasyon ve taşıyıcı şasedeki sarsıntının çok fazla olmasından sızdırmazlık ve kristalizörün devrilme riski gibi sorunlarla karşılaşmıştır. Bu nedenlerle sıyırma torkunun yükseltilmesi için sistemde 2 kanatlı sıyrıcı ve 0.75 kW (90 devir/dak ve 180N·m maksimum tork, sıyrıcı başına 6 N·m) motor-redüktör kombinasyonu ile yapılan çalışmalar ile kristalizörün plastik parçalardan oluşması ve yine vibrasyon kaynaklı sızdırmazlık sorunları nedeniyle maksimum 35 devir/dak gibi değerlerde çalışma imkânı bulunabilmiştir.

Çizelge 2.2 : Sıyrıcı tork–devir ölçüm verileri

3 Fazlı Dijital İnvertör	120 N·m / 60 rpm / 0.50 kW ^a			180 N·m / 90 rpm / 0.75kW ^b		
frekans, Hz	devir/dak	tork, N·m	tek sıyrıcı, N·m	devir/dak	tork, N·m	tek sıyrıcı, N·m
10	12	60	3.0	18	90	6.8
20	24	48	2.7	36 ^d	72 ^d	6.0
30	36	43	2.4	54	65	5.4
40	48	38	2.1	72	58	4.8
50	60 ^c	34 ^c	1.9	90	50	4.2

^a 3 kanatlı yönlendirilmiş sıyrıcı ile toplam 18 adet kanat.

^b 2 kanatlı düz sıyrıcı ile toplam 12 kanat.

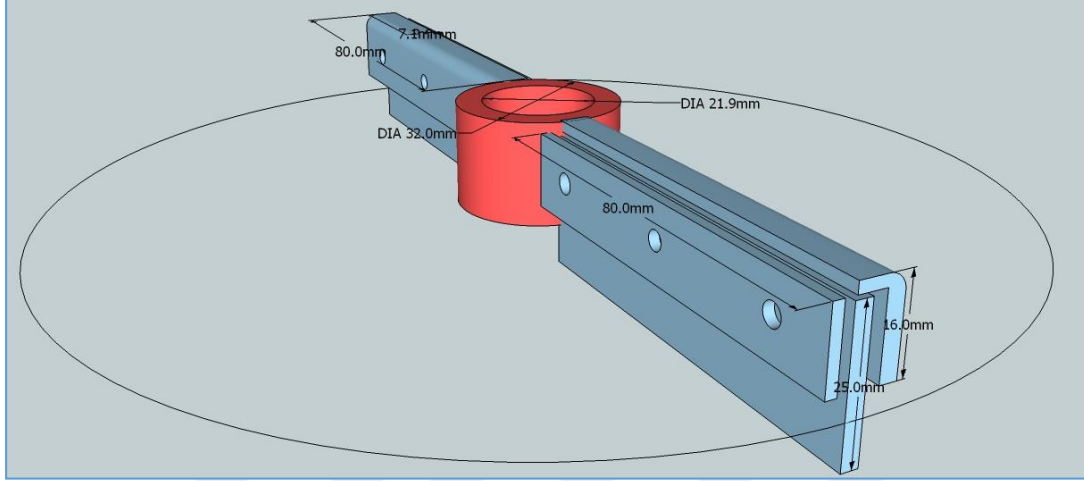
^c 3 kanatlı eğik sıyrıcılar ile etkin sıyırma yapılabilen tork ve devir sayısı.

^d 2 kanatlı düz sıyrıcılar ile etkin sıyırma yapılabilen tork ve devir sayısı.

Artırılan sıyrıcı tork değerleri ile kristalizör ancak sürekli çalışır hale getirilebilmiştir.

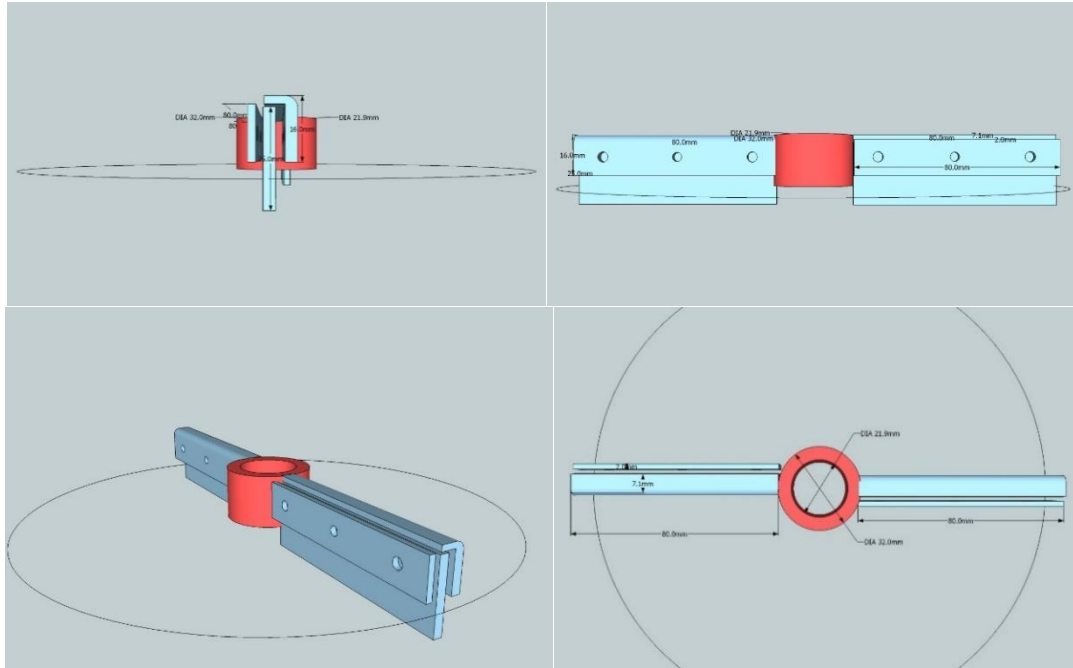
Bir önceki konfigürasyonda eşanjör yüzeyleri yeterli tork olmadığından buz kaplanarak kitlenmekteydi. Literatürde de 10 L hacimli tek eşanjörlü (tez çalışmasında: 3 eşanjörlü) bir ötektik kristalizörde (tez çalışmasında: eşanjör iç tasarımı, sıyrıcı sayı ve tipi farklı) benzer bir çalışma yapılmış olup, sıyrıcı tork ve devir değerlerinin artırılması ile eşanjör yüzeylerinden daha fazla buz sıyrılabildiği ve dolayısıyla ısı aktarım veriminin de arttığı sonucu paylaşılmaktadır [14,24].

2 kanatlı sıyrıcıların uçlarında yine önceki 3 kanatlı tasarımda olduğu gibi pleksiglas malzeme kullanılmıştır. Pleksiglas yanında polikarbonat 5 mm et kalınlığı olan sıyrıcılar, kristalizör içindeki buz ve tuz hareketinin ışıktaki daha net görülmesine ve oldukça iyi ayırma performansı elde edilmesine olarak sağlamıştır.



Şekil 2.16 : Yeni tip karıştırıcı ve sıyrıcıya ait teknik çizim.

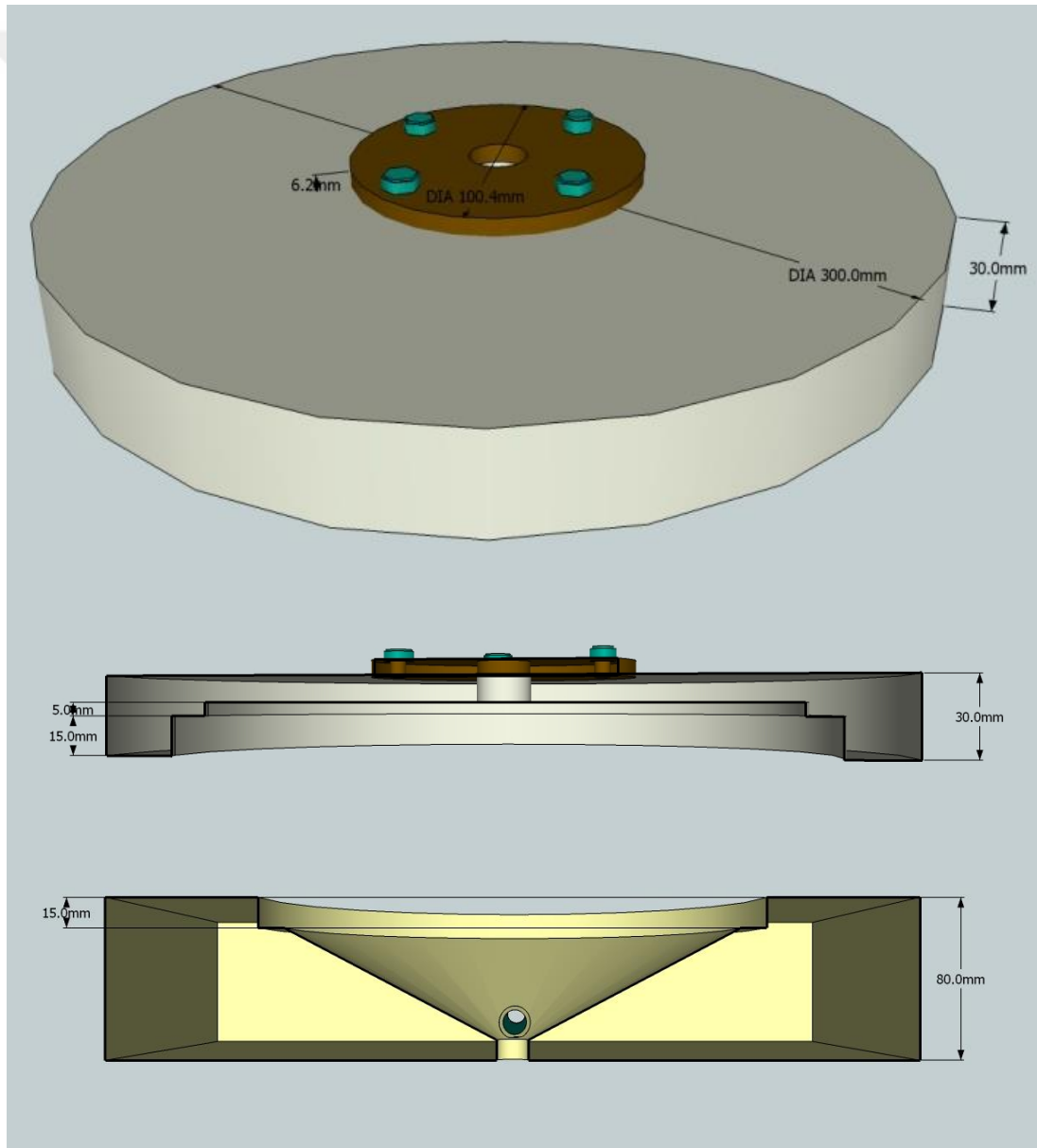
Revize sıyrıcı, karıştırıcı ve motor-redüktör sisteminin kullanıldığı kristalizör kullanılarak ötektik bileşimde borik asit ve boraks için sürekli kristalizasyon denemesi çalışmaları yapılmıştır. Isı değiştirici yüzeylerinin etkin bir şekilde düşük devirlerde dahi sıyrılabilmesiyle kristalizör içinde sıcaklık ötektik noktaya getirilebilmiş hem borik asit ve boraks hem de buz kristalleri kristalizörden etkin bir şekilde alınabilmektedir.



Şekil 2.17 : Yeni tip karıştırıcı ve sıyrıcıların ölçüleri.

2.2.4 Kristalizör kapak ve alt konik kısım

İlk tasarlanan ve çalıştırılan kristalizörün kapak kısmında herhangi bir giriş-çıkış yer almamış ve yandan çıkış alınması planlanmıştır. Ancak kristalizasyon deneyleri sırasında bu uygulamanın pratik ve etkin olmadığına karar verilerek sıyrıcı revizyonları sırasında üst kapak modifiye edilerek üstten buz kristali alınabilmesi için bir kapak açılmıştır. Kristalizöre ait konik alt kısım ve üst ayırma kapağına ait teknik çizimler ve kesitler Şekil 2.18’de verilmiştir. Üst kısımda karıştırıcı mil kavramasının sabitleneceği paslanmaz plaka da yer almaktadır. Taban konik ayırma kısmında sirkülasyon ve kristal numunesi almak için 3/4” boyutlu tam geçişli 1 adet küresel vanalı çıkış bulunmaktadır.



Şekil 2.18 : Kristalizör kapağı ve alt kristal toplama bölümüne ait teknik çizimler.

2.2.5 Ötektik kristalizör ve yapılan iyileştirmeler

Tez çalışması kapsamında prototip olarak imalatı yapılan ve deneme üretimleri gerçekleştirilen ötektik kristalizöre ait resim Şekil 2.19’da verilmiştir. Resimdeki soğutma borulamalarından da anlaşıldığı üzere 3 adet disk tipi eşanjör entegre edilmiş kristalizör 4 bölmeden oluşmaktadır. Kristalizörün en alt ve en üst bölme sıcaklıkları online olarak izlenebilmektedir. Her bir bölmeden borlu atık su şarjı yapılması veya en alt bölmeden alınan çözeltinin her bir bölmeye sirkülasyon ile geri beslenmesi olanağı da bulunmaktadır. Kristalizör içindeki fiziksel olaylar led aydınlatma yardımıyla sürekli olarak izlenebilmiştir. Pleksiglas cidarlar gözlem gereksinimi olmadığı zamanlarda ısı kaybını önlemek amaçlı kapalı hücre çapraz bağlı PE izolasyon malzemesi ile kapatılmıştır.



Şekil 2.19 : Ötektik kristalizasyon deneylerinin gerçekleştirildiği kristalizör.

İlk imalatı yapılan kristalizör ile kristalizasyon denemeleri sonrası uygulamada karşılaşılan zorluklar nedeniyle kristalizörün değişik bileşenlerinde revizyonlara gidilmesi gerekmiştir. Bu zorluklardan ilki sistemin, plastik parçalardan oluşması, vibrasyon nedeniyle sızdırmazlık sorunu ve sistemin devrilme riski yüksek hızlarda karıştırma / sıyırma işlemine müsaade etmemesidir. Sistemin kurulu olduğu platform vibrasyon ve sızdırmazlık riskleri yüzünden 35 devir/dak üstündeki sıyırma hızlarına müsaade etmemiştir. Düşük devirlerde yapılan denemelerde ise etkin ve hızlı bir

sıyırma veya süpürme işlemi yapılamadığından eşanjör yüzeyindeki buz tabakasının giderek kalınlaşması ile sıyırıcılar redüktör-motor torku yetmediği için kitlenmiştir. Bu nedenlerle sıyırıcılar, mil ve motor-redüktör gibi bileşenlerde değişikliklere gidilmiştir. Örneğin kristalizörün 3 kanatlı sıyırıcıları 2 kanatlıya çevrilmiş, motor-redüktör kombinasyonu (Çizelge 2.2) değiştirilmiş ve buzun kristalizörden boru ile alınamaması nedeniyle üst kapakta “üçgen” şeklinde PE malzemeden kapaklı bir buz toplama deliği açılmıştır. Eşanjör yüzeylerinde ise perfloro alkoksi alkan (PFA) kaplama gibi değişik uygulamalar denenmiştir ancak kaplamalar yüksek torklar nedeniyle kalktığı için parametrik bir çalışma yapılamamıştır. Bununla birlikte buzun etkin olarak üst ayırma bölmesinden 1" çaplı çıkışlardan taşırılarak alınması hedeflenirken tane boyutunun oldukça büyük olması ve aglomerasyon nedeniyle hiçbir şekilde alınamamıştır. Bu nedenle kristalizörün üst kapağında “üçgen” şeklinde bir kapak açılarak buz kristallerinin buradan bir süzgeç – elek ile toplanmasına karar verilmiştir.

Bu mekanik değişikliklerin yapılmasından sonra imalatı yapılan modifiye edilmiş ötektik kristalizörde, ötektik bileşimin altındaki konsantrasyonlardaki şarjlarla yapılan borik asit ve boraks kristalizasyon denemelerinde bile, borik asit, boraks dekahidrat ve buz kristallerinin, ortadaki şaft deliğinin boşluğundan ve eşanjörün dış cidar tarafındaki boşluklarından, aşağı ve yukarı yönlü hareket edebildiği gözlemlenmiştir. Ötektik kristalizörde yapılan bu deneme çalışmaları sırasında borik asit/boraks dekahidratın bulunduğu ve ayrıldığı alt bölüme ait görüntü Şekil 2.20’de ve buz kristallerinin ayrıldığı üst bölüme ve kapağa ait görüntü ise Şekil 2.21’de verilmiştir.



Şekil 2.20 : Ötektik kristalizör alt kristal toplama ve ayırma bölgesi.



Şekil 2.21 : Ötektik kristalizör üst buz ayırma bölmesi/kapağı.

Ötektik kristalizörde gerçekleştirilen revizyonlar ve performans denemelerinden sonra sistematik deneylerin gerçekleştirildiği kristalizasyon sistemi kurulmuştur. Ötektik kristalizasyon deneylerinin gerçekleştirildiği sistemin nihai görüntüsü Şekil 2.22’de verilmiş olup, sistemde 3 adet termosirkülatör ile kristalizör alt ve üst bölmeleri, şarj ve dekanter, soğutulan atık su stok reaktör sıcaklıkları takip edilebilmektedir. Ötektik kristalizör sıyırıcı deviri ve sirkülasyon pompa kapasitesi birer sürücü ile, şarj debisi

ayarlı bir peristaltik pompa ile, soğutma yükleri ise termosirkülör pompa debi ve basıncı ile ayarlanmıştır.



Şekil 2.22 : Ötektik kristalizasyon sistemi bileşenleri.

Kristalizasyon çalışmaları sırasında buz numuneleri yaklaşık 200 mL hacim veya 200 g olacak şekilde nuçe filtrelerde önceden işaretli seviyeler ile takip edilmiştir. Her bir buz numunesi 1/1 hacimce saf su ve 750 mBar vakum desteği ile yıkanarak filtre edilmiş, buzdaki ve filtratlardaki bor içerikleri takip edilmiştir. Yıkama suyu 0 ± 0.05 °C’de sürekli olarak sisteme entegre reaktörde hazır bulundurulmuştur. Yıkama ve filtrasyon düzeneği görüntüsü Şekil 2.23’te verilmiştir.



Şekil 2.23 : Dekanter ve buz filtrasyon düzeneği.

İmalatı yapılarak test, deneme ve sistematik deneyler öncesi nihai halini alan kristalizörün temel özellikleri (boyutları, kimyasallar ile temas halindeki yapı malzemelerinin listesi) Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Esas itibariyle iki kristalizör arasındaki temel fark sıyrıcı kanat sayısı, motor-redüktör dolayısıyla devir-tork değerleridir. Sistematik çalışmalar son kristalizör değerleri ile gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte son kristalizör ile gerçekleştirilen deneylerdeki ötektik kristalizör çalışma şartları, sıcaklık ve ısı transferi değerleri Çizelge 2.4’te verilmiştir. Çizelge 2.4’te verilen değerlerin ölçüldüğü veya belirlendiği deneysel şartlar borik asit için Çizelge 3.14’te ve boraks için ise Çizelge 3.15’te verilmiş olup deney kodlarının açıklamaları ise sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Ötektik kristalizör temel imalat ölçü ve özellikleri.

Kristalizör özellikleri	Başlangıç	Revize Birim	Malzeme
Eşanjör toplam yüzey alanı	730	730 cm ²	SS316L / PFA kaplama
Eşanjör sayısı	3	3 adet	SS316L / PFA kaplama
Kristalizör efektif çap	250	250 mm	Akrilik pleksiglas
Kristalizör efektif yükseklik	600	600 mm	Akrilik pleksiglas
Kristalizör etkin hacim	15	15 L	Akrilik pleksiglas
Karıştırıcı redüktör torku	120	180 Nm	Döküm/epoksi boyalı
Maksimum devir	60	90 devir/dak	-
Karıştırıcı motor gücü	0.5	0.75 kW	Döküm/epoksi boyalı
Sıyırıcı kanat sayısı	12	18 adet	SS316L+Akrilik pleksiglas
Pleksiglas cidar et kalınlığı	10	10 mm	Akrilik pleksiglas
O-ring et kalınlığı	5	5 mm	Silikon/viton
Eşanjör çeliği et kalınlığı	2	2 mm	SS316L
Karıştırıcı mil et kalınlığı	25	22 mm	SS316L
Kristalizör kapak et kalınlığı	30	30 mm	PE, polietilen
Kristalizör tabla et kalınlığı	80	80 mm	PE, polietilen
Sirkülasyon pompası debisi maks.	10	10 L/dak	PE, polietilen
Dozaj pompası debisi maks.	480	480 mL/dak	Silikon/viton

Çizelge 2.4'te verilen soğutucu ve kristalizör sıcaklıkları, borik asit için Çizelge 3.14'te ve boraks için Çizelge 3.15'te verilen deneysel şartlarda 15 L hacimli ötektik kristalizörün (besleme debisi: 50 mL/dak) yatışkın halde olduğu ve yaklaşık 20 saat süren deneyin son ~ 1 saati içinde toplanan verilerin ortalamaları ile belirlenmiştir.

Çizelge 2.4 : Pilot ölçek ötektik kristalizör çalışma şartları.

Deney kodu	Soğutucu debi ve sıcaklıkları			Kristalizör sıcaklıkları		Isı transferi hesaplamaları		
	F _s ^a L/dak	T _{giriş} °C	T _{çıkış} °C	T _{üst} °C	T _{alt} °C	ΔT _{log} ^b °C	Q _{toplam} ^c kW	Q _{toplam} /A ^d kW/m ²
B10*	22	-4.49	-3.93	-0.54	-0.65	3.61	0.59	8.14
S10*	22	-4.48	-3.89	-0.54	-0.65	3.58	0.63	8.58
H11*	22	-4.45	-3.86	-0.54	-0.65	3.55	0.63	8.58
H12 (Emet)*	22	-4.45	-3.83	-0.54	-0.65	3.54	0.66	9.01
H13*	22	-4.43	-3.83	-0.55	-0.65	3.52	0.64	8.72
H14*	22	-4.44	-3.88	-0.55	-0.66	3.55	0.59	8.14
H15*	22	-4.35	-3.78	-0.55	-0.65	3.46	0.60	8.29
H16*	22	-4.38	-3.78	-0.54	-0.65	3.47	0.64	8.72
B11**	22	-3.86	-3.30	-0.33	-0.44	3.19	0.59	8.14
S11**	23	-3.85	-3.32	-0.32	-0.44	3.20	0.59	8.05
N11**	23	-3.88	-3.32	-0.31	-0.44	3.22	0.62	8.51
N12**	23	-3.91	-3.37	-0.31	-0.44	3.26	0.60	8.21
N13**	23	-3.85	-3.32	-0.33	-0.44	3.19	0.59	8.05
N14 (Kırka)**	23	-3.90	-3.35	-0.33	-0.44	3.23	0.61	8.36
N15**	24	-3.80	-3.27	-0.33	-0.43	3.14	0.61	8.40

* Deney koduna ait açıklamalar Çizelge 3.1'de ve deneysel şartlar Çizelge 3.14'te verilmiştir.

** Deney koduna ait açıklamalar Çizelge 3.2'de ve deneysel şartlar Çizelge 3.15'te verilmiştir.

^a F_s: 25L/dak (Sirkülasyon soğutucu debisi: 700 mBar'da maksimum – debi ayarlı)

^b τ: 5 saat (atık su besleme debisi 3L /saat, kristalizör etkin hacim 15L)

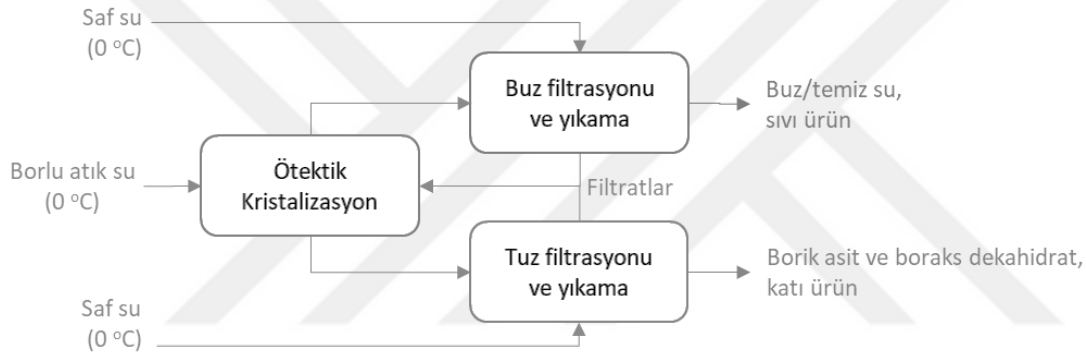
^c Kristalizör alt-üst sıcaklık ortalaması ile hesaplanmıştır. C_p: 2.626 kJ/kg·C [55] (etilen glikol-su %50 (w/w)), d: 1.102 g/cm³ [56], (etilen glikol-su %50 (w/w))

^d A: 730 cm² (eşanjörlerin toplam yüzey alanı)

2.2.6 Ötektik kristalizörde yapılan test ve denemeler

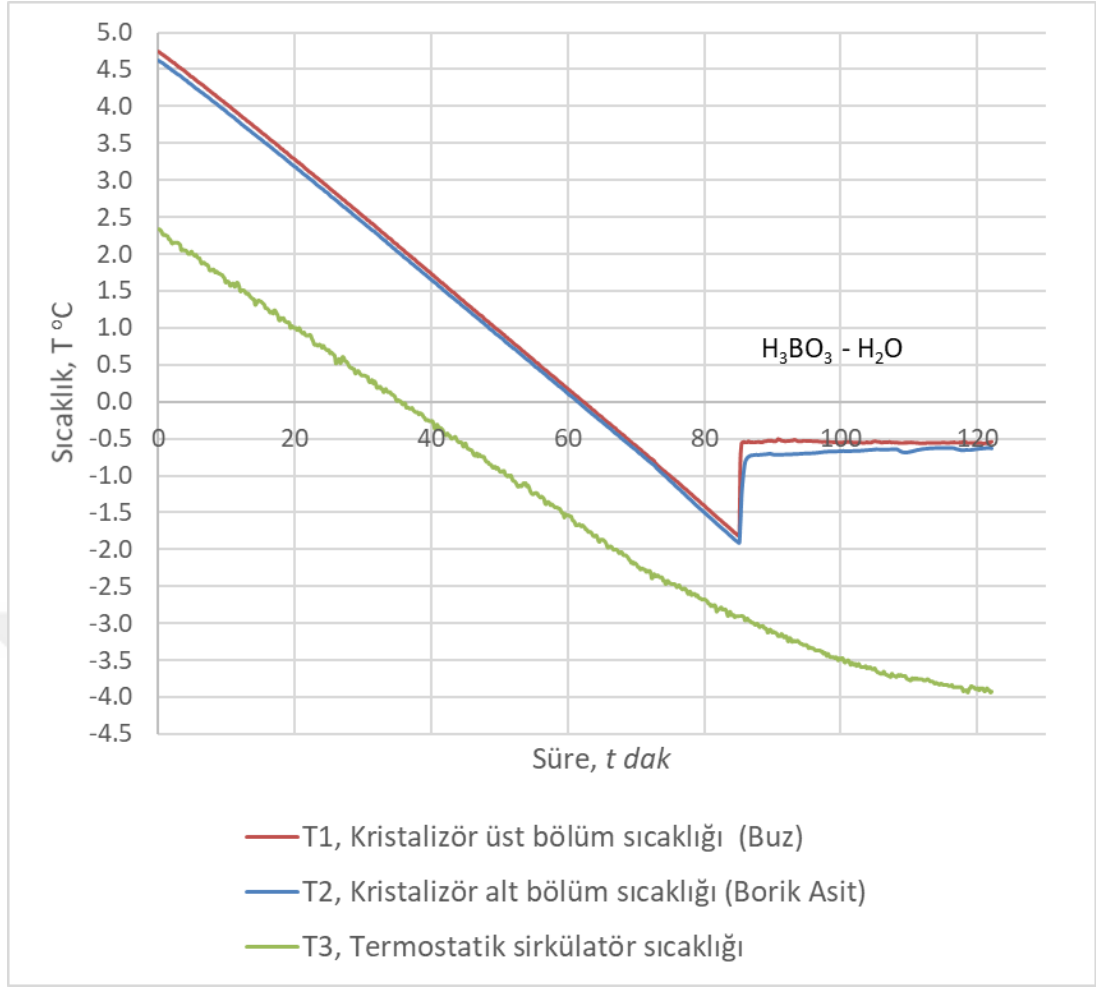
Sistematiik ötektik kristalizasyon çalışmalarına başlamadan önce mekanik sorunların giderilmesi ve deneysel hataların en aza indirilmesi için sentetik olarak hazırlanmış ötektik bileşimlerden daha düşük konsantrasyonlardaki sentetik borlu çözeltiler kullanılarak borik asit ve boraks ile su ikili sistemleri için 1'er kristalizasyon deneyi yapılarak elde edilen gözlem ve sonuçlar sunulmuştur.

Sistematiik alışmalar öncesi borik asit – su ve boraks – su sistemlerine ait ötektik kristalizasyon test ve denemeleri sırasında dekantasyon ve tuz ürün sirkülasyon işlemleri yapılmamıştır. Gerçekleştirilen işlemler için akım şeması şekil 2.24'te sunulmuştur. Yıkama işlemleri 100 mL buz numunesi hacmi için 1/1 ve 1/2 hacimlerde olmak üzere bir ve iki kademe olarak gerçekleştirilmiştir.



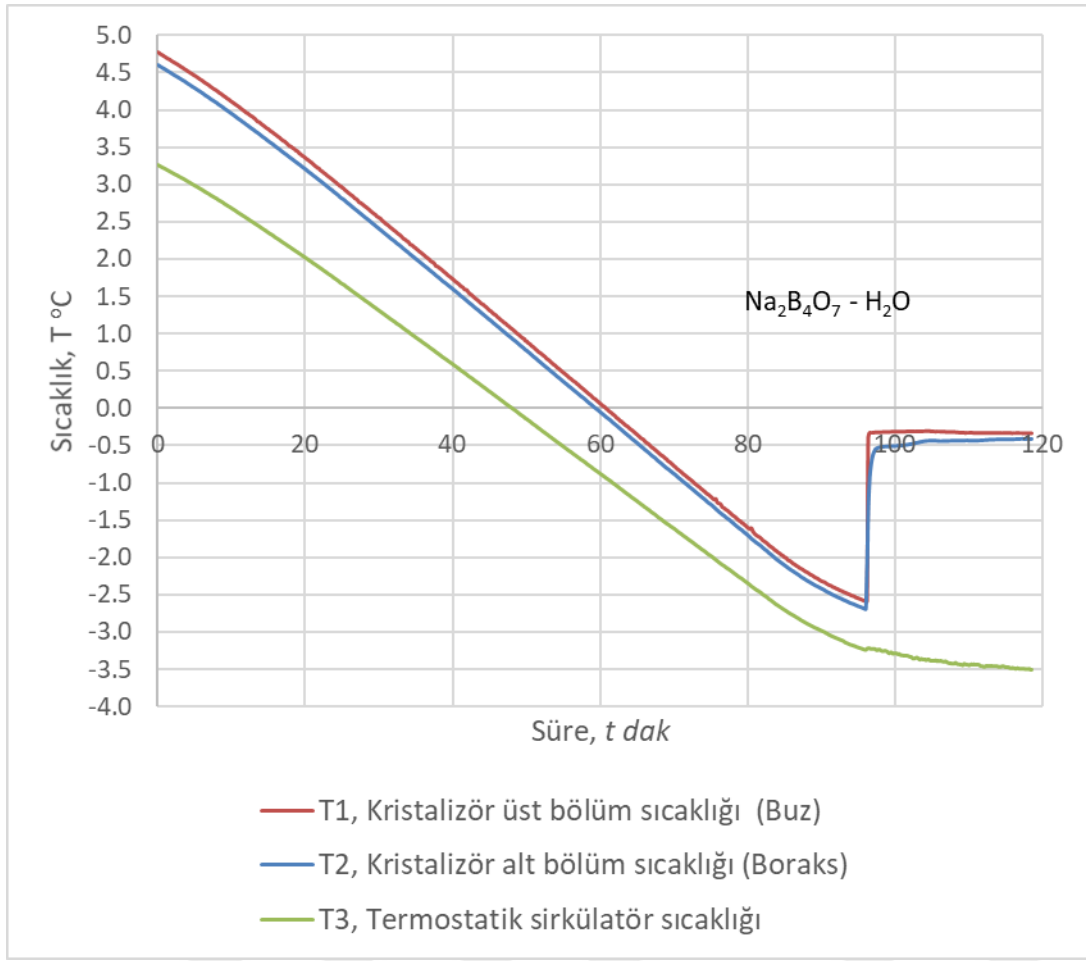
şekil 2.24 : Ötektik kristalizasyon test ve denemeleri akım şeması.

Hem borik asit hem de boraks ikili sistemleri için yapılan denemelerde ısı değiştirici yüzeylerinin, düşük sıyırma devirlerinde dahi, etkin bir şekilde sıyrılabilirdiği ve soğutma performansının düşmediği gözlenmiştir. Buna göre yeni tip eksene dik iki kanatlı sıyırıcıların ve yükseltilen tork ile sıyırma devir sayısının bunda oldukça etkili olduğu söylenebilir. Aynı zamanda kristalizör içinde sıcaklığın ötektik nokta bileşim ve sıcaklığına borik asit ve boraks için şekil 2.25 ve şekil 2.26'da verilen değişim profillerine göre yaklaşık 90 dakikalık bir sürede erişilebildiği ve hem borik asit/boraks dekahidrat hem de buz kristallerinin kristalizörden rahat bir şekilde uzaklaştırılabilirdiği görölmüştür.



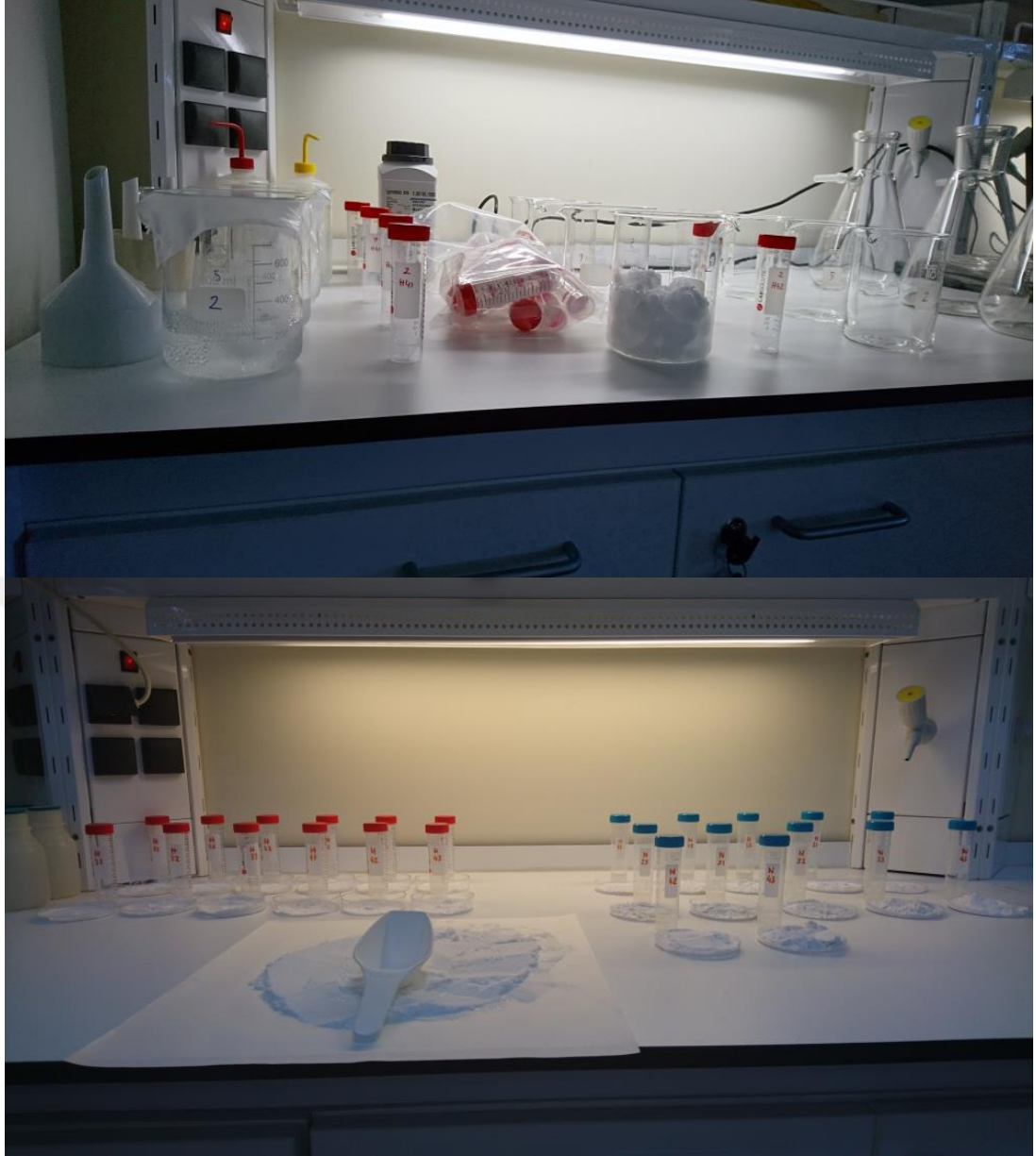
Şekil 2.25 : Borik asit için ötektik kristalizör üst ve alt sıcaklık değişim profili.

Borik asit ve boraks için ötektik kristalizör alt ve üst ayırma bölmelerinde takip edilen sıcaklıklardaki değişimler incelendiğinde, alt bölüm yani tuz kristallerinin olduğu bölmenin sıcaklığının ve üst bölme sıcaklığından daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Üst bölme yani buz kristallerinin biriktiği ve ayrıldığı kısımda ise sıcaklık alt bölüme göre nispeten daha yüksek olup bunun, eşanjörlerin seri bağlı olması ve soğutucu akışkanın ilk önce en attaki eşanjöre giriyor olması, kristalizöre göre daha sıcak olan atık su şarjının kristalizöre tam ortadan verilmesi veya üst kapaktaki ısı kaybı ile birlikte burada dekanete olabilecek olan buzun toplam kristalizasyon ısısının borik asit ve boraks kristalizasyon ısılarından daha yüksek olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Buzun kristalizasyon ısısı literatürde 334 kJ/kg olarak verilmektedir [28]. Borik asit ve boraks dekahidratın literatürde verilen çözünme ısıları ise sırasıyla 338 kJ/kg [57] ve 214 kJ/kg [58], şeklinde olup borik asit ve boraks dekahidratın kristalizasyon ısılarının bu değerlerden bir miktar daha düşük olacağı kabul edilebilir.



Şekil 2.26 : Boraks için ötektik kristalizör üst ve alt sıcaklık değişim profili.

Borik asit kristalizasyon çalışmalarında kristalizörün üst bölme (buz) sıcaklığı yaklaşık ortalama -0.54 °C ve alt bölme (tuz) sıcaklığı ise -0.65 °C civarında ($\Delta T \approx 0.11$ °C) olduğu gözlenmiştir. Borik asit ve boraks ötektik kristalizasyon deneyleri en az 5 saatlik 15 L şarjlar (kalma süresi = 5 saat, debi = 3 L/saat) ile gerçekleştirilmiş olup toplanan buz ve tuz kristal numunelerine ait resimler Şekil 2.27’de verilmiştir. Sentetik çözeltiler ile gerçekleştirilen ötektik kristalizasyon, filtrasyon ve yıkama çalışmaları sonucunda elde edilen buz/temiz su bor içeriği borik asit için minimum 620 ppm ve boraks için 477 ppm olarak belirlenmiştir.

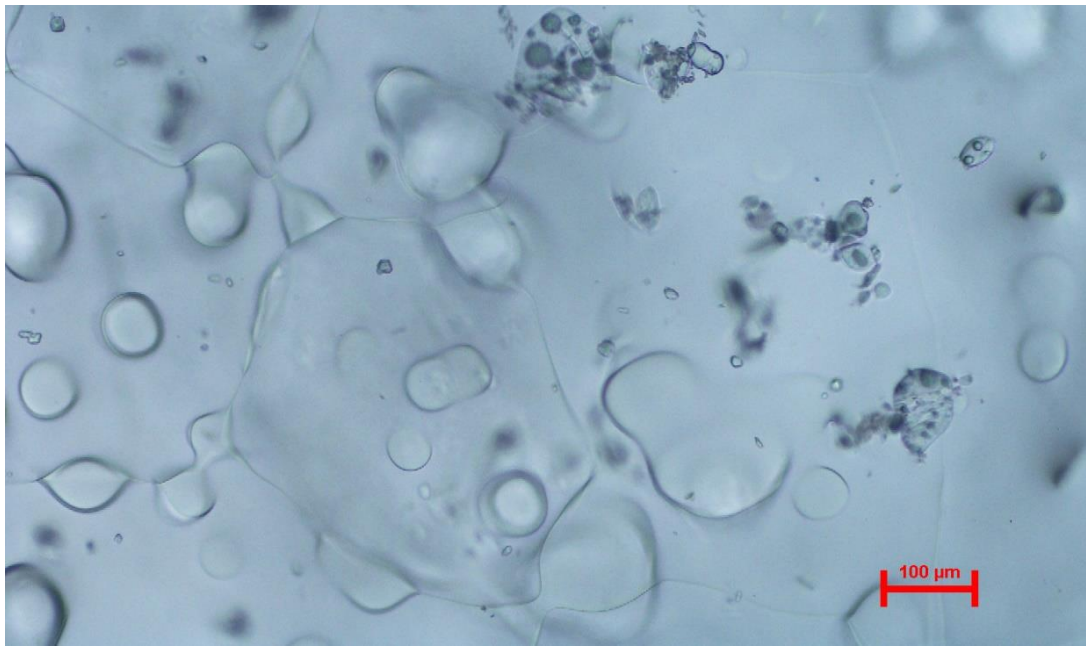


Şekil 2.27 : Ötektik kristalizasyon sisteminden toplanan sıvı ve katı numuneler.

2.2.7 Borik asit – su sistemi ötektik kristalizör ön çalışmaları

Kristalizörün altından alınan borik asit ve üstünden alınan buz kristallerine ait optik mikroskop ile çekilen resimler Şekil 2.28’de verilmiştir. Başlangıç bileşimi ağırlıkça yaklaşık % 2.05 borik asit (~ 3500 ppm bor) olan sentetik çözelti ile yapılan kristalizasyon çalışmasında toplam en az 15 litre şarj (şarj debisi = 3 L/saat, kalma süresi = 5 saat) ile filtrasyon ve yıkama denemeleri yapılmıştır. Elde edilen buz kristallerinde doğrudan vakum filtrasyonu sonrası 1866 ppm, vakum filtrasyonunu sonrası hacim veya ağırlıkça 1/1 yıkama ile 885 ppm ve yine vakum filtrasyonu sonrası 1/2 kademeli yıkama ile 620 ppm bor içeriği belirlenmiştir.

Çizelge 2.5'te ise bu çalışmada numune olarak alınan buz kristallerine ait bileşimler verilmiştir. Buz numuneleri bir süzgeç yardımıyla kristalizörün üstündeki kapaktan toplanmıştır. Buna göre % 2.05 ana çözelti bileşimi ile başlanarak ötektik noktada elde edilen buz kristalleri doğrudan süzüldüğünde ortalama % 1.07 borik asit içermektedir. Ötektik noktadan (%2.37) oldukça uzak olan bu değer, kristalizörde ilk denemeler veya ilk işletmeye alma çalışması olduğundan, vakum süresi ve hava sıcaklığı nedenleriyle buzun erime miktarının oldukça fazla olduğu ortaya koymaktadır. Buz kristalleri 1/1 ve 1/2 yıkama ile alındığında ise minimum % 0.51 ve % 0.35 borik asit içermektedir.



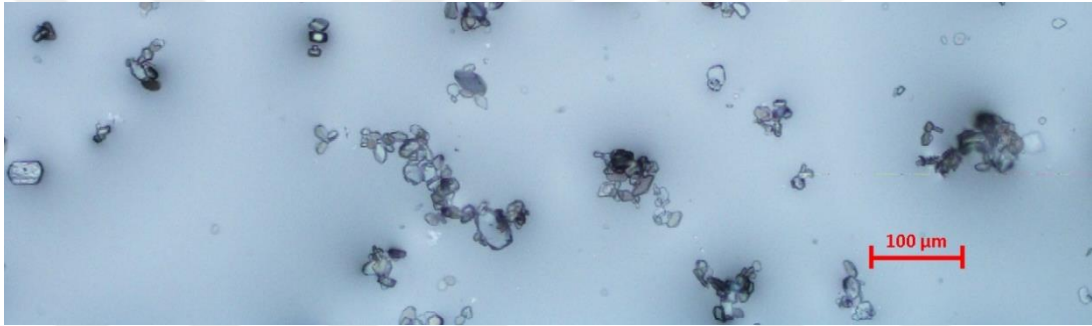
Şekil 2.28 : Borik asit şarjı (% 2.05) ile ötektik kristalizörden alınan H_3BO_3 ve buz kristalleri.

Çizelge 2.5 : Borik asit şarjı ile ötektik kristalizör örnek bileşimleri.

Bileşim tanımı	Bor, ppm	Borik asit, %
Başlangıç atık su çözeltisi bileşimi (hazırlanan sentetik çözelti)	3583	2.05
Yıkanmayan buz bileşimi (sadece vakum filtrasyonu yapılmıştır, 3 numune)	1870	1.07
	1813	1.05
	1915	1.10
1/1 tek kademe yıkama sonrası buz bileşimi (tek kademe yıkama yapılmıştır, 3 numune)	934	0.53
	834	0.48
	887	0.51
1/2 iki kademe yıkama sonrası buz bileşimi (tek kademe yıkama yapılmıştır, 3 numune)	566	0.32
	671	0.38
	624	0.36
En üstteki ısı değiştiriciden kopan buz bileşimi (eşanjörden kopan 3 parça buz numunesi)	103	0.06
	95	0.05
	118	0.07

2.2.8 Boraks – su sistemi ötektik kristalizör ön çalışmaları

Başlangıç bileşimi % 0.86 boraks olan sentetik çözelti ile yapılan kristalizasyon çalışmasında toplam en az 15 L şarj (sarj debisi = 3 L/saat, kalma süresi = 5 saat) ile elde edilen buz numunelerinde doğrudan vakum filtrasyonu sonrası 1050ppm, vakum filtrasyonu sonrası hacim veya ağırlıkça 1/1 yıkama ile 689 ppm ve yine vakum filtrasyonu sonrası 1/2 kademeli yıkama ile 343 ppm bor içeriği belirlenmiştir. Elde edilen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin optik mikroskop görüntüsü Şekil 2.29’da verilmiştir. Ötektik kristalizörde borik asit ve boraks ile yapılan kristalizasyon çalışmaları ile elde edilen buz kristallerine veya temiz suya ait bileşimler Çizelge 2.6’da verilmiştir. Buz numuneleri bir süzgeç yardımıyla kristalizörün üstündeki kapaktan toplanmıştır.



Şekil 2.29 : Boraks şarjı (% 0.86) ile ötektik kristalizörden alınan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristalleri

Çizelge 2.6 : Boraks şarjı ile ötektik kristalizör örnek bileşimleri.

Bileşim tanımı ve açıklama	Bor, ppm	Boraks, %
Başlangıç atık su çözeltisi bileşimi (hazırlanan sentetik çözelti)	1850	0.86
	1017	0.47
Yıkanmayan buz bileşimi (sadece vakum filtrasyonu yapılmıştır, 3 numune)	1038	0.48
	1095	0.51
1/1 tek kademe yıkama sonrası buz bileşimi (tek kademe yıkama yapılmıştır, 3 numune)	687	0.32
	701	0.33
	679	0.32
	486	0.23
1/2 iki kademe yıkama sonrası buz bileşimi (tek kademe yıkama yapılmıştır, 3 numune)	515	0.24
	429	0.20
	134	0.06
En üstteki ısı değiştiriciden kopan buz bileşimi (eşanjörden kopan 3 parça buz numunesi)	152	0.07
	166	0.08

Borik asit ve boraks ötektik kristalizasyon çalışmalarında doğrudan eşanjör yüzeylerinden kopararak alınan buz örneklerinde yapılan analitik çalışmalarda borik asit için yaklaşık ortalama 105 ppm ve boraks için ise 151 ppm bor içeriği belirlenmiştir. Bu değerler kristalizörün buz ayırma bölgesinden yığın (bulk) olarak toplanan buz kristallerinin 2 kademe 1/1 yıkama işlemlerinden sonraki bor içeriklerinden bile oldukça düşüktür. Bunun sebebinin yığın şeklinde toplanan buz lapasının içinde yoğun olarak kalan ve büyümeye fırsat bulamayan borik asit veya boraks dekahidrat kristallerinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Sistematiik yapılacak çalışmalarda bu nedenle buz ürünü için dekantasyon, tuz ürünü için sirkülasyon ve atık su şarjı için kristalizöre besleme yeri gibi parametrelerin incelenmesi ve eniyilenmesi (optimizasyonu) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışma sistemlerinin kurulumu ile test ve deneme ön çalışmaları sonrasında gerçekleştirilen sistematik deneysel çalışmaların sonuç ve değerlendirmeleri bu bölümde sunulmuştur. Deneysel çalışmalarda sentetik çözeltiler Çizelge 2.1’de verilen kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır. Öncelikle laboratuvar ölçeğinde $H_3BO_3-H_2O$, $Na_2B_4O_7-H_2O$ ve $NaBO_2-H_2O$ ikili sistemleri için çözünürlük eğrileri, yoğunluk ve ötektik nokta belirleme çalışmaları Şekil 2.1’de verilen sistem ile gerçekleştirilmiştir. Sonrasında yine $H_3BO_3-H_2O$, $Na_2B_4O_7-H_2O$ ve $NaBO_2-H_2O$ ikili sistemleri için pilot ölçekli ötektik kristalizörde yürütülen kristalizasyon çalışmaları ile kristal üretimleri yapılarak ortalama tane boyutu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak Eti Maden Emet ve Kırka İşletmeleri’nden alınan gerçek atık suların da kullanıldığı $H_3BO_3-H_2O$ ve $Na_2B_4O_7-H_2O$ ikili sistemleri için Şekil 2.22 de verilen pilot ölçekli ötektik kristalizasyon sisteminde sürekli besleme, sirkülasyon ve dekantasyon uygulamaları ile ötektik kristalizasyon çalışmaları yürütülerek temiz su ve bor tuzlarının geri kazanım olanaklarının belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ötektik kristalizörde gerçekleştirilen deneysel çalışmaların deney kodlarının açıklamaları ile her bir deney için yapılan uygulama ve incelenen parametreler borik asit ve boraks için sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Borik asit ile yapılan pilot ölçekli kristalizasyon deneylerinin kodları

Deney kodu	Açıklama	Çözelti tipi	Uygulama		İncelenen parametre	
			Sirkülasyon	Dekantasyon	Tane boyutu	Buz yıkama
B10	Besleme yeri belirleme	Sentetik çözelti	yok	yok	yok	Var
S10	Sirkülasyon yeri belirleme	Sentetik çözelti	var	yok	yok	Var
H11	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	yok	Var	Var
H12 (Emet)*	Buz yıkama ve tuz üretimi	Emet atık suyu	var	yok	Var	Var
H13	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	yok	Var	Var
H14	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	yok	Var	Var
H11-D	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	var	yok	Var
H12-D (Emet)*	Buz yıkama ve tuz üretimi	Emet atık suyu	var	var	yok	Var
H13-D	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	var	yok	Var
H14-D	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	var	yok	Var
H15-D	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	var	Var	Var
H16-D	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	var	Var	Var

* Eti Maden Emet İşletmesi’nden alınan ve borik asit içeren gerçek atık suyun kullanıldığı deney kodlarıdır.

Çizelge 3.2 : Boraks ile yapılan pilot ölçekli kristalizasyon deneylerinin kodları

Deney kodu	Açıklama	Çözelti tipi	Uygulama		İncelenen parametre	
			Sirkülasyon	Dekantasyon	Tane boyutu	Buz yıkama
B11	Besleme yeri belirleme	Sentetik çözelti	yok	yok	yok	Var
S11	Sirkülasyon giriş yeri belirleme	Sentetik çözelti	var	yok	yok	Var
N11	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	yok	Var	Var
N12	Buz yıkama ve tuz üretimi	Kırka atık suyu	var	yok	Var	Var
N13	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	yok	Var	Var
N14 (Kırka)*	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	yok	Var	Var
N11-D	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	var	yok	Var
N12-D	Buz yıkama ve tuz üretimi	Kırka atık suyu	var	var	yok	Var
N13-D	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	var	yok	Var
N14-D(Kırka)*	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	var	yok	Var
N15-D	Buz yıkama ve tuz üretimi	Sentetik çözelti	var	var	Var	Var

* Eti Maden Kırka İşletmesi'nden alınan ve boraks içeren gerçek atık suyun kullanıldığı deney kodlarıdır.

3.1 Çözünürlük Eğrilerinin Belirlenmesi

Sentetik olarak hazırlanmış ikili sistemler için öncelikle 30 °C ve altındaki sıcaklıklarda çözünürlük eğrisi yani katı-sıvı faz dengesi verilerinin belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük eğrisi deneysel çalışmaları ile elde edilen bilgi ve tecrübeler ötektik nokta parametreleri için yapılan örnekleme ve analizlerde yardımcı olmuştur. H₃BO₃–H₂O sistemi için deneysel olarak elde edilen ötektik çözünürlük, sıcaklık ve yoğunluk verileri ile literatür değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.3'te verilmiştir. Buna göre H₃BO₃–H₂O sistemi için ötektik nokta sıcaklığı –0.61 °C (±0.01) ve bileşimi ağırlıkça % 2.37 (±0.07) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.3 : H₃BO₃–H₂O sistemi çözünürlük, yoğunluk ve ötektik nokta verileri.^a

bu çalışma				literatür	
PT25 sensör T_1 (°C)	yoğunluk d (g/cm ³)	çözünürlük S_1 (wt %)	sıcaklık T (°C)	yoğunluk [59] d (g/cm ³)	çözünürlük [60-62] S_2 (wt %)
30	1.0190	6.17	30	1.0175	6.34
25	1.0179	5.14	25	1.0165	5.43
20	1.0166	4.53	20	1.0155	4.65
15	1.0154	3.91	15	–	4.17
10	1.0140	3.28	10	–	3.52
5	1.0126	2.88	5	–	3.14
0	1.0116	2.43	0	–	2.70
–0.61 ^c	1.0114	2.37	–0.76 ^b	–	2.46 ^b

^a P = 101.3 kPa, sıcaklık için standart belirsizlik $u(T_1) = 0.5$ °C, yoğunluk için genişletilmiş belirsizlik $u(d) = 0.0005$ g/cm³, çözünürlük için relatif genişletilmiş belirsizlik $u_r(S_1) = 0.07$ (0.95 güven aralığı).

^b Deneysel veri; Nasini ve Ageno (1909) [60].

^c Sıcaklık için standart belirsizlik $u(T_1) = 0.01$ °C.

Na₂B₄O₇–H₂O sistemi için deneysel olarak belirlenen ötektik çözünürlük, sıcaklık ve yoğunluk verileri Çizelge 3.4'te gösterilmektedir. Na₂B₄O₇–H₂O sistemi için ötektik nokta sıcaklığı –0.30 °C (±0.01) ve bileşimi ağırlıkça % 1.05 (±0.06) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.4 : Na₂B₄O₇–H₂O sistemi çözünürlük, yoğunluk ve ötektik nokta verileri.^a

bu çalışma				literatür		
PT25 sensör T_1 (°C)	yoğunluk d (g/cm ³)	çözünürlük S_1 (wt %)	sıcaklık T (°C)	yoğunluk [63] d (g/cm ³)	çözünürlük [61,62,64] S_2 (wt %)	çözünürlük [65] S_3 (wt %) ^d
30	1.0328	3.77	30	–	3.85	3.90
25	1.0274	3.06	25	1.0257	3.13	3.16
20	1.0230	2.41	20	–	2.58	2.55
15	1.0197	1.99	15	–	2.12	2.05
10	1.0168	1.63	10	–	1.76	1.66 (11°C)
5	1.0143	1.42	5	–	1.44	1.33 (6°C)
0	1.0118	1.22	0	–	1.18	–
–0.30 ^c	1.0116	1.05	–0.42 ^b	–	1.03 ^b	–

^a P = 101.3 kPa, sıcaklık için standart belirsizlik $u(T_1) = 0.50$ °C, yoğunluk için genişletilmiş belirsizlik $u(d) = 0.0004$ g/cm³, çözünürlük için genişletilmiş relatif belirsizlik $u_r(S_1) = 0.06$ (0.95 güven aralığı).

^b Ekstrapolasyon verisi; Blasdale ve Slansky (1939) [64].

^c Sıcaklık için standart belirsizlik $u(T_1) = 0.01$ °C.

^d Deneysel verilerden hesaplanmıştır; Apelblat ve Manzurola (2003) [65].

NaBO₂–H₂O sistemi için deneysel olarak belirlenmiş ötektik çözünürlük, sıcaklık ve yoğunluk verileri Çizelge 3.5'te verilmiştir. Belirlenen çözünürlük ve ötektik nokta verileri Menzel ve Schulz (1943) [66]'un yanı sıra Nies ve Hulbert (1943) [62] tarafından belirlenen değerlerle oldukça uyumludur.

Çizelge 3.5 : NaBO₂–H₂O sistemi çözünürlük, yoğunluk ve ötektik nokta verileri.^a

bu çalışma				literatür	
PT25 sensör T_1 (°C)	yoğunluk d (g/cm ³)	çözünürlük S_1 (wt %)	sıcaklık T (°C)	yoğunluk [66-69] d (g/cm ³)	çözünürlük [59,61,70,71] S_2 (wt %)
30	1.2987	24.25	30	–	23.6
25	1.2837	22.25	25	1.2678	21.6
20	1.2639	20.59	20	–	20.0
15	1.2459	18.94	15	1.2326	18.5
10	1.2308	17.54	10	–	17.0
5	1.2127	16.04	5	–	15.7
0	1.1964	14.79	0	–	14.5
–2.5	1.1905	14.15	–	–	–
–5.0	1.1838	13.67	–	–	–
–6.11	1.1823	13.40	–5.77 ^b	–	13.1 ^b

^a P = 101.3 kPa, Sıcaklık için standart belirsizlik $u(T_1) = 0.50$ °C, yoğunluk için genişletilmiş belirsizlik $u(d) = 0.0004$ g/cm³, çözünürlük için genişletilmiş relatif belirsizlik $u_r(S_1) = 0.09$ (0.95 güven aralığı).

^b Ekstrapolasyon verisi; Nies ve Hulbert (1967) [71].

^c Sıcaklık için standart belirsizlik $u(T_1) = 0.01$ °C.

Sonuç olarak, deneysel çalışmalar ile elde edilen ve Çizelge 3.3, Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te verilen çözünürlük değerlerinin literatür verileriyle oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Deneysel olan literatür verilerinin titrimetrik analizlerle belirlendiği bilinmekte olup bu çalışmada, çözünürlük değerleri enstrümental analiz ile belirlenmiş ve analitik standartlar kullanılarak doğrulanmıştır. Bu çalışma ile elde edilen ve literatürde bulunan veriler arasındaki farklılıkların analiz hatalarından kaynaklanabileceği ifade edilebilir.

Çizelgelerde verilen birleştirilmiş belirsizlik aşağıda verilen 3.1 eşitliğine göre belirlenmiş olup bu eşitlikteki $u_c(y)$ birleştirilmiş belirsizlik (combined uncertainty), c_i duyarlılık katsayısı ve $u(x_i)$ standart belirsizlik (standard uncertainty) değerini ifade etmektedir [72,73].

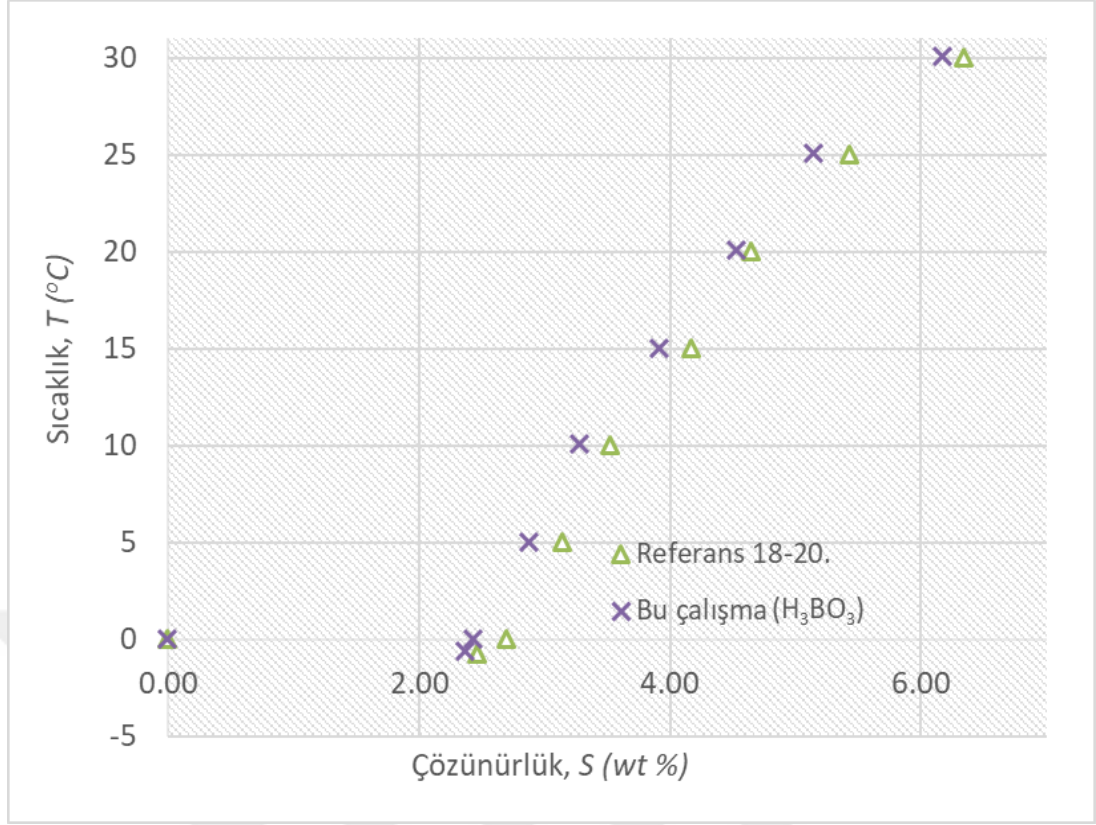
$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i u(x_i)^2} \quad 3.1$$

Relatif genişletilmiş belirsizlik ise aşağıda verilen 3.2 eşitliğine göre belirlenmiş olup eşitlikteki U genişletilmiş belirsizlik (expanded uncertainty), k kapsama faktörü (coverage factor, tüm hesaplamalarda %95 güven aralığı için $k = 2$ olarak alındı) ve $u_c(y)$ ise birleştirilmiş belirsizlik (combined uncertainty) değerini ifade etmektedir [73,74].

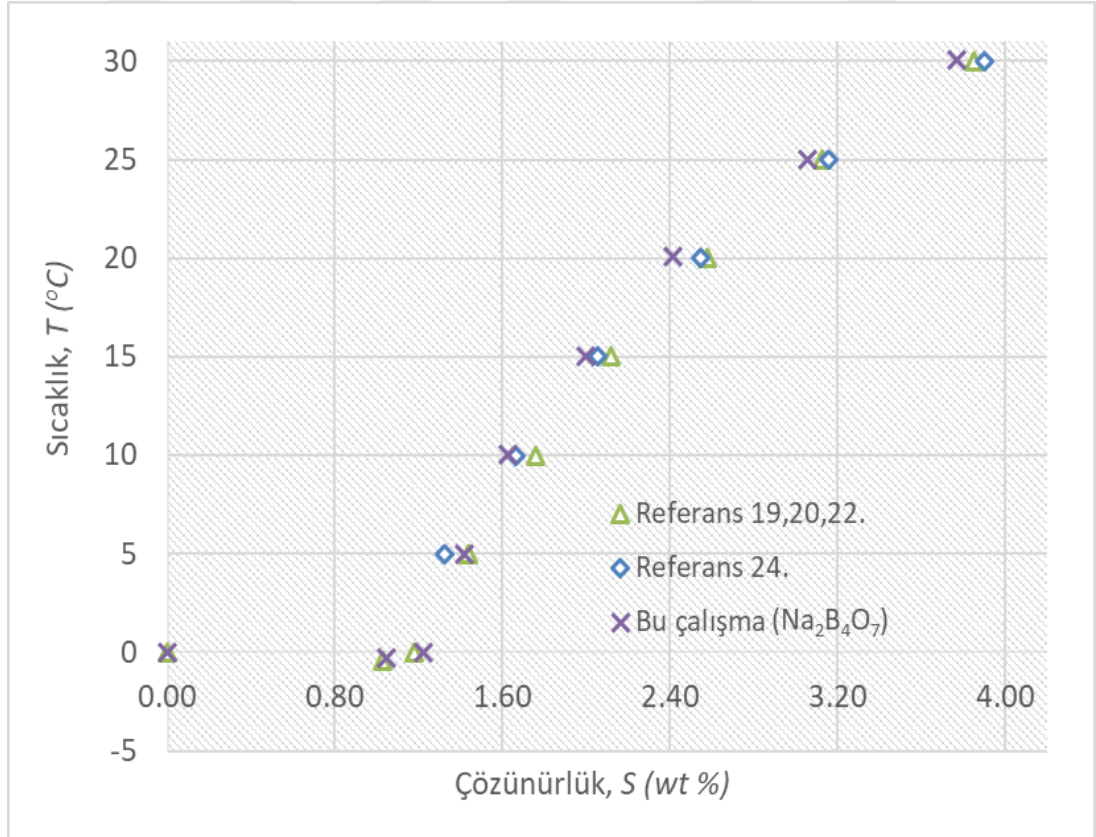
$$U = k u_c(y) \quad 3.2$$

Borik asit, boraks ve sodyum metaboratın çözünürlük eğrileri sırasıyla Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te literatür değerleri ile birlikte grafik olarak karşılaştırılmıştır. Her üç çözünürlük grafiğinde de, bu çalışmaya ait verilerin literatür verileri ile büyük ölçüde uyumlu olduğu görülmektedir. Grafiklerden tüm çözünürlük eğrilerinin neredeyse lineer olduğu anlaşılmaktadır.

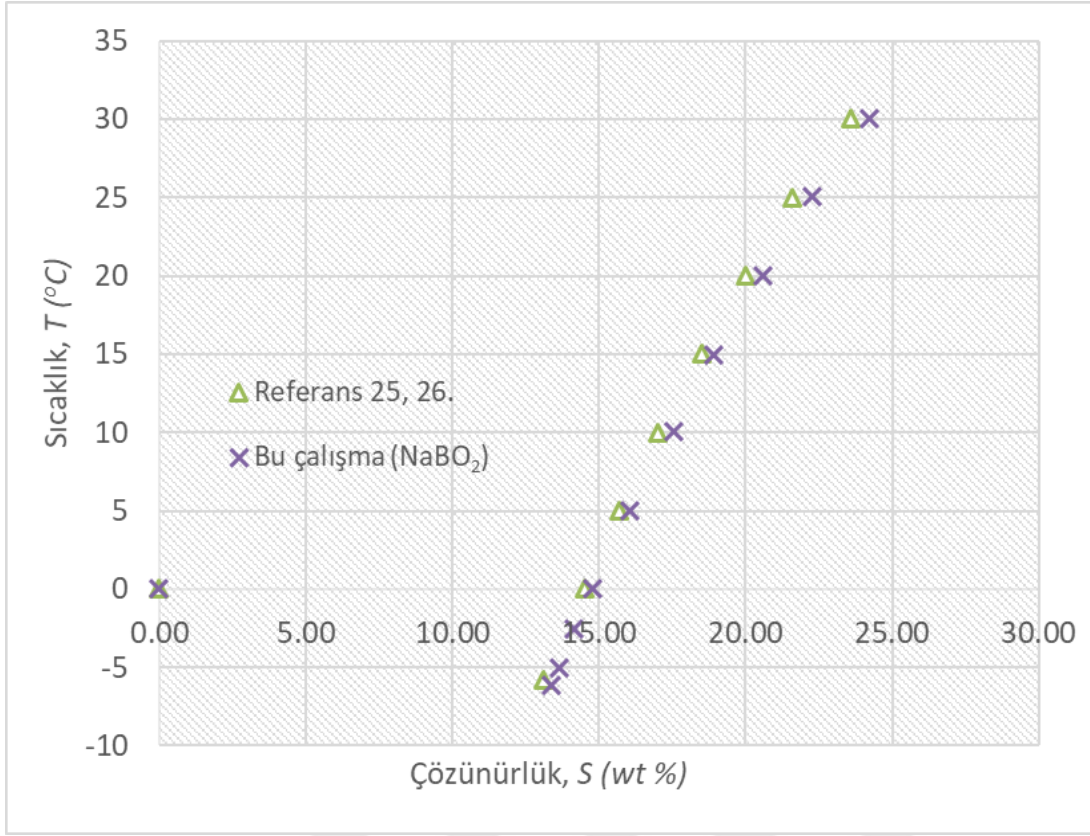
Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterilen ve Çizelge 3.3, Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te verilen çözünürlük noktaları için aynı sıcaklık değerlerinde yoğunluk ölçüm çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Borik asit, boraks ve sodyum metaborat için ölçülen bu yoğunluk değerleri Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da sırasıyla verilmiştir. Bu yoğunluk eğrilerinden açıkça yoğunluk değerlerinin neredeyse lineer olarak sıcaklığa bağlı olduğu görülmektedir. Borik asit, boraks ve sodyum metaborat için bu yoğunluk – sıcaklık değerlerinden türetilen lineer denklemler grafikler üzerinde gösterilmiş olup eğilim çizgileri sırasıyla 0.99, 0.98 ve 0.99 R^2 değerlerine sahiptir.



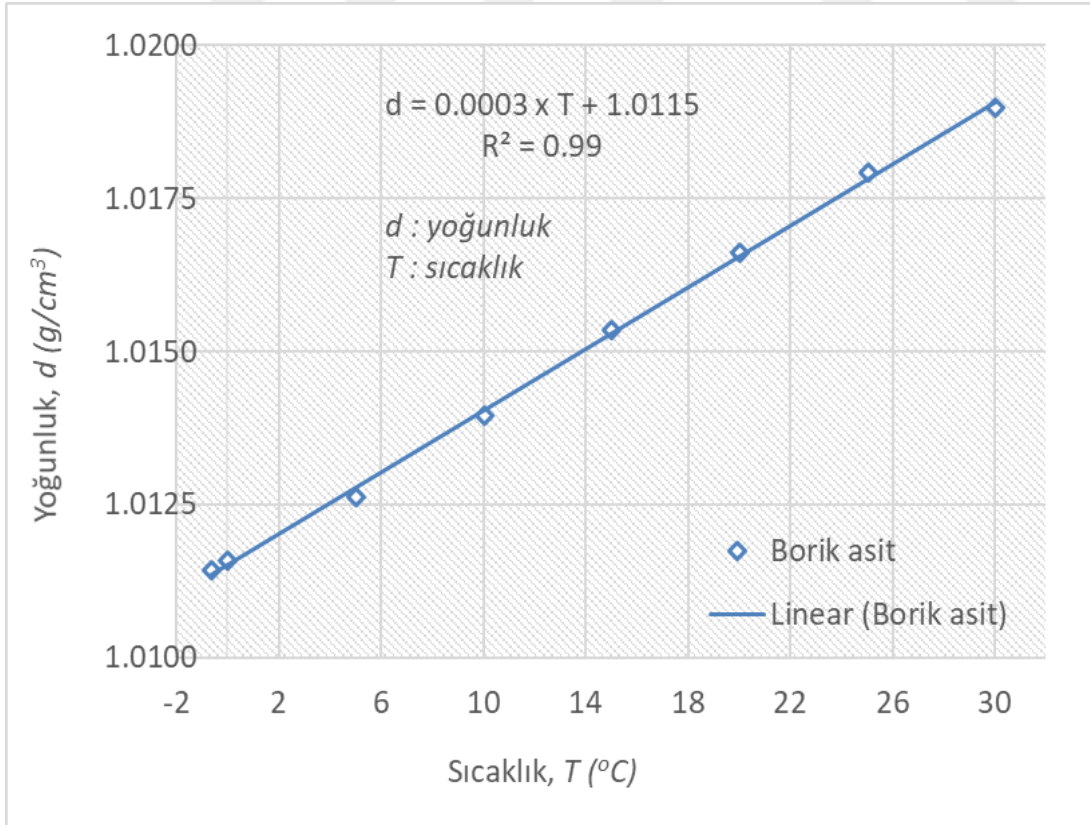
Şekil 3.1 : $H_3BO_3-H_2O$ ikili sistemi için çözünürlük eğrisi.



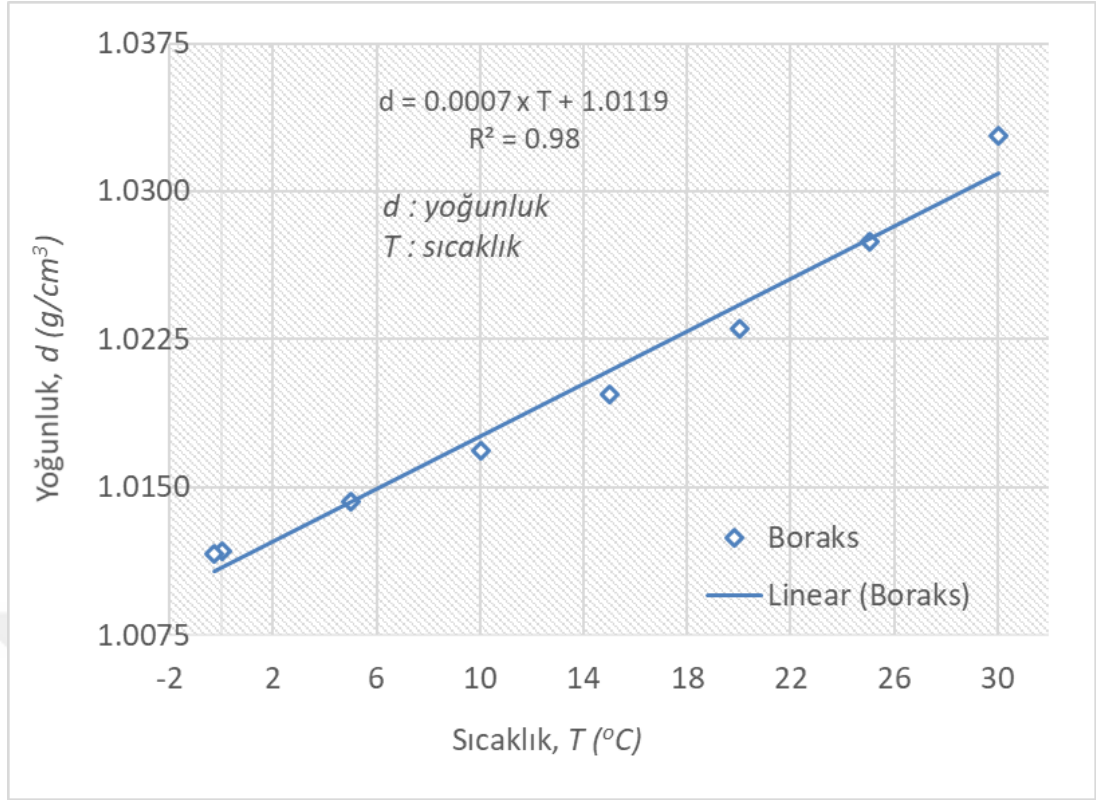
Şekil 3.2 : $Na_2B_4O_7-H_2O$ ikili sistemi için çözünürlük eğrisi.



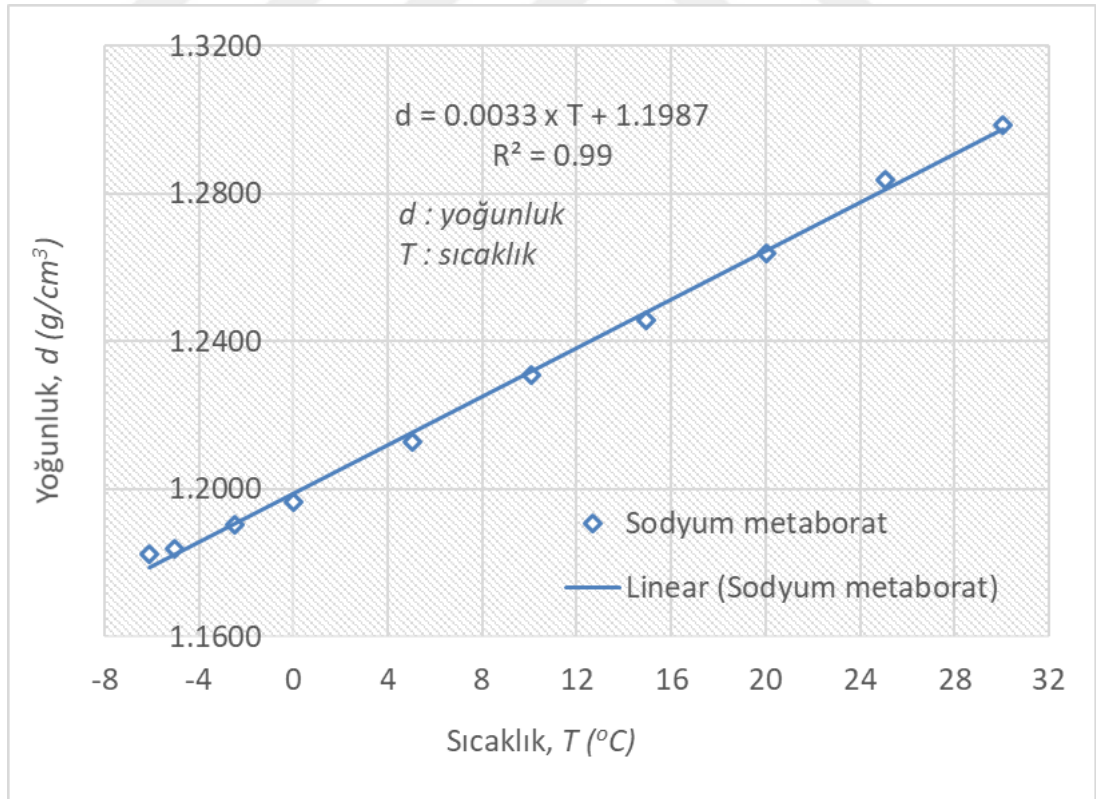
Şekil 3.3 : NaBO₂-H₂O ikili sistemi için çözünürlük eğrisi.



Şekil 3.4 : H₃BO₃-H₂O ikili sistemi doymuş çözeltilere ait yoğunluk değerleri.



Şekil 3.5 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ ikili sistemi doymuş çözeltilere ait yoğunluk değerleri.



Şekil 3.6 : $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ikili sistemi doymuş çözeltilere ait yoğunluk değerleri.

3.2 Ötektik Noktaların Belirlenmesi

Ötektik nokta ölçümlerinde de çözünürlük belirleme çalışmalarında olduğu üzere aynı deney sistemi kullanılmıştır. Aynı özelliklerde 2 adet düz tabanlı cam kristalizörden oluşan sistem bir termosirkülatöre bağlı olarak kullanılmış olup ikisinde de deneyler aynı şartlarda yürütülerek örneklemeler yapılmıştır. Her deneme için aynı anda iki sıcaklık ölçüm deneyi yapılmış ve her iki sonucun ortalaması tek bir deney sonucu olarak alınmıştır. Her bir deneyde ötektik nokta gözlemlendikten ve örneklemeler yapıldıktan sonra geçen 30 dakika boyunca kaydedilen sıcaklığın ortalaması ötektik sıcaklık olarak kabul edilmiştir. Ötektik nokta belirleme deneysel çalışma şartları her bir sistem için Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6 : Ötektik nokta ölçümlerine ait deneysel şartlar.

Deneysel parametre/sistem	H ₃ BO ₃ –H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ –H ₂ O	NaBO ₂ –H ₂ O	Birim
Başlangıç ana çözelti bileşimi	2.87	1.41	15.52	%
Başlangıç ana çözelti miktarı	400	400	400	mL
Karıştırma/sıyırma hızı	350	350	350	devir/dak
Soğutma hızı	2/3	2/3	2/4	°C/saat
Minimum soğutma süresi	6	6	6	saat
Numune toplama süresi	1	1	1	saat
Tuz/buz gözlem süresi	30	30	30	dak
Ötektik sıcaklık ölçüm süresi	30	30	30	dak
Toplam deney süresi	8	10	12	saat
Sıvı numune sayısı	3+3	3+3	3+3	adet
Sıvı numune miktarı	10	10	10	mL

3.2.1 Ötektik nokta sıcaklık değerlerinin belirlenmesi

Borik asit, boraks ve sodyum metaborat için ölçülen ve hesaplanan ortalama ötektik sıcaklık ile standart sapma değerleri Çizelge 3.7, Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9’da verilmiştir. Ötektik sıcaklık değerleri için hesaplanan standart belirsizlik (sensör ve hesaplama birimi ile) değeri borik asit, boraks ve sodyum metaborat için ± 0.01 °C’dir.

Çizelge 3.7 : $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ikili sistemi için ötektik sıcaklık ölçüm değerleri.^a

$\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	Termostatik Sirkülör sıcaklığı, T_1 (°C)	SPRT PT25 Sıcaklık sensörü, T_2 (°C)	SPRT PT100 Sıcaklık sensörü, T_3 (°C)
Denev 1	-4.76	-0.61	-0.62
Denev 2	-4.75	-0.61	-0.62
Denev 3	-4.71	-0.61	-0.62
Denev 4	-4.80	-0.62	-0.63
Denev 5	-4.77	-0.61	-0.63
Denev 6	-4.67	-0.60	-0.61
Denev 7	-4.77	-0.61	-0.63
Denev 8	-4.78	-0.61	-0.63
Denev 9	-4.79	-0.61	-0.62
Denev 10	-4.68	-0.60	-0.61
Denev 11	-4.79	-0.61	-0.63
Denev 12	-4.79	-0.61	-0.62
Denev 13	-4.80	-0.62	-0.63
Denev 14	-4.79	-0.61	-0.62
Denev 15	-4.79	-0.61	-0.63
Denev 16	-4.65	-0.60	-0.60
Denev 17	-4.82	-0.62	-0.63
Denev 18	-4.85	-0.63	-0.64
Denev 19	-4.80	-0.62	-0.63
Denev 20	-4.85	-0.63	-0.64
Denev 21	-4.81	-0.62	-0.63
Denev 22	-4.84	-0.63	-0.64
Denev 23	-4.75	-0.61	-0.63
Denev 24	-4.76	-0.61	-0.62
Denev 25	-4.86	-0.63	-0.64
Ortalama	-4.78	-0.61	-0.62
Standart Sapma	0.05	0.01	0.01

^a P = 101.3 kPa, ortalama sıcaklık değerleri için standart belirsizlikler $u(T_1) = 0.50$ °C, $u(T_2) = 0.01$ °C, $u(T_3) = 0.05$ °C

Çizelge 3.8 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ ikili sistemi için ötektik sıcaklık ölçüm değerleri.^a

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$	Termosirkülör sıcaklığı, T_1 (°C)	SPRT PT25 Sıcaklık sensörü, T_2 (°C)	SPRT PT100 Sıcaklık sensörü, T_3 (°C)
Denev 1	-4.22	-0.30	-0.32
Denev 2	-4.21	-0.30	-0.31
Denev 3	-4.15	-0.29	-0.30
Denev 4	-4.27	-0.30	-0.31
Denev 5	-4.22	-0.30	-0.31
Denev 6	-4.12	-0.29	-0.30
Denev 7	-4.25	-0.30	-0.32
Denev 8	-4.21	-0.30	-0.32
Denev 9	-4.23	-0.30	-0.32
Denev 10	-4.22	-0.30	-0.32
Denev 11	-4.22	-0.30	-0.32
Denev 12	-4.22	-0.30	-0.31
Denev 13	-4.34	-0.32	-0.33
Denev 14	-4.22	-0.30	-0.31
Denev 15	-4.21	-0.30	-0.31
Denev 16	-4.22	-0.31	-0.31
Denev 17	-4.24	-0.30	-0.30
Denev 18	-4.23	-0.30	-0.30
Denev 19	-4.22	-0.30	-0.30
Denev 20	-4.33	-0.31	-0.31
Denev 21	-4.35	-0.31	-0.33
Denev 22	-4.24	-0.30	-0.30
Denev 23	-4.22	-0.30	-0.30
Denev 24	-4.34	-0.31	-0.32
Denev 25	-4.22	-0.30	-0.30
Ortalama	-4.24	-0.30	-0.31
Standart Sapma	0.05	0.01	0.01

^a P = 101.3 kPa, ortalama sıcaklık değerleri için standart belirsizlikler $u(T_1) = 0.50$ °C, $u(T_2) = 0.01$ °C, $u(T_3) = 0.05$ °C.

Çizelge 3.9 : NaBO₂–H₂O ikili sistemi için ötektik sıcaklık ölçüm değerleri.^a

NaBO ₂ – H ₂ O	Termostatik Sirkülatör sıcaklığı, T_1 (°C)	SPRT PT25 Sıcaklık sensörü, T_2 (°C)	SPRT PT100 Sıcaklık sensörü, T_3 (°C)
Deney 1	-8.05	-6.17	-6.11
Deney 2	-8.04	-6.10	-6.02
Deney 3	-8.01	-6.11	-6.04
Deney 4	-8.03	-6.13	-6.05
Deney 5	-8.00	-6.10	-6.01
Deney 6	-8.22	-6.11	-6.15
Deney 7	-8.09	-6.14	-6.08
Deney 8	-8.11	-6.03	-6.10
Deney 9	-8.21	-6.06	-6.17
Deney 10	-8.08	-6.01	-6.10
Deney 11	-8.27	-6.10	-6.19
Deney 12	-8.05	-6.14	-6.11
Deney 13	-8.30	-6.11	-6.20
Deney 14	-8.25	-6.10	-6.12
Deney 15	-8.07	-6.01	-6.11
Deney 16	-8.31	-6.15	-6.23
Deney 17	-8.24	-6.10	-6.11
Deney 18	-8.12	-6.17	-6.25
Deney 19	-8.14	-6.11	-6.11
Deney 20	-8.15	-6.12	-6.10
Deney 21	-8.33	-6.14	-6.28
Deney 22	-8.17	-6.11	-6.06
Deney 23	-8.18	-6.11	-6.10
Deney 24	-8.20	-6.12	-6.11
Deney 25	-8.28	-6.13	-6.31
Ortalama	-8.16	-6.11	-6.13
Standart Sapma	0.10	0.04	0.08

^a P = 101.3 kPa, ortalama sıcaklık değerleri için standart belirsizlikler $u(T_1) = 0.50$ °C, $u(T_2) = 0.01$ °C, $u(T_3) = 0.05$ °C

3.2.2 Ötektik nokta bileşim değerlerinin belirlenmesi

Kristalizörlerde buz ve tuz kristallerinin aynı anda bulunduğundan hem mikroskop hem de çıplak gözle yapılan incelemeler ile emin olunduktan sonra ötektik nokta bileşimlerinin belirlenmesi için her iki kristalizörden sıvı örnekler alınmıştır. Yaklaşık 1 saat süren numune toplama işlemlerinden sonra ötektik nokta sıcaklıkları olarak, en az 30 dakika boyunca ölçülen sıcaklık değerlerinin ortalama ölçümleri alınmıştır. Her deney için belirlenen ortalama ötektik bileşim değerleri Çizelge 3.10, Çizelge 3.11 ve Çizelge 3.12'de sunulmuştur.

Borik asit–su, H₃BO₃–H₂O, ikili sisteminin ortalama ötektik nokta bileşimi ağırlıkça % 2.37±0.07, boraks–su, Na₂B₄O₇–H₂O, ikili sisteminin ortalama ötektik nokta bileşimi ağırlıkça % 1.05±0.06 ve sodyum metaborat–su, NaBO₂–H₂O, ikili sisteminin ortalama ötektik nokta bileşimi ise ağırlıkça % 13.4±0.09 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.10 : H₃BO₃–H₂O ikili sistemi için ötektik bileşim değerleri.^a

	dalga boyu (nm) ^b , S, wt %					
	B_182	B_182	B_208	B_208	B_249	B_249
Deney 1	2.23	2.45	2.43	2.51	2.56	2.27
Deney 2	2.12	2.34	2.08	2.36	1.94	2.11
Deney 3	2.23	2.33	2.44	2.50	2.55	2.16
Deney 4	2.00	2.14	1.97	2.22	2.26	1.99
Deney 5	2.19	2.42	2.48	2.58	2.57	2.30
Deney 6	2.20	2.45	2.43	2.55	2.56	2.28
Deney 7	2.18	2.44	2.35	2.52	2.55	2.26
Deney 8	2.15	2.44	2.38	2.55	2.56	2.30
Deney 9	2.12	2.35	2.32	2.45	2.46	2.21
Deney 10	2.22	2.43	2.45	2.51	2.56	2.24
Deney 11	2.73	2.83	2.84	2.95	2.99	2.74
Deney 12	2.01	2.29	2.18	2.38	2.38	2.15
Deney 13	2.30	2.63	2.47	2.69	2.72	2.48
Deney 14	2.25	2.53	2.51	2.66	2.67	2.34
Deney 15	2.24	2.44	2.50	2.60	2.59	2.32
Deney 16	2.19	2.47	2.30	2.54	2.58	2.32
Deney 17	2.09	2.17	2.19	2.29	2.33	2.06
Deney 18	2.22	2.35	2.33	2.54	2.56	2.23
Deney 19	2.22	2.57	2.42	2.67	2.66	2.40
Deney 20	2.21	2.28	2.30	2.40	2.41	2.18
Deney 21	2.23	2.46	2.44	2.54	2.57	2.26
Deney 22	2.07	2.28	2.05	2.32	1.82	2.06
Deney 23	2.29	2.53	2.51	2.61	2.65	2.33
Deney 24	2.15	2.19	2.18	2.26	2.33	2.02
Deney 25	2.23	2.46	2.49	2.58	2.58	2.37
Ortalama				2.37		
Standart sapma				0.21		

^a P = 101.3 kPa, çözünürlük için relatif genişletilmiş belirsizlik $u_r(S) = 0.07$ (0.95 güven aralığı).^b ICP-OES cihazı ile en az 3 tekrarlı radyal veya aksiyel ölçümün ortalaması alınmıştır.**Çizelge 3.11 : Na₂B₄O₇–H₂O ikili sistemi için ötektik bileşim değerleri.^a**

	dalga boyu (nm) ^b , S, wt %					
	B_182	B_182	B_208	B_208	B_249	B_249
Deney 1	0.99	1.08	0.98	1.10	1.08	0.99
Deney 2	1.02	1.09	0.99	1.10	1.10	1.00
Deney 3	1.02	1.10	1.00	1.12	1.11	1.01
Deney 4	1.03	1.11	1.01	1.13	1.12	1.02
Deney 5	1.02	1.10	1.00	1.11	1.11	1.01
Deney 6	1.01	1.08	0.98	1.09	1.09	0.99
Deney 7	0.99	1.08	0.98	1.18	1.08	0.99
Deney 8	1.01	1.10	1.00	1.11	1.10	1.01
Deney 9	0.99	1.08	0.97	1.09	1.17	0.99
Deney 10	0.81	0.90	0.79	0.82	0.90	0.80
Deney 11	1.02	1.09	0.99	1.10	1.10	1.00
Deney 12	1.02	1.10	1.00	1.12	1.11	1.01
Deney 13	0.98	1.07	0.97	1.08	1.07	0.98
Deney 14	1.02	1.10	1.00	1.11	1.11	1.01
Deney 15	1.12	1.20	1.09	1.30	1.21	1.11
Deney 16	0.99	1.08	0.99	1.09	1.09	0.99
Deney 17	1.01	1.10	0.99	1.11	1.10	1.01
Deney 18	1.25	1.34	1.23	1.35	1.34	1.25
Deney 19	1.02	1.10	1.00	1.12	1.11	1.01
Deney 20	0.89	0.97	0.88	0.99	0.98	0.88
Deney 21	1.07	1.14	1.04	1.16	1.15	1.06
Deney 22	1.01	1.08	0.98	1.09	1.09	0.99
Deney 23	1.04	1.12	1.03	1.14	1.13	1.03
Deney 24	1.01	1.10	0.99	1.11	1.10	1.01
Deney 25	0.99	1.08	0.97	1.09	1.08	0.99
Ortalama				1.05		
Standart sapma				0.09		

^a P = 101.3 kPa, çözünürlük için relatif genişletilmiş belirsizlik $u_r(S) = 0.06$ (0.95 güven aralığı).^b ICP-OES cihazı ile en az 3 tekrarlı radyal veya aksiyel ölçümün ortalaması alınmıştır.

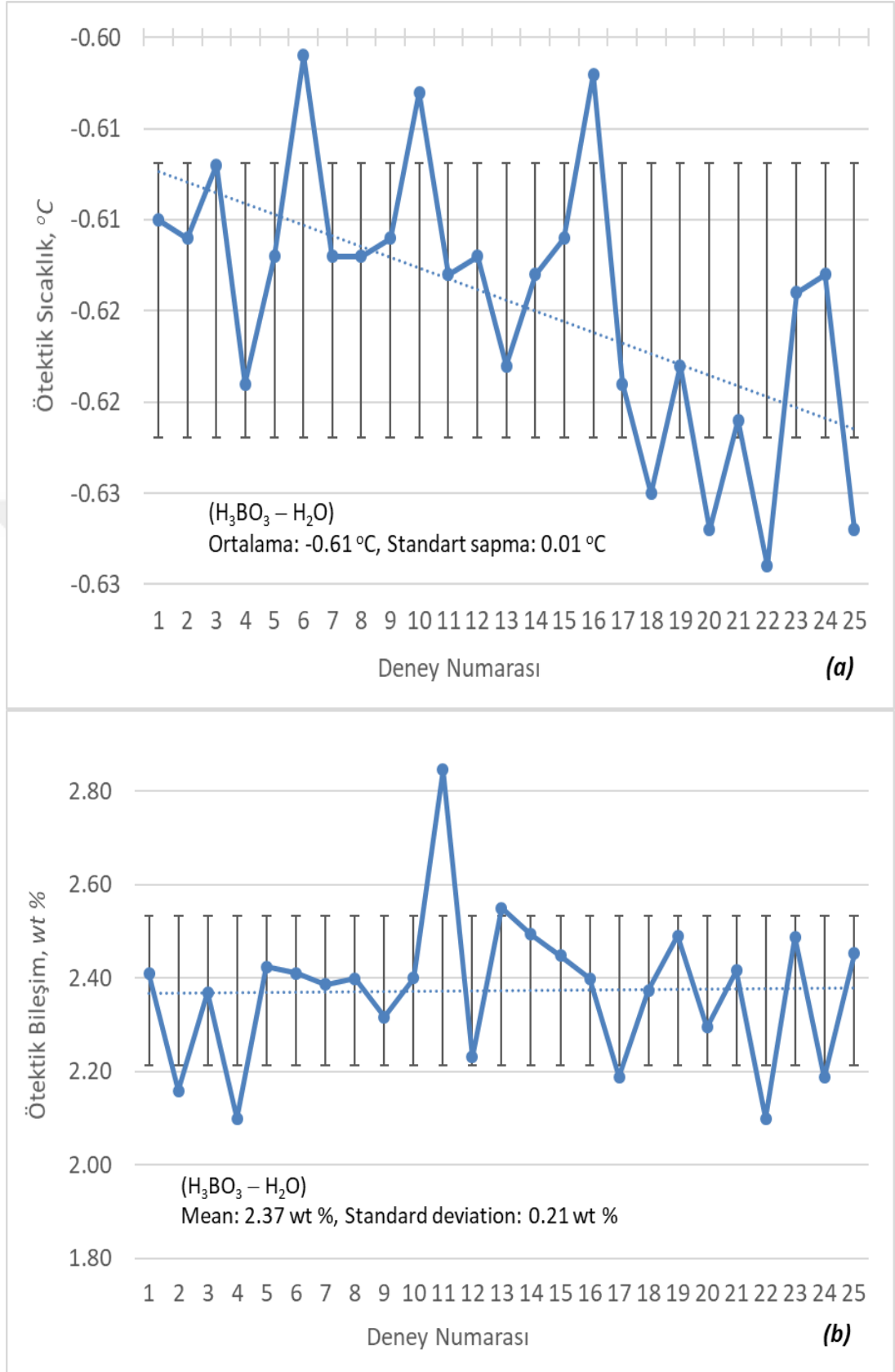
Çizelge 3.12 : NaBO₂–H₂O ikili sistemi için ötektik bileşim değerleri.^a

	dalga boyu (nm) ^b , S, wt %					
	B_182	B_182	B_208	B_208	B_249	B_249
Deney 1	13.22	13.61	12.97	13.42	13.27	13.07
Deney 2	12.23	12.40	11.81	12.17	12.22	12.02
Deney 3	13.66	13.99	13.40	13.78	13.69	13.54
Deney 4	13.85	14.20	13.68	14.00	13.89	13.73
Deney 5	13.67	13.91	13.39	13.70	13.75	13.53
Deney 6	13.48	13.65	13.01	13.36	13.39	13.20
Deney 7	13.22	13.52	13.13	13.33	13.31	13.09
Deney 8	13.59	13.97	13.32	13.71	13.58	13.49
Deney 9	13.25	13.56	12.95	13.32	13.25	13.18
Deney 10	13.24	13.63	12.99	13.45	13.29	13.10
Deney 11	12.24	12.41	11.82	12.18	12.23	12.03
Deney 12	13.68	14.00	13.42	13.79	13.70	13.55
Deney 13	13.87	14.23	13.70	14.02	13.91	13.75
Deney 14	13.73	13.93	13.39	13.70	13.74	13.53
Deney 15	13.48	13.65	13.01	13.36	13.39	13.20
Deney 16	13.23	13.54	13.14	13.35	13.33	13.11
Deney 17	13.59	13.97	13.31	13.71	13.59	13.50
Deney 18	13.25	13.59	12.95	13.33	13.25	13.18
Deney 19	13.67	13.99	13.41	13.78	13.69	13.54
Deney 20	13.86	14.22	13.69	14.01	13.90	13.74
Deney 21	13.72	13.93	13.38	13.69	13.73	13.52
Deney 22	13.47	13.64	13.00	13.35	13.38	13.19
Deney 23	13.22	13.53	13.13	13.34	13.32	13.10
Deney 24	13.59	13.96	13.30	13.70	13.58	13.49
Deney 25	13.24	13.58	12.94	13.32	13.25	13.17
Ortalama				13.40		
Standart sapma				0.47		

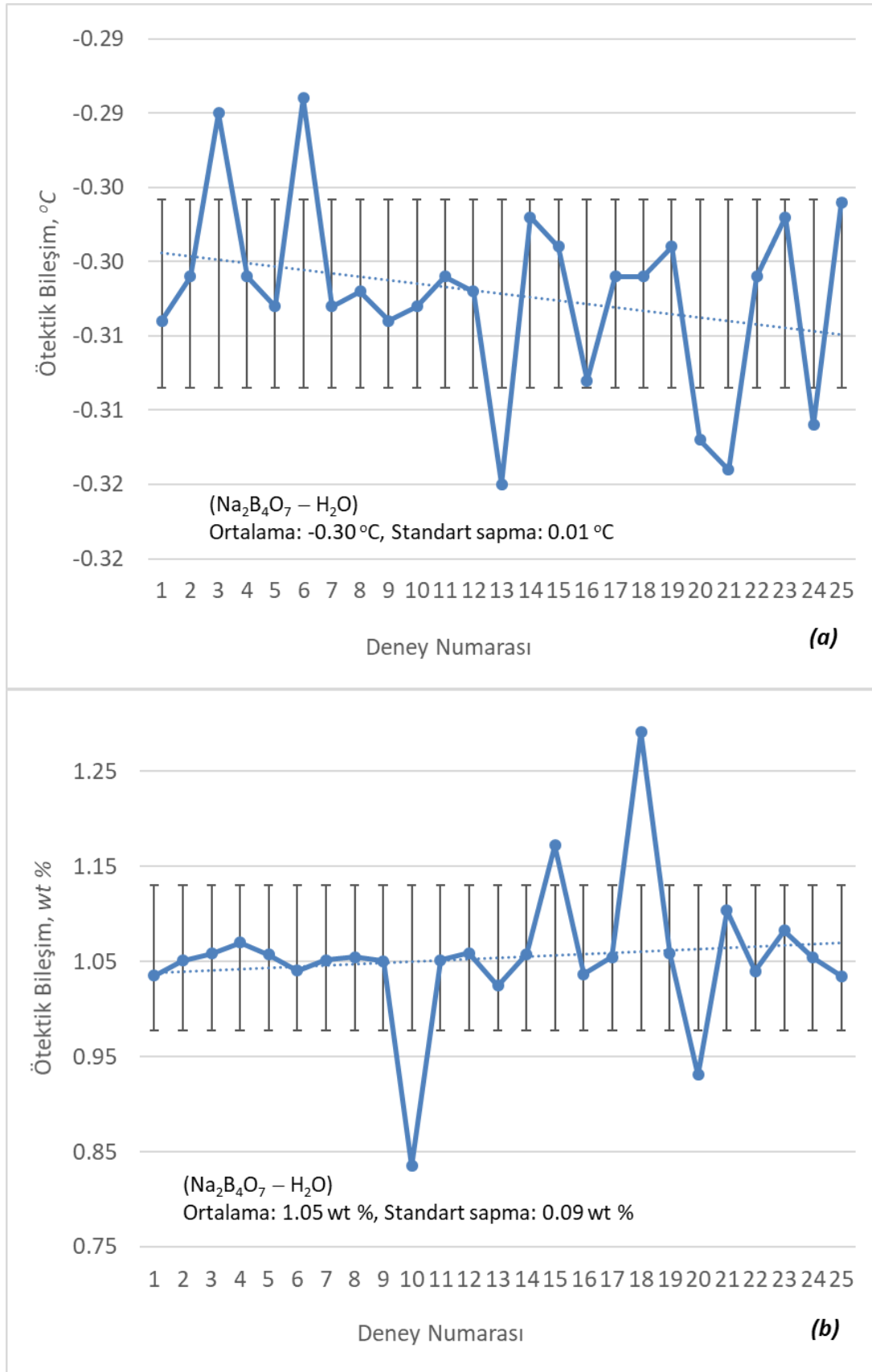
^a P = 101.3 kPa, çözünürlük için relatif genişletilmiş belirsizlik $u_r(S) = 0.09$ (0.95 güven aralığı).

^b ICP-OES cihazı ile en az 3 tekrarlı radyal veya aksiyel ölçümün ortalaması alınmıştır.

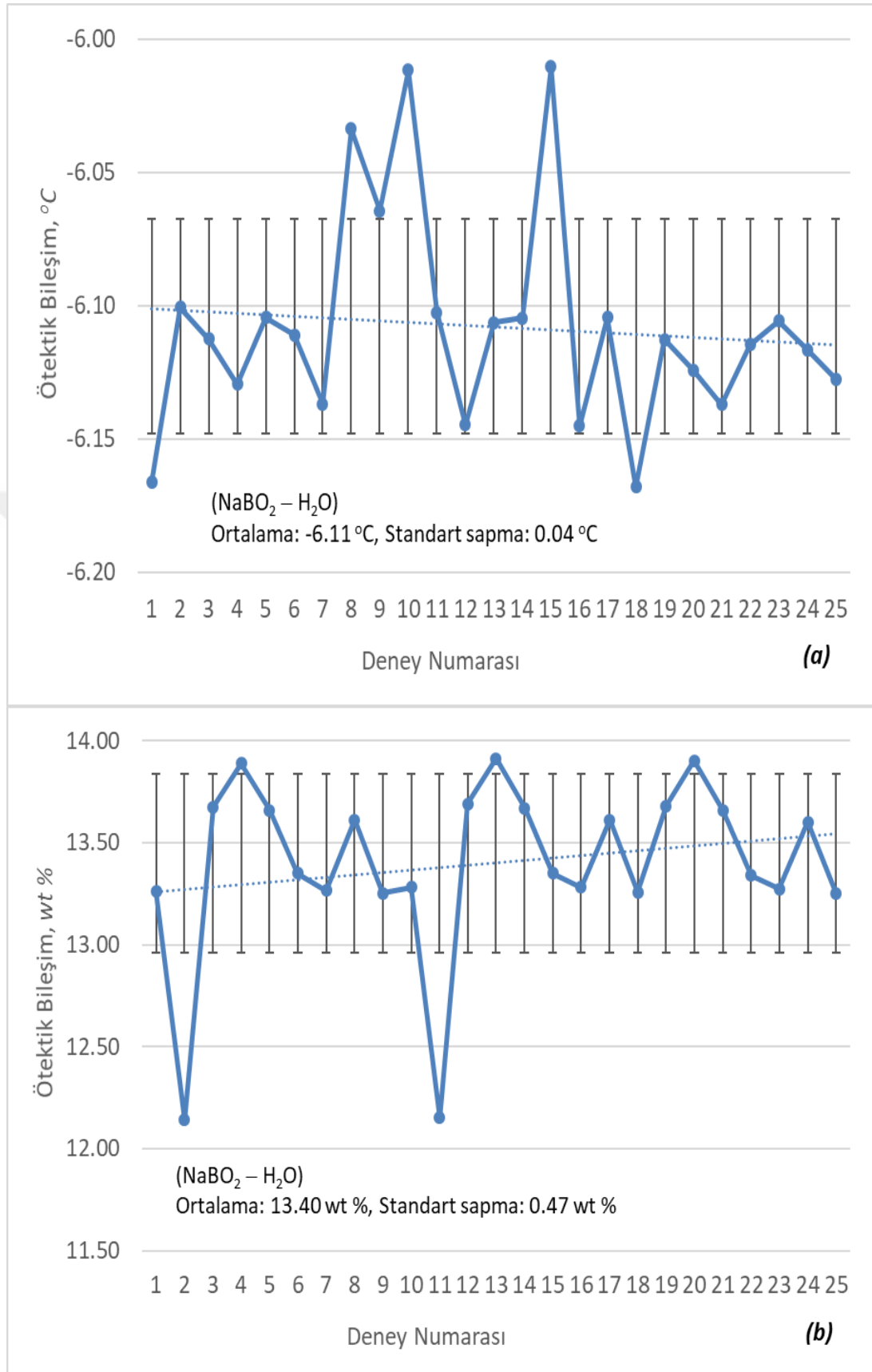
Ötektik sıcaklık ölçümü deneysel verileri için hesaplanan ortalama ve standart sapma değerleri sırasıyla borik asit, boraks ve sodyum metaborat için Şekil 3.7(a), Şekil 3.8(a) ve Şekil 3.9(a)'da gösterilmiştir. Ötektik bileşim belirleme deneysel verileri için hesaplanan ortalama ve standart sapma değerleri de sırasıyla borik asit, boraks ve sodyum metaborat için Şekil 3.7(b), Şekil 3.8(b) ve Şekil 3.9(b)'de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere, ölçülen ve hesaplanan veriler için ilgili tablolarda verilen belirsizliklerle hesaplanan standart sapma değerleri, deneysel çalışmaların ve sonuçların oldukça tutarlı olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.7 : H₃BO₃–H₂O sistemi için ortalama ve standart sapma değerleri
(a) ötektik sıcaklık ve (b) ötektik bileşim.



Şekil 3.8 : Na₂B₄O₇–H₂O sistemi için ortalama ve standart sapma değerleri
(a) ötektik sıcaklık ve (b) ötektik bileşim.



Şekil 3.9 : NaBO₂–H₂O sistemi için ortalama ve standart sapma değerleri
(a) ötektik sıcaklık ve (b) ötektik bileşim.

Yapılan deneysel çalışmalar ile elde edilen ötektik nokta parametreleri ile literatürde bulunan veriler Çizelge 3.13'te özet olarak karşılaştırılabilmesi için sunulmuştur. Buna göre elde edilen deneysel veriler literatür verileri ile oldukça uyumludur.

Çizelge 3.13 : Tüm ikili sistemler için ölçülen ötektik nokta parametreleri.

Ötektik bileşim parametreleri	H ₃ BO ₃ -H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ -H ₂ O	NaBO ₂ -H ₂ O
Bileşim (% , <i>Literatür</i>)	2.46 ^a (2.51 ^d)	1.03 ^b (1.06 ^d)	13.10 ^c
Bileşim (% , <i>bu çalışma</i>)	2.37 (±0.07)	1.05 (±0.06)	13.40 (±0.09)
Bileşim (mol/mol H ₂ O, <i>Literatür</i>)	0.0073 ^a	0.00093 ^b	0.041 ^c
Bileşim (mol/mol H ₂ O, <i>bu çalışma</i>)	0.0071	0.00095	0.042
Sıcaklık (°C, <i>Literatür</i>)	-0.76 ^a (0.75 ^d)	-0.42 ^b (0.74 ^d)	-5.77 ^c
Sıcaklık (°C, <i>bu çalışma</i>)	-0.614 (±0.005)	-0.302 (±0.005)	-6.108 (±0.009)

^a Referans 60, ^b Referans 61, ^c Referans 63, ^d Referans 10.

3.2.3 Tane boyutu dağılımı ölçümleri

Ötektik nokta belirleme çalışmaları sırasında tuz ve buz kristallerinin aynı anda ötektik bileşime sahip ana çözelti içinde bulunduğundan emin olabilmek adına Nikon LV100POL optik mikroskop ile kristalizörden alınan buz numuneleri incelenmiştir. Optik mikroskop ile alınan buz ve tuz kristallerinin görüntüleri üzerinde yapılan incelemelerde borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat tetrahidrat kristallerinin geometrileri hakkında da bilgi sahibi olunmuştur. Optik mikroskop görüntüleri ile kristallerin şekilleri yanında, tek tek yapılan ölçümlerle, tane boyutları hakkında da genel bir fikir sahibi olunabilmektedir.

Tane boyutu dağılımlarının ölçümü ise Malvern marka Mastersizer 3000 model lazer ışık saçılımı veya kırınımı yöntemi kullanan bir tane boyutu ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analitik cihaz ISO 13320:2009 (tane boyutu analizi – lazer kırınım yöntemleri) standardını karşılamakta, 10 nanometre ile 3500 µm ölçüm aralığı ve %0.5'in altında varyasyona sahip tekrarlanabilirlik değerine sahiptir. Analitik cihaz ile tane boyutu dağılımı ölçümü için atmosferik şartlarda kurutulmuş kristallerin hava ile ölçüm imkanı bulunmakta ancak optik mikroskopa göre oldukça fazla kristal numunesi miktarları gerektirmektedir. Bu nedenle pilot ölçek ötektik kristalizörde gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmaları ile elde edilen toz numunelerinde hava ile ölçüm çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tane boyutu dağılımı ölçüm çalışmaları için gereken kristal numuneleri pilot ölçek ötektik kristalizörde gerçekleştirilen kristalizasyon deneyleri ile elde edilmiş olup gerçekleştirilen deneylere ait şartlar borik asit için Çizelge 3.14, boraks için Çizelge 3.15 ve sodyum metaborat için Çizelge 3.16’da verilmiştir.

Çizelge 3.14 : Borik asit ötektik kristalizasyon deney şartları.

Deney kodu*	H11	H12 (Emet)	H13	H14	H15	H16
Deneysel parametre/sistem			H ₃ BO ₃ –H ₂ O			Birim
Şarj çözelti bileşimi (borik asit)	1.17	1.62	2.25	3.7	2.03	1.62 %
Şarj çözelti bileşimi (bor)	2037	2835	3927	6468	3555	2835 ppm B
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)			2.37			%
Kristalizör besleme bölme kodu			2			-
Sirkülasyon giriş bölmesi kodu			4			-
Çözelti besleme debisi			50			mL/dak
Çözelti kalma süresi (τ)			5			saat
Sirkülasyon debisi			5			L/dak
Karıştırma/sıyırma hızı			35			devir/dak
Toplam şarj çözelti miktarı			60			L
Toplam deney süresi			20			saat
Kristal numuneleri için şarj süresi			30			dak
Kristal numune alma süresi			30			dak
Deney sayısı			6			adet
Soğutma gücü (0 °C’de)			1.25			kWh
Kristalizör sıcaklığı (ortalama) (± 0.04 °C)			-0.60			°C
Termostatik sirkülatör sıcaklığı (ortalama)			-4.4			°C

* Deney kodlarının açıklamaları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.15 : Boraks dekahidrat ötektik kristalizasyon deney şartları.

Deney kodu*	N11	N12	N13	N14 (Kırka)	N15	
Deneysel parametre/sistem			Na ₂ B ₄ O ₇ –H ₂ O			Birim
Şarj çözelti bileşimi (boraks)	0.51	1.01	1.57	1.98	2.25	%
Şarj çözelti bileşimi (bor)	1090	2164	3365	4256	3927	ppm B
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)			1.05			%
Kristalizör besleme bölme kodu			2			-
Sirkülasyon giriş bölgesi kodu			4			-
Çözelti besleme debisi			50			mL/dak
Çözelti kalma süresi (τ)			5			saat
Sirkülasyon debisi			5			L/dak
Karıştırma/sıyırma hızı			35			devir/dak
Toplam şarj çözelti miktarı			60			L
Toplam deney süresi			20			saat
Kristal numuneleri için şarj süresi			30			dak
Kristal numune alma süresi			30			dak
Deney sayısı			5			adet
Soğutma gücü (0 °C'de)			1.25			kWh
Kristalizör sıcaklığı (ortalama) (± 0.04 °C)			-0.38			°C
Termostatik sirkülatör sıcaklığı (ortalama)			-3.9			°C

* Deney kodlarının açıklamaları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Pilot ölçek ötektik kristalizörden aralıklarla alınan kristaller ceketli bir nuçe filtre ile süzölmüş, aglomerasyonu önlemek ve nem içeriğini düşürmek için hekzan fazlası ile öteleme yapılarak filtrasyon sonrası kurutulmuştur. Cam mikro fiber filtre kağıdı kullanılan filtrasyon işlemlerinde yaklaşık 750 mBar vakumla 1 saat kadar kristallerde kalabilecek hekzan kurutulmuş ve atmosferik kurumaya bırakılmıştır. Filtrasyon işlemlerinde kullanılan n-hekzan o tuzun katısı ile en az 1 gün doygun hale gelmesi için bekletilmiştir.

Çizelge 3.16 : Sodyum metaborat tetrahidrat ötektik kristalizasyon deney şartları.

Deney kodu	M10	M11	Birim
Deneyisel parametre/sistem	NaBO ₂ –H ₂ O		
Şarj çözelti bileşimi (sodyum metaborat)	13.79	14.05	%
Şarj çözelti bileşimi (bor)	10810	11019	ppm B
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)	13.40		%
Kristalizör besleme bölme kodu	2		-
Sirkülasyon giriş bölmesi kodu	4		-
Çözelti besleme debisi	50		mL/dak
Çözelti kalma süresi (τ)	5		saat
Sirkülasyon debisi	5		L/dak
Karıştırma/sıyırma hızı	35		devir/dak
Toplam şarj çözelti miktarı	60		L
Toplam deney süresi	20		saat
Kristal numuneleri için şarj süresi	30		dak
Kristal numune alma süresi	30		dak
Deney sayısı	2		adet
Soğutma gücü (0 °C'de)	1.25		kWh
Kristalizör sıcaklığı (ortalama)	-6.13		°C
Termostatik sirkulatör sıcaklığı (ortalama)	-10.74		°C

Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre borik asit için tane boyutu dağılımı değerleri Çizelge 3.17’de ve tane boyutu analizlerine ait analiz sonuçları EK A Şekil A.1 ve Şekil A.2’de verilmiştir. Boraks için ölçülen tane boyutu dağılımı değerleri Çizelge 3.18’de ve tane boyutu analizlerine ait analiz sonuçları EK A Şekil A.3 ve Şekil A.4’de verilmiştir. Sodyum metaborat için ölçülen tane boyutu dağılımı değerleri ise Çizelge 3.19’da ve tane boyutu analizlerine ait analiz sonuçları EK A Şekil A.5’te verilmiştir.

Borik asit toz numuneleri ile kuru yapılan ölçümler sırasında cihazın lazer geçen sıvı hücresinin camına yapışan 10-15 µm altındaki kristallerin cama yapışarak ölçüm hassasiyetini etkilediği belirlenmiş olup bu nedenle her bir borik asit numunesi için ilk alınan ölçüm değerleri değerlendirmeye alınmıştır.

Çizelge 3.17 : Borik asit tane boyutu dağılımı ölçüm sonuçları.

DENEY KODU ^c	Span	Uniformity	Yüzey alanı m ² /kg	D[3,2] ^a (yüzey alanı ortalaması) μm	D[4,3] ^b (hacim ortalaması) μm	Dv(10) μm	Dv(50) μm	Dv(90) μm
H11	1.090	0.339	92.75	44.9	57.3	30.5	54.3	89.7
H12	1.084	0.336	91.80	45.4	57.7	30.9	54.7	90.2
H13	1.127	0.350	93.91	44.4	57.7	30.0	54.5	91.4
H14	1.121	0.348	94.51	44.1	57.2	29.8	54.0	90.4
H15	1.181	0.369	101.50	41.0	55.2	27.2	52.2	88.8
H16	1.178	0.368	100.60	41.4	55.5	27.4	52.5	89.2
Ortalama	1.130	0.352	95.85	43.5	56.8	29.3	53.7	90.0

^a Yüzey alanı ölçümüne göre belirlenen ortalama tane boyutu demektir.

^b Hacimsel ölçüm ve hesaplama tekniğine göre belirlenen ortalama tane boyutu demektir.

^c Deney kodlarının açıklamaları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Borik asit için elde edilen tane boyutu dağılımı ölçüm sonuçları incelendiğinde yaklaşık aynı ortalama tane boyutuna sahip kristallerin elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Hacim ortalaması ölçüm tekniğine göre ortalama ~ 57 μm ve yüzey alanı ölçüm tekniğine göre ortalama ~ 44 μm tane boyutuna sahip kristaller elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Hacimsel ortalama göre analize esas sayımı yapılan toplam kristal sayısının %90'ının tane boyutunun ortalama ~ 90 μm ve altında olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.18 : Boraks dekahidrat tane boyutu dağılımı ölçüm sonuçları.

DENEY KODU ^c	Span	Uniformity	Yüzey alanı m ² /kg	D[3,2] ^a (yüzey alanı ortalaması) μm	D[4,3] ^b (hacim ortalaması) μm	Dv(10) μm	Dv(50) μm	Dv(90) μm
N11	1.857	0.573	238.30	14.6	25.3	7.7	21.8	48.2
N12	1.904	0.589	244.00	14.2	25.1	7.5	21.4	48.3
N13	1.883	0.582	242.70	14.3	25.1	7.6	21.5	48.0
N14	1.872	0.578	241.90	14.3	25.1	7.6	21.6	48.0
N15	1.891	0.585	244.70	14.2	25.0	7.5	21.4	47.9
Ortalama	1.881	0.581	242.32	14.3	25.1	7.6	21.5	48.1

^a Yüzey alanı ölçümüne göre belirlenen ortalama tane boyutu demektir.

^b Hacimsel ölçüm ve hesaplama tekniğine göre belirlenen ortalama tane boyutu demektir.

^c Deney kodlarının açıklamaları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Boraks için yapılan kristalizasyon deneylerinden elde edilen kristallerin tane boyutu dağılımı ölçümlerine göre tüm deneylerde aynı ortalama tane boyutuna sahip kristallerin elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Hacim ortalaması ölçüm tekniğine göre ortalama ~ 25 μm ve yüzey alanı ölçüm tekniğine göre ortalama ~ 14 μm tane boyutuna sahip kristaller elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Boraks dekahidrat kristalleri için hacimsel ortalama göre analize esas sayımı yapılan toplam kristal sayısının %90'ının tane boyutunun ortalama ~ 48 μm ve altında olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.19 : Sodyum metaborat tetrahidrat tane boyutu dağılımı ölçüm sonuçları.

DENEY KODU	Span	Uniformity	Yüzey alanı	D[3,2] ^a (yüzey alanı ortalaması)	D[4,3] ^b (hacim ortalaması)	Dv(10)	Dv(50)	Dv(90)
			m ² /kg	µm	µm	µm	µm	µm
M10	2.170	0.727	285.00	12.1	22.7	7.3	16.7	43.5
M11	1.903	0.585	270.00	12.8	21.2	7.7	17.4	40.7
Ortalama	2.037	0.656	277.50	12.4	21.9	7.5	17.0	42.1

^a Yüzey alanı ölçümüne göre belirlenen ortalama tane boyutu demektir.

^b Hacimsel ölçüm ve hesaplama tekniğine göre belirlenen ortalama tane boyutu demektir.

Dispersant olarak havanın kullanıldığı tane boyutu dağılımı ölçümlerinde borik asit, boraks ve sodyum metaborat kristalleri için kırılma indisleri için sırasıyla 1.38 [75], 1.47 [76] ve 1.39 [77] değerleri kullanılmıştır.

Pilot ölçekli ötektik kristalizörde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile elde edilen sodyum metaborat tetrahidrat kristallerinin tane boyutu dağılımı ölçümleri ile aynı ortalama tane boyutuna sahip kristallerin elde edildiği anlaşılmaktadır. Hacim ortalaması ölçüm tekniğine göre ortalama ~ 22 µm ve yüzey alanı ölçüm tekniğine göre ortalama ~ 12 µm tane boyutuna sahip kristaller elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Hacimsel ortalamaya göre analize esas sayımı yapılan toplam kristal sayısının %90'ının tane boyutunun ortalama ~ 42 µm ve altında olduğu belirlenmiştir.

Aynı ikili sistemlerle yapılan deneysel çalışmalar ile elde edilen kristallerin ortalama tane boyutu dağılımı değerlerinin birbirine yakın olduğu anlaşılmaktadır. Kristalizasyon deney şartları incelendiğinde her bir ikili sistem için tek farklı parametrenin şarj çözeltideki bor konsantrasyonu olduğu görülmektedir. 15 L hacimli ötektik kristalizöre 3 L/saat debide farklı konsantrasyonlarda çözelti şarjı yapılmakta ve bor içeriğine göre her deneyde aynı kalma sürelerinde sistemden kristal lapası uzaklaştırılmaktadır. Bu nedenlerle aynı ortalama tane boyutu dağılımına sahip kristaller elde edilmiştir.

Tane boyutu dağılımı analizi sonuçları incelendiğinde hacimsel ortalamaya göre borik asit kristallerinin 57 µm, boraks dekahidrat kristallerinin 25 µm ve sodyum metaborat tetrahidrat kristallerinin ise 22 µm ortalama tane boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle yüzey alanı ortalaması ile elde edilen bu sonuçlar optik mikroskop ile yapılan incelemelerdeki gözlemleri oldukça doğrular niteliktedir.

3.3 Pilot Ölçekli Ötektik Kristalizasyon Çalışmaları

Ötektik kristalizör hacmi yaklaşık 15 L olup 1 üst, 2 ara ve 1 alt bölmeden oluşmaktadır. Her bir kristalizasyon deneyi yaklaşık 15 L şarj ile yapılmıştır. Her deneyde atık su besleme sıcaklığı $0\pm0.05^{\circ}\text{C}$ ve şarj debisi 50 mL/dak olup kristalizasyon deney süresi en az 5 saat olmuştur. Ötektik kristalizörde optimum atık su besleme ve sirkülasyon giriş yerinin belirlenmesi çalışmalarında sadece sentetik olarak hazırlanmış ötektik noktanın altındaki bileşimlere sahip çözeltiler kullanılmıştır.

Kristalizör atık su şarjı bor konsantrasyonunun ve kristalizörden toplanan buz/temiz su ile yapılan dekantasyon işleminin üretilen buz bor bileşimine olan etkilerinin belirlenmesinde ise sentetik çözeltiler yanında Emet Bor İşletmesi'nden temin edilen borik asit içerikli endüstriyel atık su ile Kırka Bor İşletmesi'nden temin edilen boraks içerikli endüstriyel atık su da kullanılmıştır. Ötektik kristalizasyon deneylerinde kullanılan tüm sentetik ve endüstriyel atık su bileşimleri deney kodları ile birlikte borik asit ve boraks için sırasıyla Çizelge 3.20 ve Çizelge 3.21'de verilmiştir.

Buna göre Çizelge 3.20'de ötektik kristalizörde $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$ sistemi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan borik asit çözeltilerine ait bileşimler yer almaktadır. B10 deney kodu ile verilen bileşimdeki sentetik çözelti kristalizöre taze çözelti besleme yerinin belirlenmesi için yapılan deneyde kullanılan çözeltidir. S10 deney kodu ile verilen bileşimdeki sentetik çözelti kristalizöre sirkülasyon giriş yerinin belirlenmesi için yapılan deneyde kullanılan çözeltidir.

H11/H11-D, H12/H12-D (Emet), H13/H13-D, H14/H14-D, H15-D ve H16-D deney kodları ile verilen bileşimlerdeki sentetik ve endüstriyel atık su çözeltileri ise, kristalizöre beslenen taze çözelti konsantrasyonunun ve üretilen buz ile yapılan dekantasyon işleminin, üretilen veya elde edilen buz içindeki bor konsantrasyonuna olan etkilerinin belirlenmesi için yapılan deneylerde kullanılan çözeltilerdir.

Çizelge 3.21'de ötektik kristalizörde $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ sistemi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan boraks çözeltilerine ait bileşimler yer almaktadır. B11 deney kodu ile verilen bileşimdeki sentetik çözelti kristalizöre taze çözelti besleme yerinin belirlenmesi için yapılan deneyde kullanılan çözeltidir. S11 deney kodu ile verilen bileşimdeki sentetik çözelti kristalizöre sirkülasyon giriş yerinin belirlenmesi için yapılan deneyde kullanılan çözeltidir.

Çizelge 3.20 : Pilot ölçek kristalizörde kullanılan çözeltilerin bileşimleri (borik asit).

Deneysel parametre	Başlangıç çözelti bileşimi (borik asit), %	Başlangıç çözelti bileşimi** (bor), ppm
Deney Kodu ^f / Sistem	$H_3BO_3-H_2O$	
Ötektik Nokta	2.37	4143
B10 ^a	2.11	3694
S10 ^b	2.04	3572
H11 ^c /H11-D ^d	1.17	2037
H12 ^c /H12-D ^d (Emet) [*]	1.62	2835
H13 ^c /H13-D ^d	2.25	3927
H14 ^c /H14-D ^d	3.70	6468
H15-D ^e	2.03	3555
H16-D ^e	2.27	3972

* Emet Bor İşletmesi'nden temin edilen borik asit içeren atık sudur.

** Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerin bor bileşimi analizleri ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

^a Borik asit için kristalizör atık su besleme yeri belirleme deney kodu (sirkülasyon ve dekantasyon yok).

^b Borik asit için kristalizöre sirkülasyon giriş yeri belirleme deney kodu (sirkülasyon var, dekantasyon yok).

^c Borik asit için dekantasyon yapılmayan kristalizasyon deney kodları (sirkülasyon var, dekantasyon yok).

^d Borik asit için dekantasyon yapılan kristalizasyon deney kodları (dekantasyon ve sirkülasyon var).

^e Borik asit için 7 kademe yıkama yapılan deney kodları (dekantasyon ve sirkülasyon var).

^f Deney kodlarının açıklamaları ayrıca Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.21 : Pilot ölçek kristalizörde kullanılan çözeltilerin bileşimleri (boraks).

Deneysel parametre / sistem	Başlangıç çözelti bileşimi (boraks), %	Başlangıç çözelti bileşimi** (bor), ppm
Deney Kodu ^f / Sistem	$Na_2B_4O_7-H_2O$	
Ötektik Nokta	1.05	2256
B11 ^a	0.98	2121
S11 ^b	0.98	2108
N11 ^c /N11-D ^d	0.51	1090
N12 ^c /N12-D ^d	1.01	2164
N13 ^c /N13-D ^d	1.57	3365
N14 ^c /N14-D (Kırka) ^{d,*}	1.98	4256
N15-D ^e	1.57	3381

* Kırka Bor İşletmesi'nden temin edilen borik asit içeren atık sudur.

** Bor bileşimi analizleri ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

^a Boraks için kristalizör atık su besleme yeri belirleme deney kodu (sirkülasyon ve dekantasyon yok).

^b Boraks için kristalizöre sirkülasyon giriş yeri belirleme deney kodu (sirkülasyon var, dekantasyon yok).

^c Boraks için dekantasyon yapılmayan kristalizasyon deney kodları (sirkülasyon var, dekantasyon yok).

^d Boraks için dekantasyon yapılan kristalizasyon deney kodları (dekantasyon ve sirkülasyon var).

^e Boraks için 7 kademe yıkama yapılan deney kodu (dekantasyon ve sirkülasyon var).

^f Deney kodlarının açıklamaları ayrıca Çizelge 3.2'de verilmiştir.

N11/N11–D, N12/N12–D, N13/N13–D, N14/N14–D (Kırka) ve N15-D deney kodları ile verilen bileşimlerdeki sentetik ve endüstriyel atık su çözeltileri ise, kristalizöre beslenen taze çözelti konsantrasyonunun ve üretilen buz ile yapılan dekantasyon işleminin, üretilen veya elde edilen buz/temiz su içindeki bor konsantrasyonuna olan etkilerinin belirlenmesi için yapılan deneylerde kullanılan çözeltilerdir.

Kristalizasyon çalışmalarında kullanılmış olan, Kırka ve Emet Bor işletmelerinden temin edilen, endüstriyel atık sulara ait bor bileşimleri ile diğer safsızlıklara ait bileşim değerleri Çizelge 3.22’de verilmiştir. Emet atık suyunda bor kirliliği yanında kalsiyum ve kükürt, Kırka atık suyunda ise ağırlıklı kükürt ile potasyum safsızlıkları bulunmaktadır.

Çizelge 3.22 : Bor işletmelerinden temin edilen endüstriyel atık suların bileşimleri.

Bileşen/safsızlık*	B	Na	Mg	Li	K	Ca	S	Fe
Atık su tipi / Birim	ppm							
H12/H12-D Emet (H_3BO_3)	2835	228	362	10	28	338	867	16
N14/N14-D Kırka ($Na_2B_4O_7$)	4256	4022	15	107	195	2	565	2

* Bor ve diğer safsızlık bileşimi analizleri ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

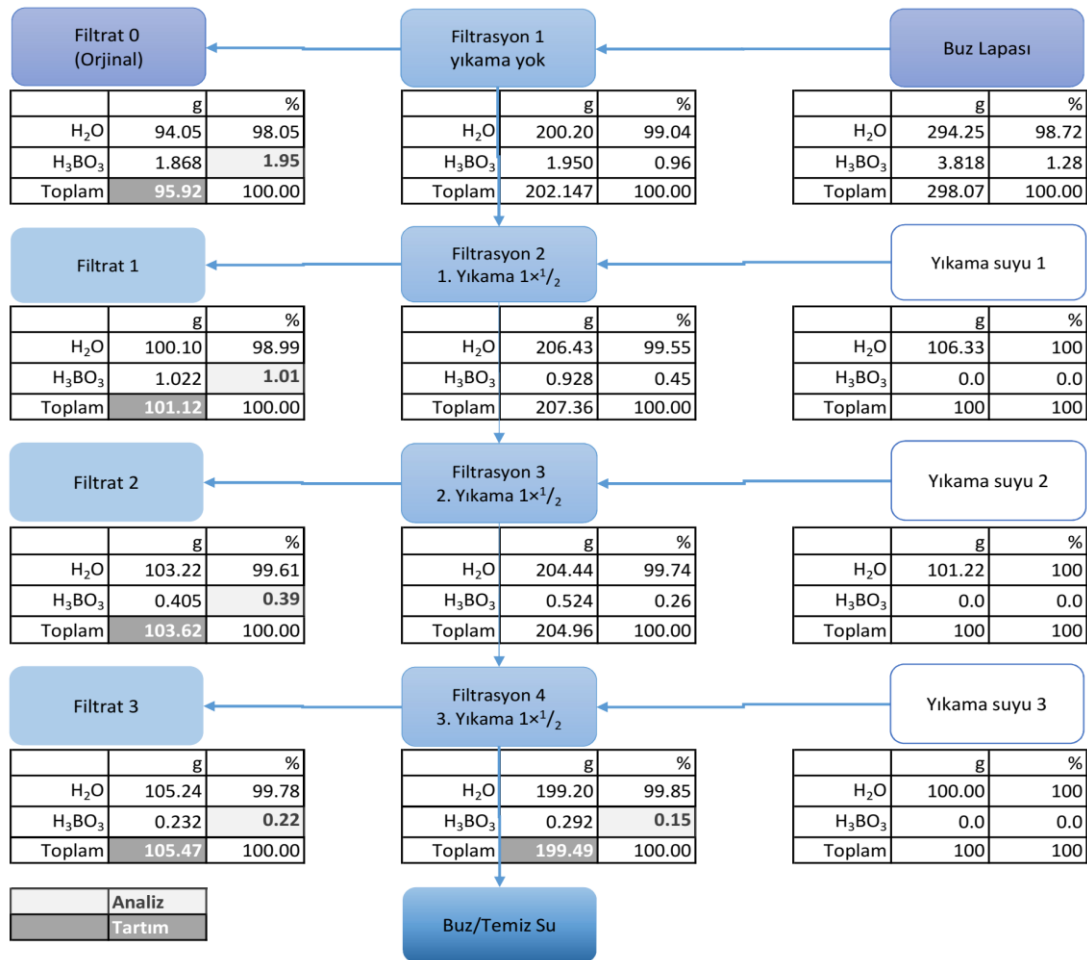
3.3.1 Ötektik kristalizasyon buz yıkama işlemleri

Her bir ikili sistem için ($H_3BO_3-H_2O$ ve $Na_2B_4O_7-H_2O$) kristalizasyon deneyi kristalizör ötektik bileşime ve yatışkın hale getirildikten sonra (yaklaşık 45 litre şarj) en az 15 litre çözelti şarjı ile gerçekleştirilmiştir. Her bir kristalizasyon deneyinde, ötektik kristalizörün en üst bölmesinde yüzen buz kristalleri 1.7 mm tel aralıklı (12 mesh) bir süzgeç elek yardımı ile kristalizörün en üstündeki kapaklı delikten alınmıştır. Her bir buz numunesi yaklaşık toplam 300 gram ağırlıkta olacak şekilde terazi üzerinde bekletilen bir nuçe filtre yardımıyla tartılarak örnekleme yapılmıştır. Yaklaşık 300 gram olarak toplanan lapa şeklindeki buz kristalleri yapılan vakum filtrasyonu sonrası yaklaşık 200’er mL buz hacmi elde edilebildiği belirlenmiştir. Buna göre kristalizörden toplanan buz numunesi hacmi yaklaşık 200 mL olacak şekilde her bir yıkama kademesinde $0\pm0.05^\circ C$ ’de bekletilen 100 mL hacmindeki saf su (hacimce $1/1/2$) ile yıkanmıştır.

İlk vakum filtrasyonu ile alınan orijinal filtrat ve buz numuneleri ile 3 kademe saf su ile yıkamalardan alınan filtrat ve buz/temiz su örnekleri, tartım ve enstrümental

analizler sonrası bor içerikleri belirlenmiştir. Kristalizasyon çalışmaları sırasında buz/temiz su numunelerinin tartım ve bor bileşimi değerleri kullanılarak kütle dengesi hesaplamaları yapılmıştır.

Kütle dengesi hesaplamaları ile elde edilen veriler, tartım ve ölçüm değerleri ile karşılaştırılmış, bor bileşiği ve toplam kütle dengesinde hata oranının %5'in üstünde olduğu deneylerin tamamı tekrarlanmıştır. H11-D kodlu borik asit ötektik kristalizasyon deneyinde buz/temiz su numuneleri ile gerçekleştirilen yıkama çalışması için (ilk kademe vakum filtrasyon, sonra 3 kademe öteleme şekilde yıkama prosesi) yapılan kütle dengesi hesaplamaları Şekil 3.10'da verilmiştir. Yapılan bu kütle dengesi tartımlardan, analizlerden veya yanlış örneklemeden kaynaklanabilecek hataları azaltmak amacı taşımaktadır. Yıkama işlemleri sırasında kristalizörün konik taban kısmında bulunan küresel vana ile 15 ila 30 dakika gibi zaman aralıklarında çöken tuz kristalleri alınmıştır.



Şekil 3.10 : H11-D kodlu borik asit deneyi yıkama çalışması kütle dengesi

Şekil 3.10’da borik asit (% 1.17) için verilen kütle dengesi hesaplamaları ile kristalizörden alınan buz/temiz su numuneleri tartım ve analizleri ile elde edilen verilerin arasındaki farklar Çizelge 3.23’te sunulmuştur. Buna göre borik asit kütle dengesinde % 4.07, toplam kütle dengesinde ise % 4.91 kadar bir fark bulunmaktadır. Bu fark filtrasyonlar sırasında eriyen buzun filtrata geçen ve tartımlar sırasında örnek kaplarında kalan miktar hakkında bilgi vermektedir.

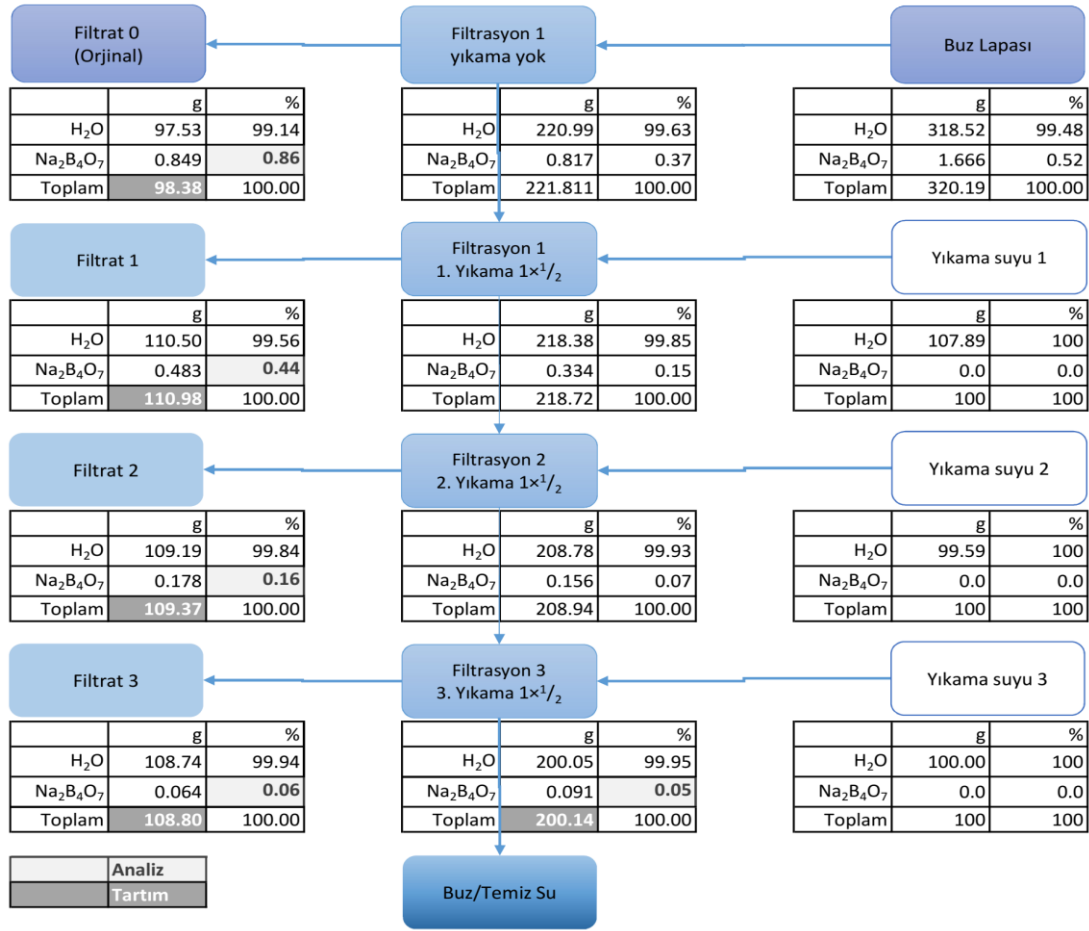
Çizelge 3.23 : Borik asit kristalizasyonu yıkama ölçüm ve kütle dengesi farkları.

Ölçüm ve kütle dengesi parametreleri	Miktar	Birim
Deney kodu	H11–D	-
Şarj atık su borik asit bileşimi	1.17	%
Toplam giren borik asit miktarı (analiz ve tartım)	3.988	gram
Toplam çıkan borik asit miktarı (kütle dengesi)	3.818	gram
Ölçüm ve kütle dengesi arasındaki fark	4.26	%
Toplam giren buz/temiz su miktarı (tartım)	209.80	gram
Toplam çıkan buz/temiz su miktarı (kütle dengesi)	199.49	gram
Tartım ve kütle dengesi arasındaki fark	4.91	%

N11–D kodlu boraks (% 0.51) ötektik kristalizasyon deneyinde buz/temiz su numuneleri ile gerçekleştirilen yıkama çalışması için yapılan kütle dengesi hesaplamaları Şekil 3.11’de verilmiştir. Şekil 3.11’de boraks için verilen kütle dengesi hesaplamaları ile kristalizörden alınan buz/temiz su numuneleri tartım ve analizleri ile elde edilen verilerin arasındaki farklar Çizelge 3.24’te verilmiştir. Buna göre boraks kütle dengesinde % 4.93, toplam kütle dengesinde ise % 3.55 kadar bir fark bulunmaktadır.

Çizelge 3.24 : Boraks kristalizasyonu yıkama ölçüm ve kütle dengesi farkları.

Ölçüm ve kütle dengesi parametreleri	Miktar	Birim
Deney kodu	N11–D	-
Şarj atık su boraks bileşimi	0.51	%
Toplam giren boraks miktarı (analiz ve tartım)	1.752	gram
Toplam çıkan boraks miktarı (kütle dengesi)	1.666	gram
Ölçüm ve kütle dengesi arasındaki fark	4.93	%
Toplam giren buz/temiz su miktarı (tartım)	207.50	gram
Toplam çıkan buz/temiz su miktarı (kütle dengesi)	200.14	gram
Tartım ve kütle dengesi arasındaki fark	3.55	%



Şekil 3.11 : N11-D kodlu boraks deneyi yıkama çalışması kütle dengesi

3.3.2 Ötektik kristalizasyon ile elde edilen kristaller

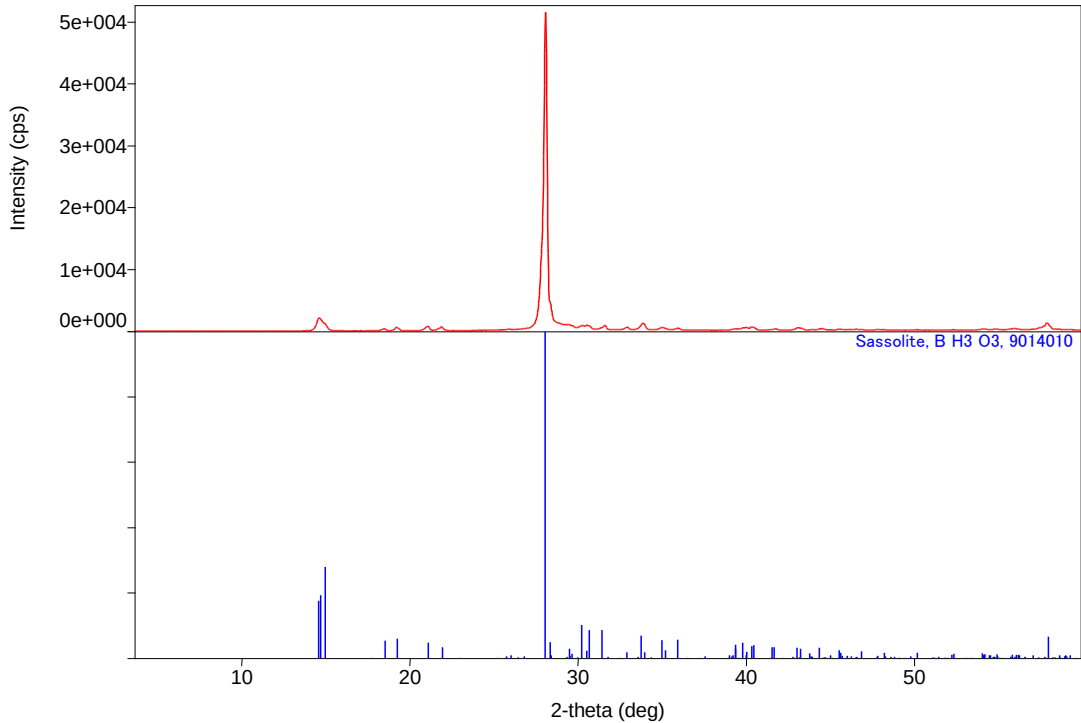
Her bir ikili sistem için (H₃BO₃-H₂O ve Na₂B₄O₇-H₂O) kristalizasyon deneyi kristalizör ötektik bileşime ve yatışkın hale getirildikten sonra (yaklaşık 45 litre şarj sonrası) en az 15 litre çözelti şarjı ile gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon çalışmalarında buz yıkama çalışmaları sırasında yaklaşık 5 saat süren 15 L çözelti şarjı (kalma süresi 5 saat) ile her bir deneyde ortalama 200–250 gram kadar borik asit veya boraks dekahidrat kristalleri elde edilmiştir. Tuz kristalleri buz yıkama çalışmasını müteakip 30 dakikada bir sadece en alt konik kısımda birikenler olmak üzere yaklaşık 200 mL ana çözelti ile birlikte alınmıştır.

Ötektik kristalizasyon çalışmalarında elde edilen borik asit ve boraks dekahidrat kristalleri ceketli bir nuçe filtre ile ilk vakum filtrasyonu sonrasında ağırlıkça 1/1 kademe 0±0.05°C'de bekletilen saf su ile yıkanarak atmosferik şartlarda kurumaya bırakılmıştır. Ötektik kristalizörde sentetik olarak hazırlanan ve endüstriyel atık sular ile yapılan kristalizasyon çalışmaları ile elde edilen borik asit ve boraks dekahidrat

kristal ürünlerine ait bileşimler ICP-OES cihazı ile belirlenerek Çizelge 3.25'te verilmiştir. Katı numuneler saflık ve safsızlık tayinleri için analitik cihazın saptama sınırına göre (detection limit) konsantre veya seyreltik olacak şekilde suda çözülerek analizleri yapılmıştır. Borik asit ve boraks dekahidrat toz ürünlerinin tamamının saflıklarının ağırlıkça % 96 ve üstünde olduğu ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Buna göre Çizelge 3.25'te H12 ve H12-D deney kodları ile verilen Emet ve N14 ve N14-D deney kodları ile verilen Kırka atık sularından teknik saflıkta ürünler elde edilebilmesinin mümkün olduğu anlaşılmaktadır.

Çalışma şartları ve sonuçları H12 ve H12-D deney kodları ile verilen, Emet Bor İşletmesi'nden temin edilen ve borik asit içeren endüstriyel atık su ile yapılan, ötektik kristalizasyon çalışması ile elde edilen toz ürüne (borik asit) ait kristallerin XRD spektrumu Şekil 3.12'de, optik mikroskop görüntüsü ise Şekil 3.13'te verilmiştir.

N14 ve N14-D deney kodları ile verilen Kırka Bor İşletmesi'nden temin edilen ve boraks içeren endüstriyel atık su ile yapılan ötektik kristalizasyon çalışmaları ile elde edilen toz ürüne (boraks dekahidrat) ait kristallerin XRD spektrumu ise Şekil 3.14'te, optik mikroskop görüntüsü ise Şekil 3.15'te verilmiştir.



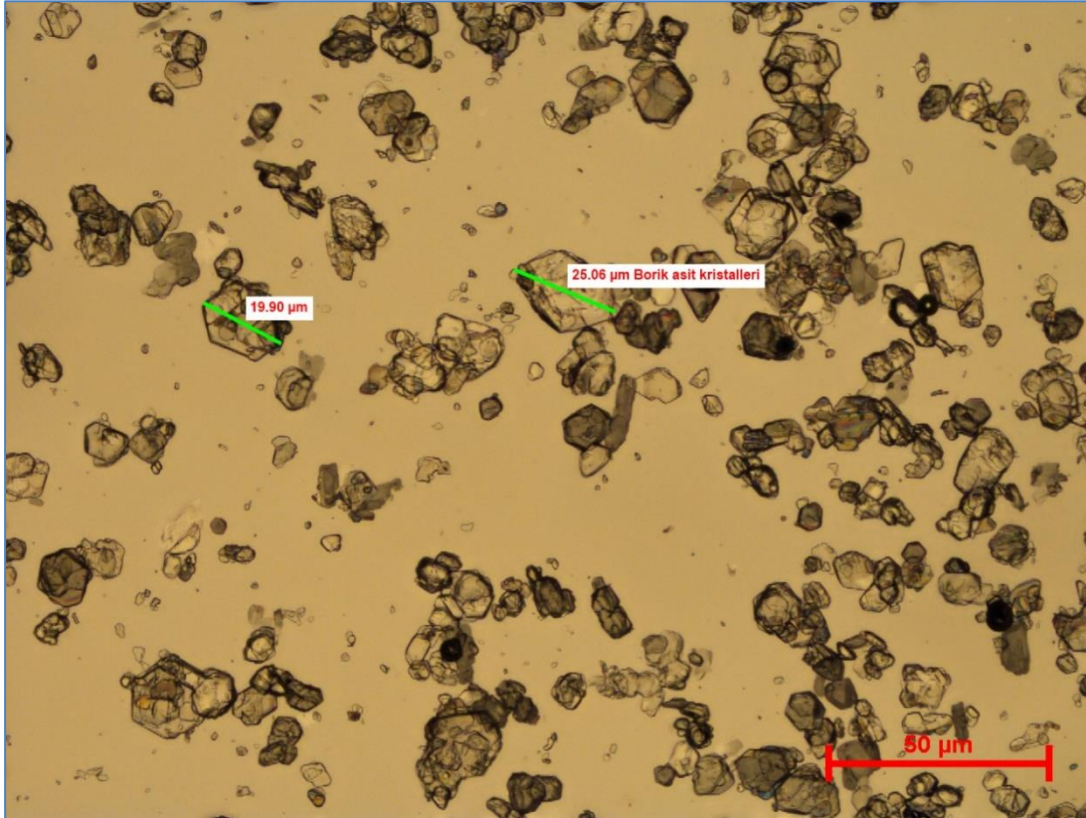
Şekil 3.12 : Borik asit atık suyundan elde edilen kristallerin XRD spektrumu.

Çizelge 3.25 : Kristalizörde üretilen borik asit ve boraks kristallerinin bileşimleri.

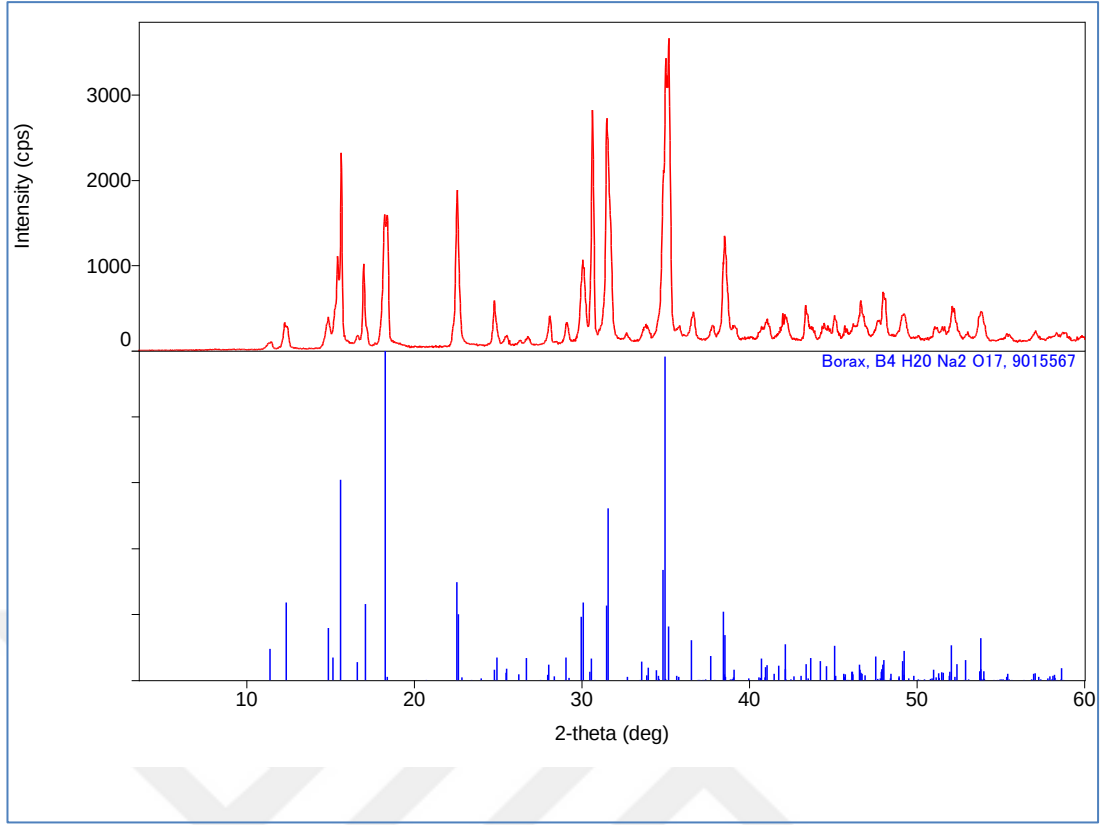
Deney kodu	Borik asit	Boraks dekahidrat	B
	% w/w ^a		ppm ^b
H11/H11-D	98.27	-	171,807
H12/H12-D (Emet)	98.08	-	171,475
H13/H13-D	98.04	-	171,402
H14/H14-D	98.15	-	171,599
H15-D	97.95	-	171,250
H16-D	98.51	-	171,219
N11/N11-D	-	96.71	109,647
N12/N12-D	-	97.33	110,357
N13/N13-D	-	96.96	109,940
N14/N14-D (Kırka)	-	96.68	109,617
N15-D	-	96.32	109,212

^a Kalan miktarın nem olduğu (borik asit için ~ % 2 ve boraks dekahidrat için ~ % 4) kabul edilmiştir.

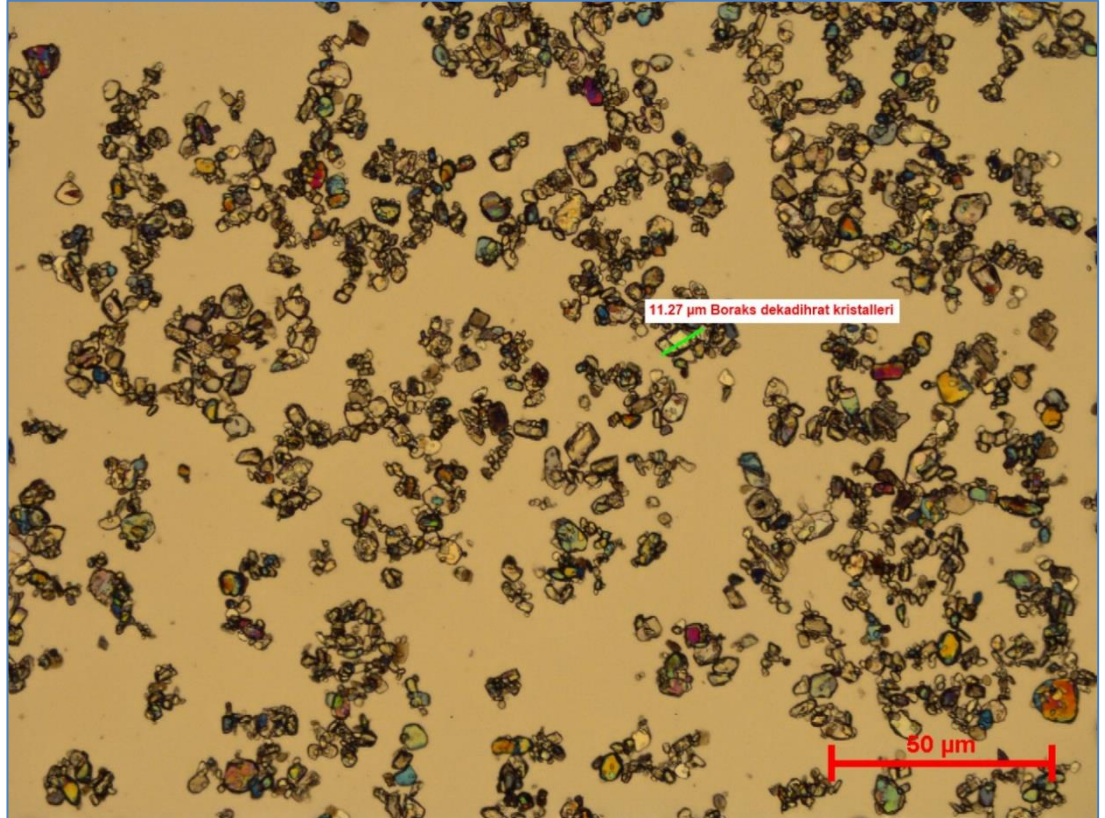
^b Kristal örneklerinin bor içerikleri ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 3.13 : Emet atık suyundan elde edilen borik asit kristalleri.



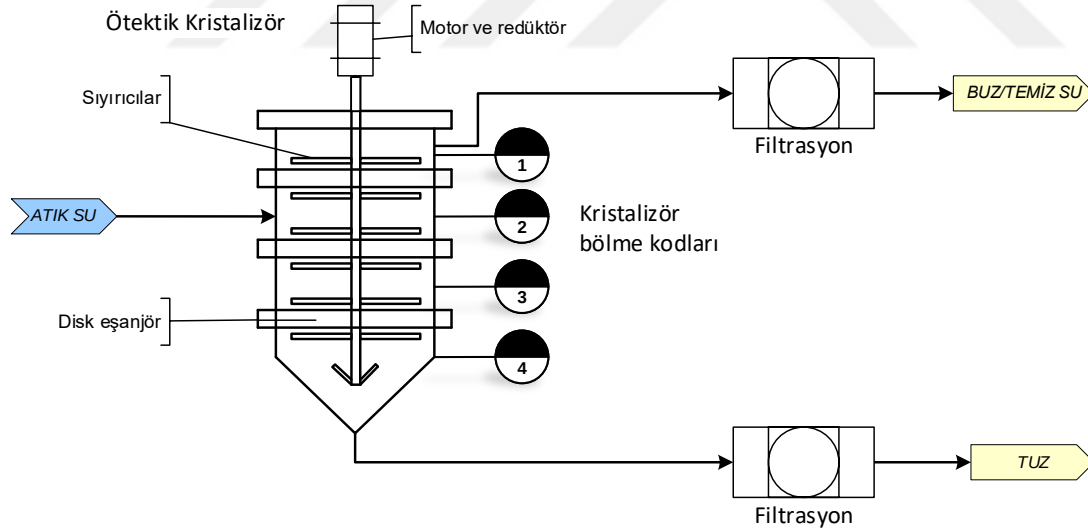
Şekil 3.14 : Boraks atık suyundan elde edilen kristallerin XRD spektrumu.



Şekil 3.15 : Kırka atık suyundan elde edilen boraks dekahidrat kristalleri.

3.3.3 Kristalizöre atık su besleme yerinin belirlenmesi

İmalatı ve deneme üretimi çalışmaları ile yapılan iyileştirmeler sonrası kristalizöre 0 ± 0.05 °C’de taze çözelti veya atık su besleme yerinin/bölmesinin belirlenmesi için borik asit ve boraks ötektik kristalizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her bir ikili sistem için ($H_3BO_3-H_2O$ ve $Na_2B_4O_7-H_2O$) kristalizör ötektik bileşime ve yatışkın hale geldikten sonra ötektik kristalizasyon çalışmaları ötektik noktaya yakın konsantrasyondaki sentetik olarak hazırlanmış 1’er adet borik asit ve boraks çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Besleme yerinin belirlenmesi için hazırlanan borik asit çözeltisi % 2.113 (3694 ppm bor) ve boraks çözeltisi ise % 0.983 (2121 ppm bor) konsantrasyona sahip olup her iki bileşim de ötektik noktanın altındadır. Her bir besleme yeri deneyi en az 15 L şarj ile gerçekleştirilmiş, kristalizörde sirkülasyon yapılmamış ve buz/temiz su numunelerine de dekantasyon işlemi uygulanmamıştır. Besleme yeri belirleme çalışmalarında Şekil 3.16’da verilen akım şeması ile Çizelge 3.26’da verilen deneysel şartlar uygulanmıştır. Kristalizör 4 bölme veya kompartımandan oluşmakta olup Şekil 3.16’da gösterildiği gibi en üst kompartıman 1 nolu en alt kompartıman ise 4 numara olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.16 : Ötektik kristalizör besleme yeri belirleme çalışması akım şeması.

Besleme yeri en az 15 L çözelti şarjından sonra değiştirilerek kristalizörde üretilen buz lapası örneklemeleri en üstten ve katı borik asit veya boraks dekahidrat kristalleri ise en alt bölmeden alınmıştır. B10 ve B11 kodlu borik asit ve boraks besleme bölmesi belirleme çalışmalarına ait deneysel çalışma sonuçları sırasıyla Çizelge 3.27 ve Çizelge 3.28’de verilmiştir.

Çizelge 3.26 : Ötektik kristalizör çözelti besleme yeri belirleme deney şartları.

Deney kodu	B10	B11	Birim
Deneysel parametre/sistem	H ₃ BO ₃ -H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ -H ₂ O	Birim
Şarj çözelti bileşimi (borik asit/boraks)	2.113	0.983	%
Şarj çözelti bileşimi (bor)	3694	2121	ppm B
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)	2.37	1.05	%
Kristalizör besleme bölme kodu ^a	-	-	-
Sirkülasyon giriş bölme kodu ^b	-	-	-
Kristalizör besleme debisi	50	50	mL/dak
Sirkülasyon pompa debisi	-	-	L/dak
Karıştırma/sıyırma hızı	35	35	devir/dak
Başlangıç çözelti miktarı (yatışkın halde)	15	15	L
Çözelti besleme süresi	5	5	saat
Toplam deney süresi	8	8	saat
Toplam deney sayısı	4	4	adet
Soğutma gücü (0 °C'de)	1.25	1.25	kWh
Kristalizör üst bölme sıcaklığı, T _{üst} ^c	-0.54	-0.33	°C
Kristalizör alt bölme sıcaklığı, T _{alt} ^c	-0.65	-0.44	°C
Kristalizör alt-üst sıcaklık farkı, ΔT	0.09	0.11	°C
Soğutucu akışkan giriş sıcaklığı, T _{giriş} ^d	-4.49	-3.86	°C
Soğutucu akışkan çıkış sıcaklığı, T _{çıkış} ^d	-3.93	-3.30	°C
Her bir buz/temiz su numune miktarı	~ 200	~ 200	mL
Yıkama sayısı (hacimce 1/1/2)	3	3	adet
Toplam buz/temiz su örnek sayısı	16	16	adet

^a Kristalizöre yapılan taze çözelti beslemesinin yapıldığı bölme veya kompartıman numarasıdır.

^b Kristalizör konik kısımdan alınan süspansiyonun sirkülasyon pompası ile tekrar kristalizöre beslendiği bölme veya kompartıman numarasıdır. Kompartıman numaraları Şekil 3.16'da verilmiştir.

^c Sıcaklık ölçümleri Anton Paar marka çift kanallı MKT 50 model Thermo marka Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

^d Sıcaklık ölçümleri Thermo marka G50 PC200 model termostatik sirkülatöre entegre Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

Çizelge 3.27 : B10 kodlu borik asit deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.

Deney kodu/birim	B10, Şarj bileşimi: % 2.113 H ₃ BO ₃ , 3694 ppm B							
	1. Bölme		2. Bölme		3. Bölme		4. Bölme	
Yıkama sayısı/bölme kodu	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram
Yıkama yok, buz/temiz su	1826	212.59	1835	208.93	1848	216.32	1865	220.85
1. Yıkama buz/temiz su	984	210.69	991	204.99	1032	213.42	1056	219.01
2. Yıkama buz/temiz su	596	207.85	604	202.11	636	208.58	643	213.24
3. Yıkama buz/temiz su	501	206.02	509	200.21	522	205.75	545	210.57
Yıkama yok, orjinal filtrat	3742	98.88	3751	96.12	3764	98.61	3781	99.32
1. Yıkama filtratı	2454	106.64	2476	101.97	2493	107.37	2555	110.90
2. Yıkama filtratı	978	108.34	998	105.42	1009	103.07	1026	106.09
3. Yıkama filtratı	600	107.52	620	103.87	643	106.25	645	104.74

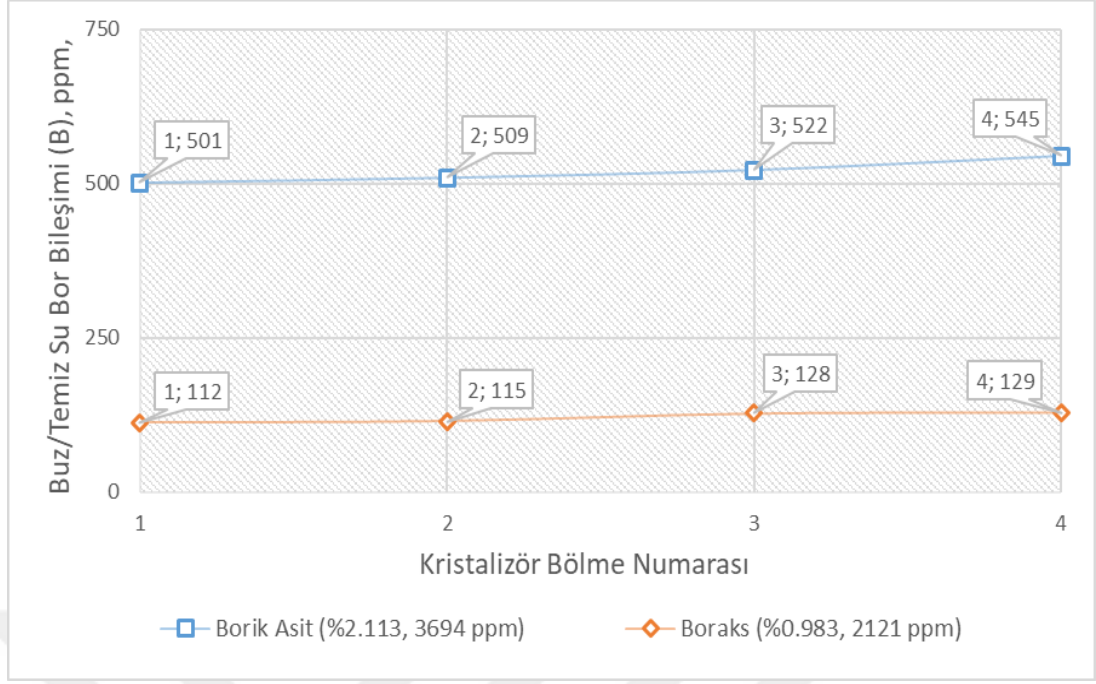
Kristalizörden alınan buz numuneleri, vakum filtrasyondan sonra hacmi yaklaşık 200 mL olacak şekilde, her bir yıkama kademesinde 0 ± 0.05 °C'de bekletilen 100 mL hacmindeki saf su (hacimce $1/1/2$) ile yıkanmıştır. İlk vakum filtrasyonu ile alınan orijinal filtrat ile 3 kademe saf su ile yıkamalardan alınan filtratlar ve buz/temiz su örneklerinin bor içerikleri enstrümental analizler ile belirlenmiştir. Kristalizasyon çalışmalarında elde edilen borik asit ve boraks dekahidrat kristalleri ilk vakum filtrasyonu sonrasında ağırlıkça 1/1 kademe 0 ± 0.05 °C'de bekletilen saf su ile yıkanarak atmosferik şartlarda kurumaya bırakılmıştır. Atmosferik şartlarda kurutulan borik asit kristallerinin % 98 ve üstü, boraks dekahidrat kristallerinin ise % 96 ve üstü saflıkta olduğu belirlenmiştir.

Borik asit kristalizasyon deneyleri ile elde edilen buz/temiz su örneklerinde hacimce $1/1/2$ yıkama çalışmaları ile tek kademe bor içeriğinin ~1000 ppm altına, iki kademe $1/1/2$ yıkama ile ~650 ppm altına ve üç kademe $1/1/2$ yıkama ile ~500 ppm civarına indirilebildiği belirlenmiştir. Boraks kristalizasyon deneyleri ile ise elde edilen buz/temiz su örneklerinde hacimce $1/1/2$ yıkama çalışmaları ile tek kademe bor içeriğinin ~500 ppm altına, iki kademe $1/1/2$ yıkama ile 200 ppm altına ve üç kademe $1/1/2$ yıkama ile ~130 ppm civarına indirilebildiği belirlenmiştir.

Çizelge 3.28 : B11 kodlu boraks deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.

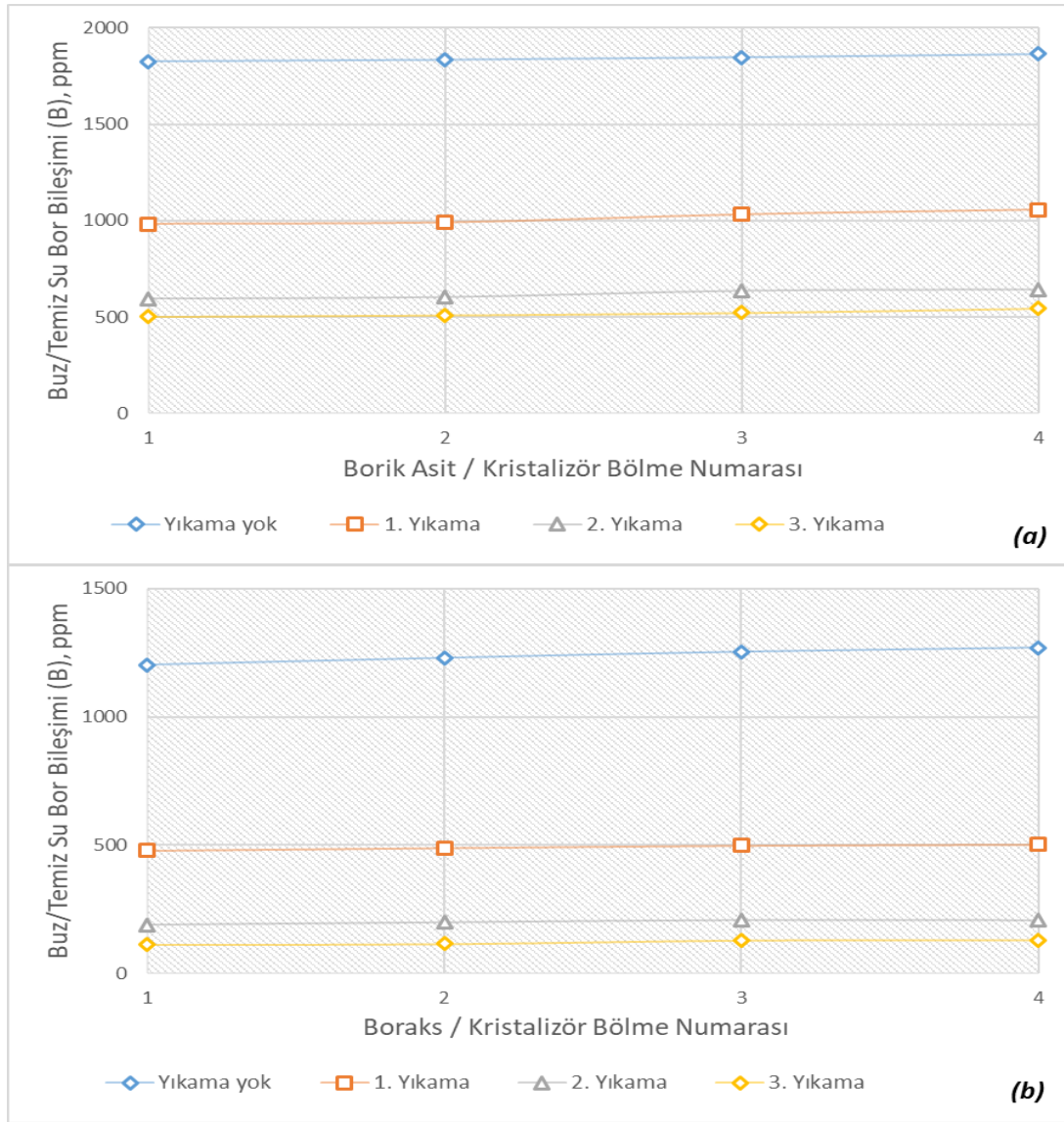
Deney kodu/birim	B11, Şarj bileşimi: % 0.983 Na ₂ B ₄ O ₇ , 2121 ppm B							
	1. Bölme		2. Bölme		3. Bölme		4. Bölme	
Yıkama sayısı/bölme kodu	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram
Yıkama yok, buz/temiz su	1202	210.46	1229	205.48	1253	217.91	1269	215.62
1. Yıkama buz/temiz su	478	204.86	489	204.74	498	210.39	503	213.07
2. Yıkama buz/temiz su	189	201.59	199	101.55	208	208.04	207	207.30
3. Yıkama buz/temiz su	112	199.51	115	197.51	128	206.97	129	203.93
Yıkama yok, orjinal filtrat	1866	98.55	1846	97.65	1835	97.41	1906	101.31
1. Yıkama filtratı	848	106.49	843	102.61	798	105.34	804	109.27
2. Yıkama filtratı	337	105.72	329	105.75	332	109.61	320	111.44
3. Yıkama filtratı	208	109.01	207	107.93	218	105.96	202	113.66

Kristalizöre besleme bölme numaralarına göre 3 kademe yıkama ile elde edilen buz/temiz su bor bileşim değerlerinin değişimleri Şekil 3.17'de verilmiştir. Borik asit ve boraks için birlikte verilen bu değerlere göre artan bölme numarasına göre veya besleme yerinin kristalizörde alt bölmelere doğru inmesi durumunda buz/temiz sudaki bor miktarı az da olsa artış göstermektedir.

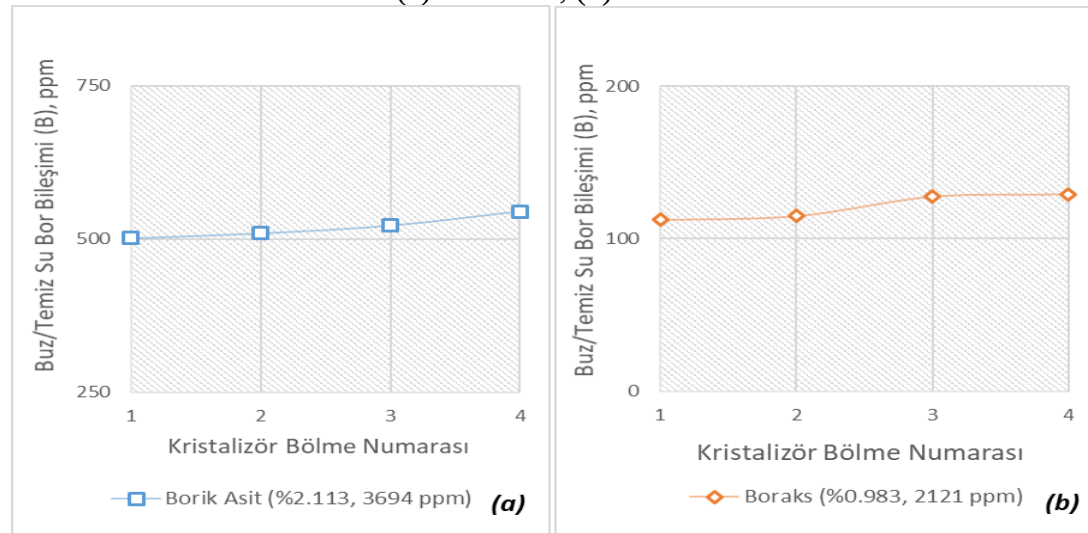


Şekil 3.17 : Kristalizör besleme giriş bölme numarasına göre buz/temiz su bileşimi.

Çizelge 3.27, Şekil 3.18(a) ve Şekil 3.19(a)'da borik asit için verilen sonuçlara göre kristalizörde besleme yerinin en alt ve en üst bölmesi (1 ve 4) olması halinde elde edilen buz/temiz su bor konsantrasyonları farkı orijinal filtrat için % 2, 1 kademe yıkama için % 7, 2 kademe yıkama için % 7 ve 3 kademe yıkama için ise % 8 civarındadır. Çizelge 3.28, Şekil 3.18(b) ve Şekil 3.19(b)'de boraks için verilen sonuçlara göre kristalizörde besleme yerinin en alt ve en üst bölmesi (1 ve 4) olması halinde elde edilen buz/temiz su bor konsantrasyonları farkı orijinal filtrat için % 5, 1 kademe yıkama için % 5, 2 kademe yıkama için % 9 ve 3 kademe yıkama için ise % 13 civarındadır. Elde edilen sonuçlara göre besleme yerinin kristalizörün en üst bölmesine yaklaşması ile buzda kalan bor miktarı az da olsa düşmektedir. Taze beslenen çözelti nispeten kristalizör sıcaklığından yüksek sıcaklıkta olmasından en üst bölmede sıcaklığın bir miktar artmasına ve dolayısıyla en üstte toplanan buz kristallerinin de bir miktar erimesine neden olmaktadır. Eriyen buz kristalleri ise en üst bölmede seyrelme etkisi ile birlikte dekantasyon etkisi ile de hapsolmuş tuz kristallerinin ayrılmasını sağlamaktadır. 1. ve 2. bölmelere yapılan beslemelere göre borik asit ve boraks için % 2 gibi oldukça düşük bir buz/temiz su bor konsantrasyonu farkı bulunduğu görülmektedir. Pilot ölçekli kristalizörde sonraki yapılan ötektik kristalizasyon deneylerinde besleme yeri olarak 2. bölme tercih edilmiştir.



Şekil 3.18 : Kristalizör besleme giriş bölümü belirleme deneyleri
(a) borik asit, (b) boraks.

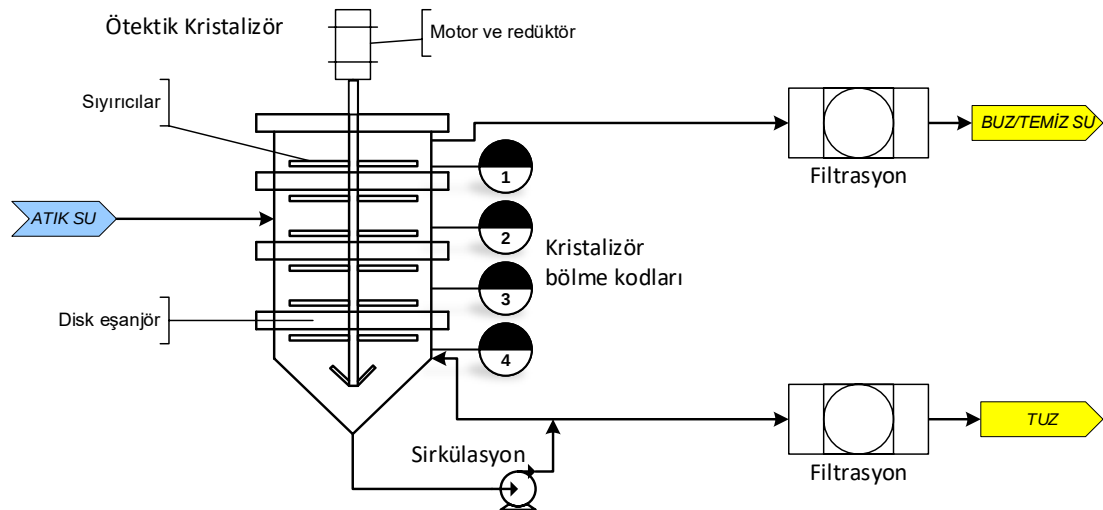


Şekil 3.19 : Kristalizör besleme giriş bölümünün buz bileşimine etkisi (a) borik asit, (b) boraks (3 kademe yıkamalar ile).

3.3.4 Kristalizöre sirkülasyon giriş yerinin belirlenmesi

Kristalizöre besleme giriş yeri olarak 2. bölme veya kompartımanın belirlenmesinden sonra her bir ikili sistem için ($H_3BO_3-H_2O$ ve $Na_2B_4O_7-H_2O$) kristalizörün en alt konik kısmından alınan süspansiyonun bir pompa yardımı ile sirküle edilerek tekrar kristalizöre hangi bölmeden verilmesi gerektiği deneysel olarak belirlenmiştir. Sirkülasyon hattının kristalizöre giriş yerinin belirlenmesi için ötektik kristalizasyon çalışmaları yine ötektik noktaya yakın konsantrasyonlardaki sentetik olarak hazırlanmış 1'er adet çözelti bileşimi ile gerçekleştirilmiştir.

Sirkülasyon hattının kristalizöre giriş veya geri dönüş bölme/kompartıman yerinin belirlenmesi için hazırlanan borik asit çözeltisi % 2.043 (3572 ppm bor) ve boraks çözeltisi ise % 0.981 (2108 ppm bor) konsantrasyona sahip olup her iki bileşim de ötektik noktanın altında seçilmiştir. Her bir sirkülasyon giriş yeri deneyi (kristalizör ötektik bileşime ve yatışkın hale geldikten sonra) en az 15 L şarj ile gerçekleştirilmiş ve buz/temiz su numunelerine dekantasyon işlemi uygulanmamıştır. Sirkülasyon hattının kristalizöre giriş yerini belirleme çalışmalarında Şekil 3.20'de verilen akım şeması ile Çizelge 3.29'da verilen deneysel şartlar uygulanmıştır. Kristalizör bölme/kompartıman kod veya numaraları Şekil 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.20 : Ötektik kristalizör sirkülasyon giriş yeri belirleme çalışması akım şeması.

Sirkülasyon hattının kristalizöre giriş yeri en az 15 L çözelti şarjından sonra değiştirilerek kristalizörde üretilen buz lapası örneklemeleri en üstten ve katı borik asit veya boraks dekahidrat kristalleri ise en alt bölmeden alınmıştır. S10 ve S11 kodlu

borik asit ve boraks sirkülasyon hattı giriş yeri belirleme çalışmalarına ait deneysel sonuçlar sırasıyla Çizelge 3.30 ve Çizelge 3.31’de verilmiştir.

Çizelge 3.29 : Ötektik kristalizör sirkülasyon giriş yeri belirleme deney şartları.

Deney kodu	S10	S11	Birim
Deneysel parametre/sistem	H ₃ BO ₃ –H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ –H ₂ O	Birim
Şarj çözelti bileşimi (borik asit/boraks)	2.043	0.981	%
Şarj çözelti bileşimi (bor)	3572	2108	ppm B
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)	2.37	1.05	%
Kristalizör besleme bölme kodu ^a	2	2	-
Sirkülasyon giriş bölme kodu ^b	-	-	-
Kristalizör besleme debisi	50	50	mL/dak
Sirkülasyon pompa debisi	5	5	L/dak
Dekantasyon sıcaklığı	-	-	°C
Karıştırma/sıyırma hızı	35	35	devir/dak
Başlangıç çözelti miktarı (yatışkın halde)	15	15	L
Çözelti besleme süresi	5	5	saat
Toplam deney süresi	8	8	saat
Toplam deney sayısı	4	4	adet
Soğutma gücü (0 °C'de)	1.25	1.25	kWh
Kristalizör üst bölme sıcaklığı, T _{üst} ^c	-0.54	-0.32	°C
Kristalizör alt bölme sıcaklığı, T _{alt} ^c	-0.65	-0.44	°C
Kristalizör alt-üst sıcaklık farkı, ΔT	0.11	0.12	°C
Soğutucu akışkan giriş sıcaklığı, T _{giriş} ^d	-4.48	-3.85	°C
Soğutucu akışkan çıkış sıcaklığı, T _{çıkış} ^d	-3.89	-3.32	°C
Her bir buz/temiz su numune miktarı	~ 200	~ 200	mL
Yıkama sayısı (hacimce 1 ^{1/2})	3	3	adet
Toplam buz/temiz su örnek sayısı	16	16	adet

^a Kristalizöre yapılan taze çözelti beslemesinin yapıldığı bölme veya kompartıman numarasıdır.

^b Kristalizör konik kısımdan alınan süspansiyonun sirkülasyon pompası ile tekrar kristalizöre beslendiği bölme veya kompartıman numarasıdır. Kompartıman numaraları Şekil 3.20’de verilmiştir.

^c Sıcaklık ölçümleri Anton Paar marka çift kanallı MKT 50 model Thermo marka Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

^d Sıcaklık ölçümleri Thermo marka G50 PC200 model termostatik sirkülatöre entegre Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

Çizelge 3.30 : S10 kodlu borik asit deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.

Deney kodu/birim	S10, Şarj bileşimi: % 2.043 H ₃ BO ₃ , 3572 ppm B							
Yıkama sayısı/bölme kodu	1. Bölme		2. Bölme		3. Bölme		4. Bölme	
	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram
Yıkama yok, buz/temiz su	1857	220.98	1838	209.79	1809	208.78	1786	215.74
1. Yıkama buz/temiz su	961	218.40	940	205.98	918	208.02	902	214.03
2. Yıkama buz/temiz su	603	216.09	584	203.21	558	207.23	543	212.88
3. Yıkama buz/temiz su	532	209.39	516	198.52	489	202.44	480	208.34
Yıkama yok, orjinal filtrat	3705	101.94	3692	96.08	3684	96.55	3676	97.78
1. Yıkama filtratı	2453	106.10	2322	108.54	2440	108.48	2326	104.53
2. Yıkama filtratı	940	106.66	866	102.92	914	109.31	885	107.57
3. Yıkama filtratı	543	102.50	487	110.85	516	111.18	513	109.46

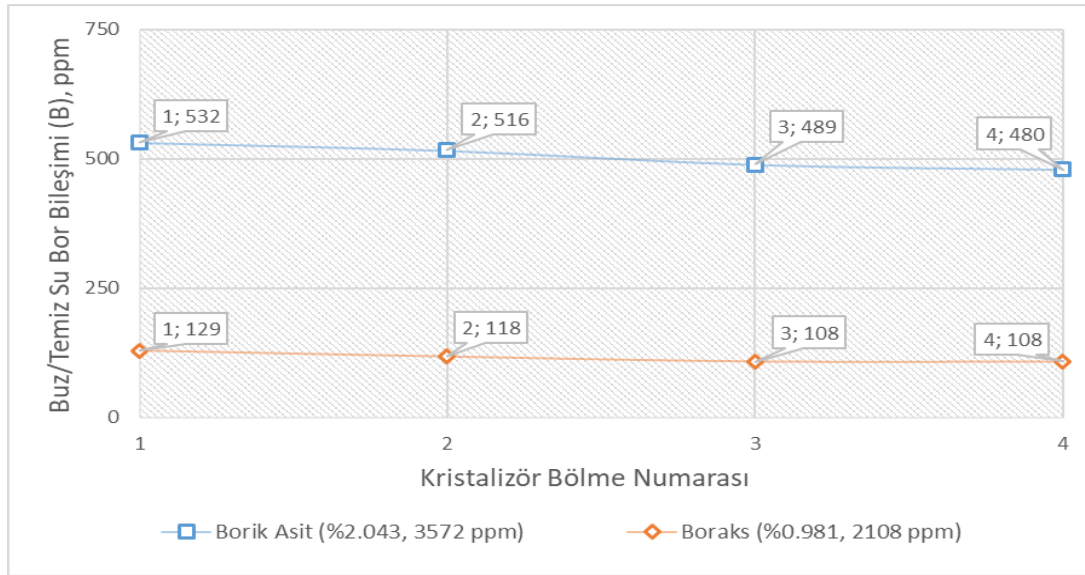
Kristalizörden alınan buz numuneleri, vakum filtrasyondan sonra hacmi yaklaşık 200 mL olacak şekilde, her bir yıkama kademesinde 0 ± 0.05 °C'de bekletilen 100 mL hacmindeki saf su (hacimce $1\frac{1}{2}$) ile yıkanmıştır. İlk vakum filtrasyonu ile alınan orijinal filtrat ile 3 kademe saf su ile yıkamalardan alınan filtratlar ve buz/temiz su örneklerinin bor içerikleri enstrümental analizler ile belirlenmiştir. Kristalizasyon çalışmalarında elde edilen borik asit ve boraks dekahidrat kristalleri vakum filtrasyonu sonrasında 1 kademe 0 ± 0.05 °C'de bekletilen ağırlıkça 1/1 saf su ile yıkanarak atmosferik şartlarda kurumaya bırakılmıştır. Atmosferik şartlarda kurutulan borik asit kristallerinin % 98 ve üstü, boraks dekahidrat kristallerinin ise % 96 ve üstü saflıkta olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.31 : S11 kodlu boraks deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.

Deney kodu/birim	S11, Şarj bileşimi: % 0.981 Na ₂ B ₄ O ₇ , 2108 ppm B							
Yıkama sayısı/bölme kodu	1. Bölme		2. Bölme		3. Bölme		4. Bölme	
	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram
Yıkama yok, buz/temiz su	1243	215.17	1226	217.57	1213	206.85	1204	224.26
1. Yıkama buz/temiz su	478	211.19	475	215.59	454	203.87	441	222.30
2. Yıkama buz/temiz su	196	207.37	189	210.77	189	201.05	178	219.66
3. Yıkama buz/temiz su	129	205.13	118	209.53	108	198.81	108	214.18
Yıkama yok, orijinal filtrat	1887	98.19	1869	97.59	1855	95.74	1847	102.15
1. Yıkama filtratı	840	101.30	818	105.70	813	108.96	796	110.26
2. Yıkama filtratı	333	107.14	331	103.54	328	102.64	317	104.10
3. Yıkama filtratı	206	109.13	208	105.53	210	107.62	200	102.09

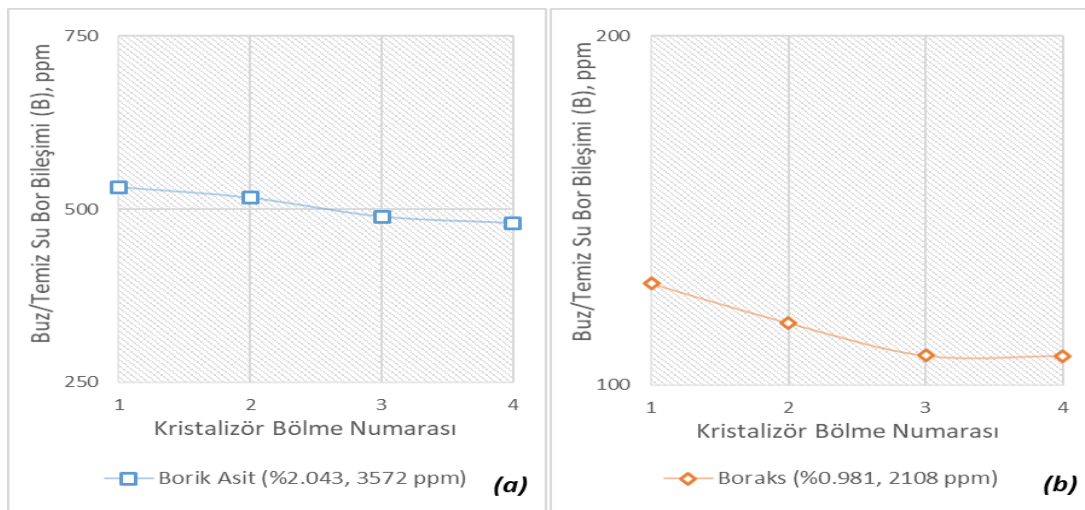
Borik asit kristalizasyon deneyleri ile elde edilen buz/temiz su örneklerinde hacimce $1\frac{1}{2}$ yıkama çalışmaları ile tek kademede bor içeriğinin 1000 ppm altına, iki kademe $1\frac{1}{2}$ yıkama ile ~600 ppm altına ve üç kademe $1\frac{1}{2}$ yıkama ile ~500 ppm civarına indirilebildiği belirlenmiştir. Boraks kristalizasyon deneyleri ile ise elde edilen buz/temiz su örneklerinde hacimce $1\frac{1}{2}$ yıkama çalışmaları ile tek kademede bor içeriğinin ~500 ppm altına, iki kademe $1\frac{1}{2}$ yıkama ile ~200 ppm altına ve üç kademe $1\frac{1}{2}$ yıkama ile ~130 ppm civarına indirilebildiği belirlenmiştir.

Kristalizöre sirkülasyon hattının giriş yeri bölme numaralarına göre 3 kademe yıkama ile elde edilen buz/temiz su bor bileşim değerlerinin değişimleri Şekil 3.21'de verilmiştir. Borik asit ve boraks için birlikte verilen bu değerlere göre artan bölme numarasına göre veya besleme yerinin kristalizörde alt bölmelere doğru inmesi durumunda buz/temiz sudaki bor miktarının azaldığı anlaşılmaktadır.



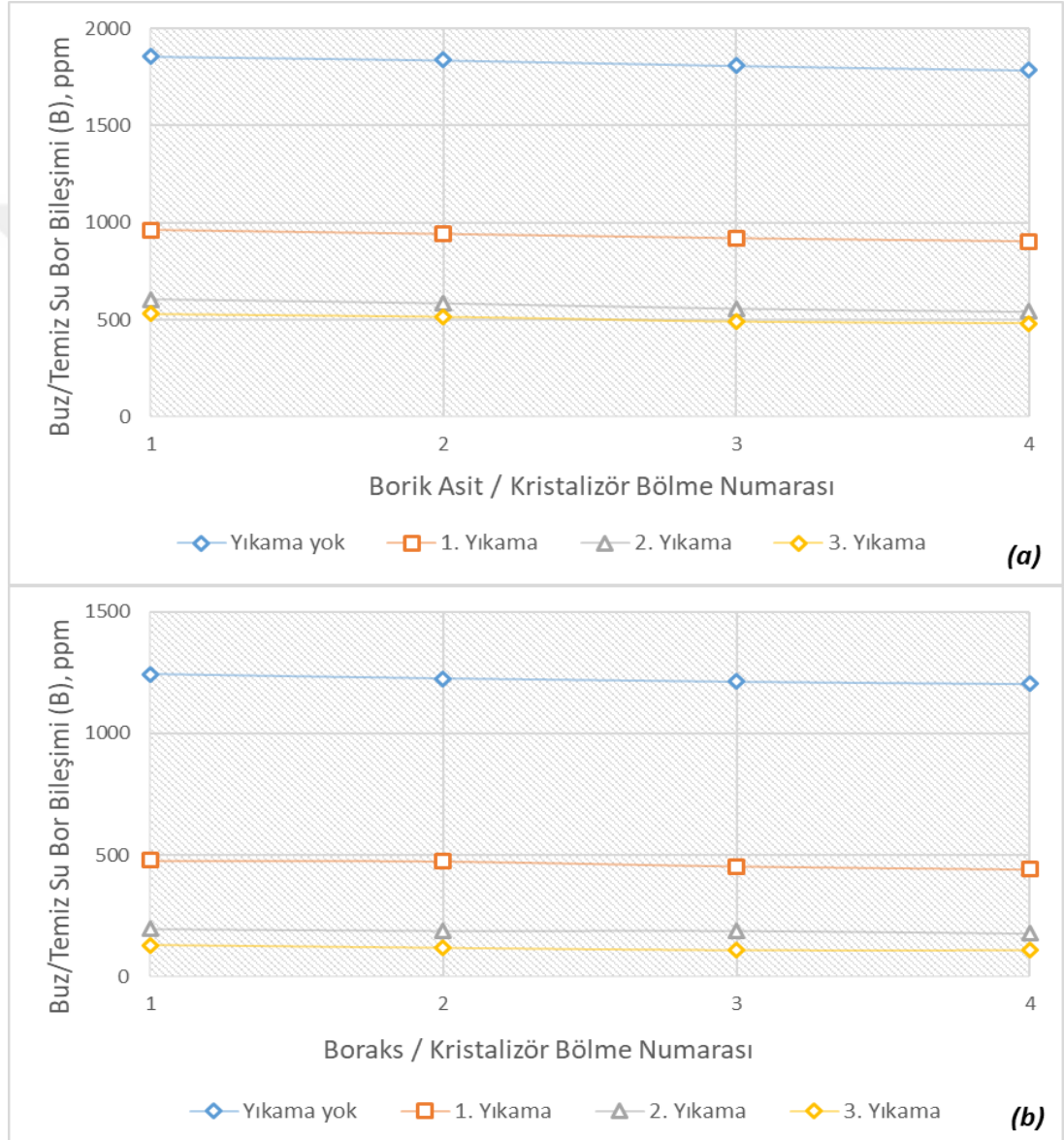
Şekil 3.21 : Kristalizör sirkülasyon giriş bölmesi numarasına göre buz bileşimi.

Çizelge 3.30, Şekil 3.22(a) ve Şekil 3.23(a)'te borik asit için verilen sonuçlara göre kristalizöre sirkülasyon giriş yerinin en alt ve en üst bölmesi (1 ve 4) olması halinde elde edilen buz/temiz su bor konsantrasyonları farkı orijinal filtrat için % 4, 1 kademe yıkama için % 6, 2 kademe yıkama için % 10 ve 3 kademe yıkama için % 10 civarındadır. Çizelge 3.31, Şekil 3.22(b) ve Şekil 3.23(b)'de boraks için verilen sonuçlara göre kristalizörde sirkülasyon giriş yerinin en alt ve en üst bölmesi (1 ve 4) olması halinde elde edilen buz/temiz su bor konsantrasyonları farkı orijinal filtrat için % 3, 1 kademe yıkama için % 8, 2 kademe yıkama için % 9 ve 3 kademe yıkama için % 16 civarındadır.



Şekil 3.22 : Kristalizör sirkülasyon giriş bölmesinin buz bor bileşimine etkisi (a) borik asit, (b) boraks.

Elde edilen sonuçlara göre sirkülasyon giriş yerinin kristalizörün en alt bölümüne yakın olması gerektiği anlaşılmaktadır. 3. ve 4. bölmelere yapılan beslemelere göre borik asit ve boraks için % 2 gibi oldukça düşük bir buz/temiz su bor konsantrasyonu farkı bulunduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak ise borik asit ve boraks dekahidrat kristallerinin kristalizörün en alt bölümünden pompa yardımıyla alınarak ve sirkülasyon ile eşanjör yüzeylerine tekrar iletilmesi buz tabakalarının arasında daha fazla kristal kalmasıdır.



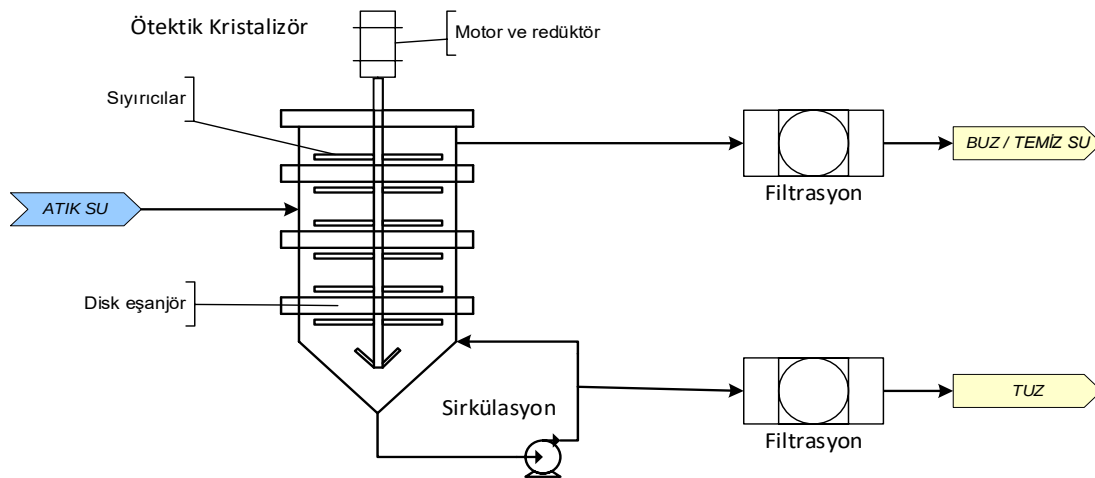
Şekil 3.23 : Kristalizör sirkülasyon giriş bölümü belirleme deneyleri
(a) borik asit, (b) boraks.

Borik asit ve boraks dekahidrat kristalleri en yoğun olarak kristalizörün en alt bölümünde bulunmaktadır. Kristalizörün alt bölümüne çöken kristaller, sirkülasyon ile tekrar ayırma bölmelerine verildiğinde tamamının sıyırıcılar tarafından ısı

değiştirici yüzeylerinden uzaklaştırılamamaktadır. Sirkülasyon ile üzerine sürekli kristaller verildiği eşanjörlerin sıyrılan üst yüzeyleri ile sıyrılamayan en dış şase bağlantı yüzeyleri üzerinde kalan kristaller sürekli oluşan buz plakaları arasında kalabilmektedir. Zamanla birikme yapan (scaling) ve kopan bu buz parçaları, lapa olarak uzaklaştırılan buz numunelerindeki bor bileşiminin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenlerle sirküle edilen kristaller konik tabandan alınarak en alttaki eşanjörün altındaki bölmeye verilmelidir. Esasen sirkülasyon işleminin amacı metastabil bölge genişliğinin düşürülmesine yardımcı olarak daha düzgün tane boyutu dağılımına sahip kristallerin elde edilebilmesi, yeni nukleilerin oluşmasından çok mevcut kristallerin büyümesine olanak sağlanmasıdır. Sonraki ötektik kristalizör deneylerinde sirkülasyon giriş yeri olarak 4. bölme tercih edilmiştir.

3.3.5 Atık su bor konsantrasyonunun buz bileşimine etkisi

Her bir ikili sistem için ($H_3BO_3-H_2O$ ve $Na_2B_4O_7-H_2O$) ötektik kristalizasyon çalışmaları ötektik noktanın altında veya üstünde 3'er adet farklı konsantrasyonlardaki sentetik ve 1'er adet endüstriyel atık su çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Her bir konsantrasyon için (kristalizör aynı çözelti ile ötektik noktaya ve yatışkın hale geldikten sonra) en az 15 L şarj ile (kristalizör hacmi: 15 L, besleme debisi: 3 L/saat) deneysel çalışmalar yürütülmüş, sirkülasyon işlemi yapılmış ancak buz/temiz su numunelerine dekantasyon işlemi uygulanmamıştır. Dekantasyon işlemi uygulanmayan çalışmalarda Şekil 3.24'te verilen akım şeması ile Çizelge 3.32 ve Çizelge 3.34'de verilen deneysel şartlar uygulanmıştır.



Şekil 3.24 : Şarj konsantrasyonunun buz bileşimine etkisi uygulama akım şeması.

Çizelge 3.32 : Borik asit ötektik kristalizasyonu deney şartları.

Deney kodu	H11	H12 (Emet)	H13	H14	
Deneysel parametre/sistem		H ₃ BO ₃ -H ₂ O			Birim
Şarj çözelti bileşimi (borik asit)	1.17	1.62	2.25	3.70	%
Şarj çözelti bileşimi (bor)	2037	2835	3927	6468	ppm B
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)		2.37			%
Kristalizör besleme bölme kodu ^a		2			-
Sirkülasyon giriş bölmesi kodu ^b		4			-
Kristalizör besleme debisi		50			mL/dak
Sirkülasyon pompa debisi		5			L/dak
Dekantasyon sıcaklığı		-			°C
Karıştırma/sıyırma hızı		35			devir/dak
Başlangıç çözelti miktarı (yatışkın halde)		15			L
Çözelti besleme süresi		5			saat
Toplam deney süresi		8			saat
Toplam deney sayısı		4			adet
Soğutma gücü (0 °C'de)		1.25			kWh
Kristalizör üst bölme sıcaklığı, T _{üst} ^c	-0.54	-0.54	-0.55	-0.55	°C
Kristalizör alt bölme sıcaklığı, T _{alt} ^c	-0.65	-0.65	-0.65	-0.66	°C
Kristalizör alt-üst sıcaklık farkı, ΔT	0.11	0.11	0.11	0.13	°C
Soğutucu akışkan giriş sıcaklığı, T _{giriş} ^d	-4.45	-4.45	-4.43	-4.44	°C
Soğutucu akışkan çıkış sıcaklığı, T _{çıkış} ^d	-3.86	-3.83	-3.83	-3.88	°C
Her bir buz/temiz su numune miktarı		~ 200			mL
Yıkama sayısı (hacimce 1 ^{1/2})		3			adet
Toplam buz/temiz su örnek sayısı		16			adet

^a Kristalizöre yapılan taze çözelti beslemesinin yapıldığı bölme veya kompartıman numarasıdır.

^b Kristalizör konik kısımdan alınan süspansiyonun sirkülasyon pompası ile tekrar kristalizöre beslendiği bölme veya kompartıman numarasıdır. Kompartıman numaraları Şekil 3.24'te verilmiştir.

^c Sıcaklık ölçümleri Anton Paar marka çift kanallı MKT 50 model Thermo marka Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

^d Sıcaklık ölçümleri Thermo marka G50 PC200 model termostatik sirkülatöre entegre Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

H11, H12 (Emet), H13 ve H14 kodlu borik asit çözeltileri ile gerçekleştirilen ötektik kristalizasyon çalışmaları ile elde edilen buz örnekleri ile 3 kademeli yıkama (hacimce 1^{1/2}) çalışmalarına ait deneysel sonuçlar Çizelge 3.33'de verilmiştir.

Kristalizörden alınan buz numuneleri, vakum filtrasyondan sonra hacmi yaklaşık 200 mL olacak şekilde, her bir yıkama kademesinde 0±0.05 °C'de bekletilen 100 mL hacmindeki saf su (hacimce 1^{1/2}) ile yıkanmıştır. İlk vakum filtrasyonu ile alınan orijinal filtrat ile 3 kademe (hacimce 1^{1/2}) saf su ile yıkamalardan alınan filtratlar ve buz/temiz su örneklerinin bor içerikleri enstrümental analizler ile belirlenmiştir.

Kristalizasyon çalışmalarında elde edilen borik asit ve boraks dekahidrat kristalleri vakum filtrasyonu sonrasında 1 kademe 0 ± 0.05 °C'de bekletilen ağırlıkça 1/1 saf su ile yıkanarak atmosferik şartlarda kurumaya bırakılmıştır. Atmosferik şartlarda kurutulan borik asit kristallerinin % 98 ve üstü, boraks dekahidrat kristallerinin ise % 96 ve üstü saflıkta olduğu ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.33 : Borik asit deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.

Deney şartları	Borik asit, dekantasyon yok*							
	H11		H12**		H13		H14	
Deney kodu/birim	% 1.17 H ₃ BO ₃		% 1.62 H ₃ BO ₃		% 2.25 H ₃ BO ₃		% 3.7 H ₃ BO ₃	
Yıkama sayısı	2037 ppm bor		2835 ppm bor		3927 ppm bor		6468 ppm bor	
	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram
Yıkama yok, buz/temiz su	1272	208.62	1774	211.58	2241	213.62	2860	245.70
1. Yıkama buz/temiz su	630	204.02	863	206.85	1162	209.02	1583	241.37
2. Yıkama buz/temiz su	370	200.73	519	203.65	706	204.73	1050	237.88
3. Yıkama buz/temiz su	335	197.67	412	200.61	547	202.67	932	232.78
Yıkama yok, orjinal filtrat	3348	97.71	3658	100.64	3888	99.71	4103	122.85
1. Yıkama filtratı	1688	104.64	2111	109.59	2590	105.64	2960	108.73
2. Yıkama filtratı	669	103.88	841	104.75	1108	108.88	1423	106.13
3. Yıkama filtratı	371	106.17	515	107.95	675	111.17	1099	111.62

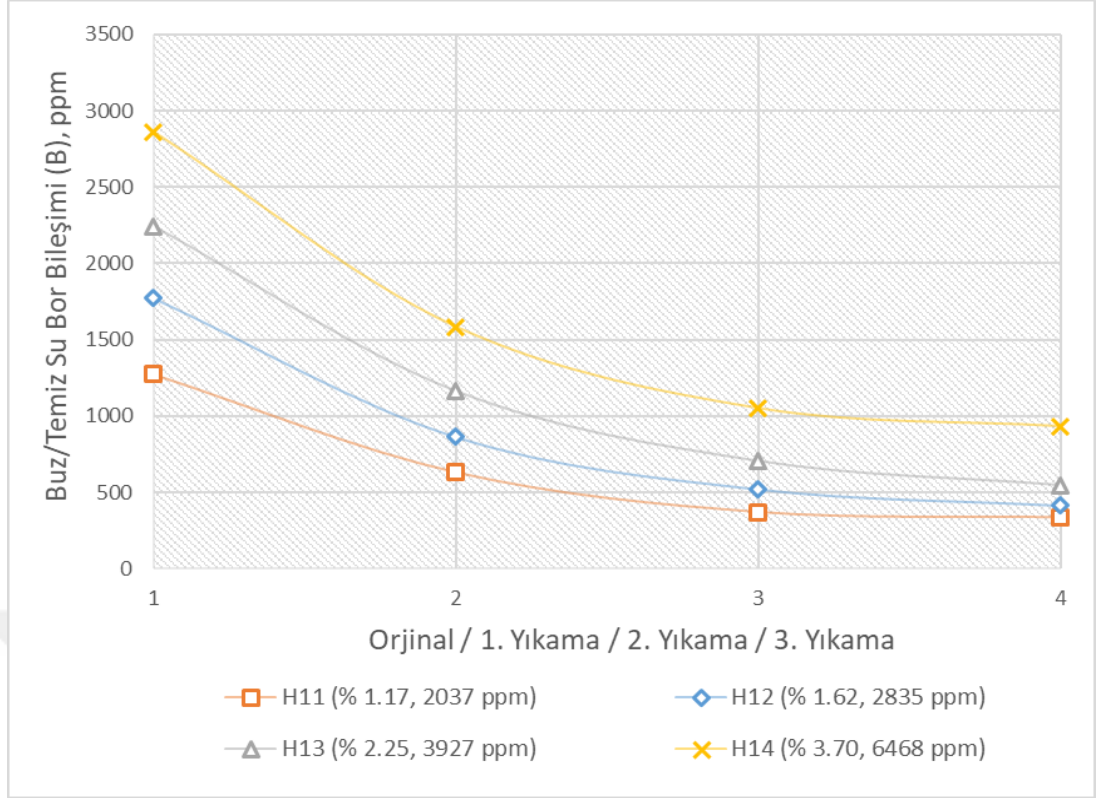
* Bor içeriği analizleri ICP-OES ile yapılmıştır.

** Emet Bor İşletmesi'nden temin edilen ve borik asit içeren atık su.

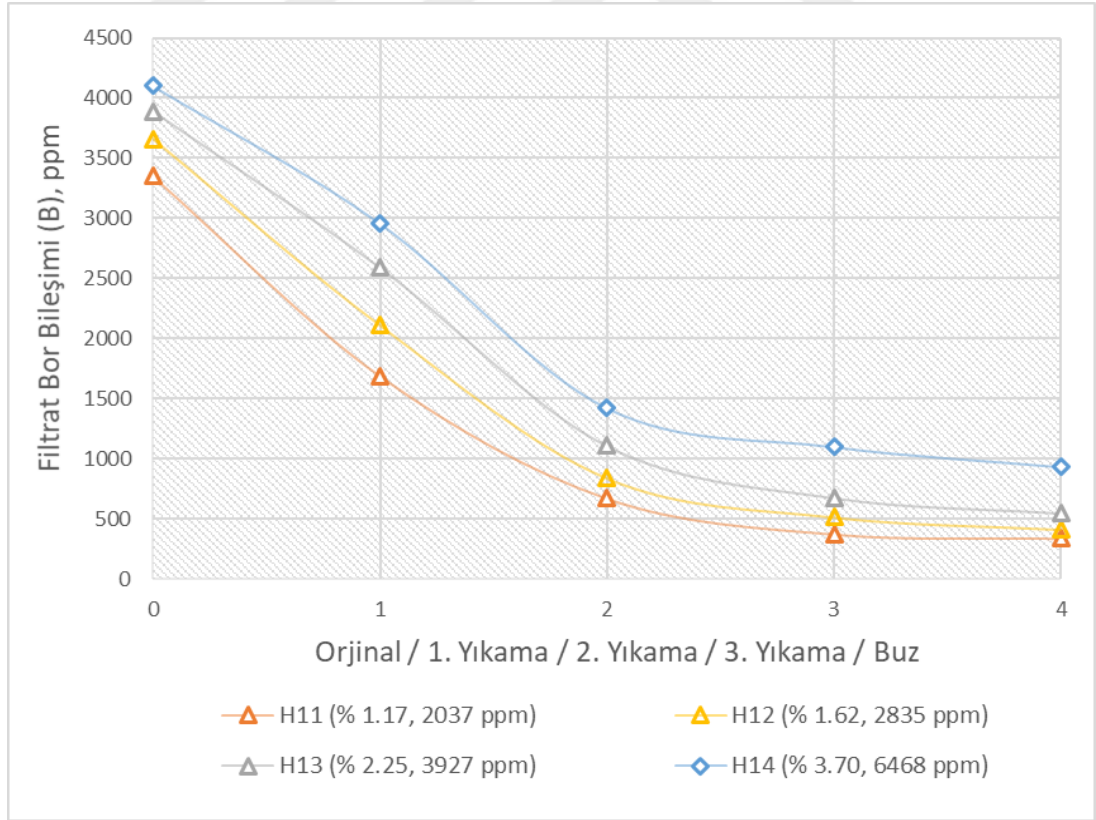
Borik asit şarj konsantrasyonlarına göre orijinal ve 3 kademe yıkama ile elde edilen buz/temiz su bor bileşim değerlerinin değişimleri Şekil 3.25'te ve filtrasyon işlemlerinden elde edilen filtrat bileşimlerinin değişimleri Şekil 3.26'da verilmiştir.

Buna göre artan borik asit şarj konsantrasyonu ile, elde edilen buz/temiz sudaki bor konsantrasyonu da artmaktadır. Bunun nedeni ise eşanjör yüzeyinde kristallenen buz kristallerinin/plakalarının arasında, artan borik asit nükleasyonu nedeniyle, daha fazla borik asit kristallerinin kalmasıdır. Bu artışın diğer bir nedeni ise yine buz kristallerinin arasında kalan ana çözeltinin konsantrasyonunun besleme şarj konsantrasyonu ile birlikte artmasıdır.

N11, N12, N13 ve N14 (Kırka) kodlu boraks çözeltileri ile gerçekleştirilen ötektik kristalizasyon çalışmaları ile elde edilen buz örnekleri ile 3 kademeli yıkama (hacimce 1^{1/2}) çalışmalarına ait deneysel sonuçlar Çizelge 3.35'te verilmiştir.



Şekil 3.25 : Borik asit şarj konsantrasyonuna göre buz bileşimi değişimi



Şekil 3.26 : Borik asit şarj konsantrasyonuna göre buz yıkama filtratları bor bileşimleri.

Çizelge 3.34 : Boraks ötektik kristalizasyonu deney şartları.

Deney kodu	N11	N12	N13	N14 (Kırka)	
Deneysel parametre/sistem		Na ₂ B ₄ O ₇ –H ₂ O			Birim
Şarj çözelti bileşimi (boraks)	0.51	1.01	1.57	1.98	%
Şarj çözelti bileşimi (bor)	1090	2164	3365	4256	ppm B
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)			1.05		%
Kristalizör besleme bölme kodu ^a			2		-
Sirkülasyon giriş bölmesi kodu ^b			4		-
Kristalizör besleme debisi			50		mL/dak
Sirkülasyon pompa debisi			5		L/dak
Dekantasyon sıcaklığı			yok		°C
Karıştırma/sıyırma hızı			35		devir/dak
Başlangıç çözelti miktarı (yatışkın halde)			15		L
Çözelti besleme süresi			5		saat
Toplam deney süresi			8		saat
Toplam deney sayısı			4		adet
Soğutma gücü (0 °C'de)			1.25		kWh
Kristalizör üst bölme sıcaklığı, T _{üst} ^c	-0.31	-0.31	-0.33	-0.33	°C
Kristalizör alt bölme sıcaklığı, T _{alt} ^c	-0.44	-0.44	-0.44	-0.44	°C
Kristalizör alt-üst sıcaklık farkı, ΔT	0.13	0.13	0.11	0.11	°C
Soğutucu akışkan giriş sıcaklığı, T _{giriş} ^d	-3.88	-3.91	-3.85	-3.90	°C
Soğutucu akışkan çıkış sıcaklığı, T _{çıkış} ^d	-3.32	-3.37	-3.32	-3.35	°C
Her bir buz/temiz su numune miktarı			~ 200		mL
Yıkama sayısı (hacimce 1/1/2)			3		adet
Toplam buz/temiz su örnek sayısı			16		adet

^a Kristalizöre yapılan taze çözelti beslemesinin yapıldığı bölme veya kompartıman numarasıdır.

^b Kristalizör konik kısımdan alınan süspansiyonun sirkülasyon pompası ile tekrar kristalizöre beslendiği bölme veya kompartıman numarasıdır. Kompartıman numaraları Şekil 3.24'te verilmiştir.

^c Sıcaklık ölçümleri Anton Paar marka çift kanallı MKT 50 model Thermo marka Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

^d Sıcaklık ölçümleri Thermo marka G50 PC200 model termostatik sirkülatöre entegre Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

Çizelge 3.35 : Boraks deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.

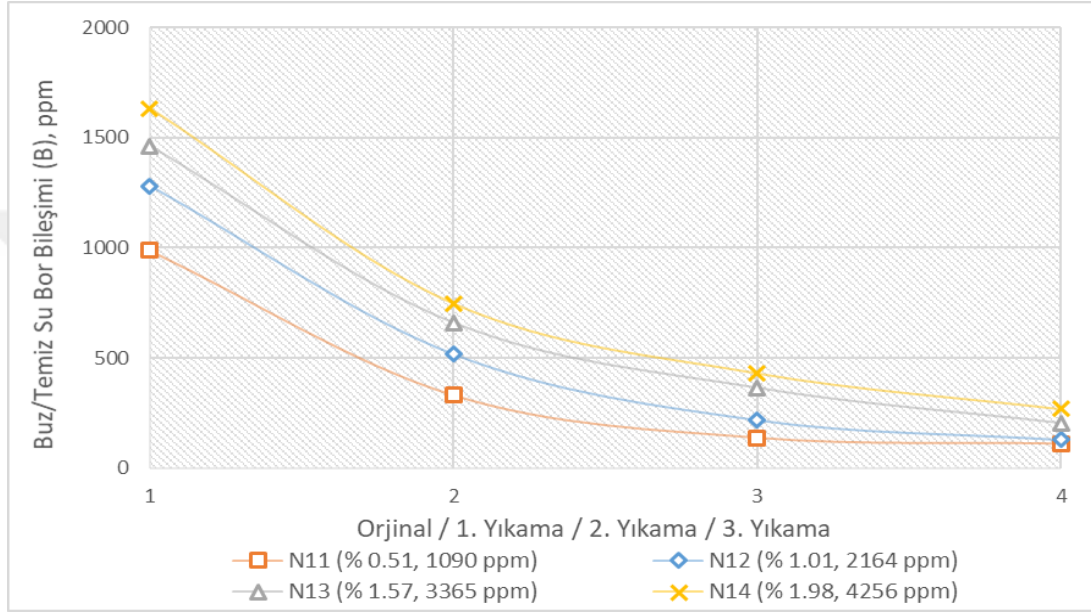
Deney şartları	Boraks, dekantasyon yok*							
	N11		N12		N13		N14**	
Deney kodu/birim	% 0.51 Na ₂ B ₄ O ₇		% 1.01 Na ₂ B ₄ O ₇		% 1.57 Na ₂ B ₄ O ₇		% 1.98 Na ₂ B ₄ O ₇	
Yıkama sayısı	1090 ppm bor		2164 ppm bor		3365 ppm bor		4256 ppm bor	
	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram
Yıkama yok, buz/temiz su	988	204.20	1280	208.56	1461	217.31	1631	226.13
1. Yıkama buz/temiz su	329	201.61	516	206.82	659	213.80	746	220.44
2. Yıkama buz/temiz su	136	199.35	217	201.67	364	208.48	430	218.26
3. Yıkama buz/temiz su	109	196.24	127	200.58	204	207.36	268	216.16
Yıkama yok, orjinal filtrat	1759	97.30	1924	98.62	2066	102.02	2141	96.20
1. Yıkama filtratı	895	105.25	1082	104.60	1187	103.96	1379	109.17
2. Yıkama filtratı	332	107.46	401	106.72	636	102.22	771	103.33
3. Yıkama filtratı	120	103.74	219	106.90	354	103.56	473	106.54

* Bor içeriği analizleri ICP-OES ile yapılmıştır.

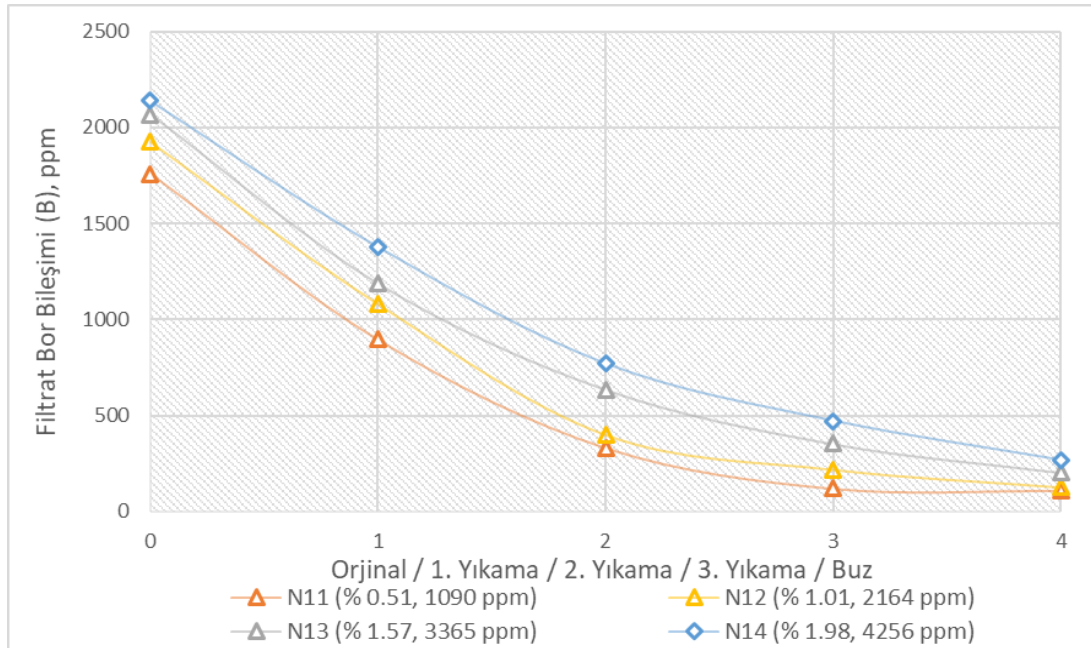
** Kırka Bor İşletmesi'nden temin edilen ve boraks içeren atık su.

Boraks şarj konsantrasyonlarına göre orijinal ve 3 kademe yıkama ile elde edilen buz/temiz su bor bileşim değerlerinin değişimleri Şekil 3.27'de ve filtrasyon

işlemlerinden elde edilen filtrat bileşimlerinin değişimleri ise Şekil 3.28’de verilmiştir. Buna göre artan boraks şarj konsantrasyonu ile elde edilen buzdaki bor konsantrasyonu da artmaktadır. Bunun nedeni ise eşanjör yüzeyinde oluşan buz kristallerinin/plakalarının arasında, artan boraks nükleasyonu / kristal yoğunluğu / miktarı nedeniyle, daha fazla boraks dekahidrat kristallerinin kalmasıdır. Bu artışın başka bir nedeni ise yine buz kristallerinin arasında kalan ana çözeltinin konsantrasyonunun besleme şarj konsantrasyonu ile birlikte artmasıdır.



Şekil 3.27 : Boraks şarj konsantrasyonuna göre buz bileşimi değişimi.



Şekil 3.28 : Boraks şarj konsantrasyonuna göre buz yıkama filtratları bor bileşimleri.

3.3.6 Dekantasyon işleminin buz bileşimine etkisi

Her bir ikili sistem için ($H_3BO_3-H_2O$ ve $Na_2B_4O_7-H_2O$) kristalizör ötektik bileşime ve yatışkın hale geldikten sonra (yaklaşık 45 litre şarj sonrası) ötektik kristalizörden alınan buz örnekleri filtrasyon öncesi dekantasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama çalışmaları için gerekli olan buz üretimi için ötektik kristalizasyon çalışmaları ötektik noktanın altında veya üstünde 3'er adet farklı konsantrasyonlardaki sentetik ve 1'er adet endüstriyel atık su çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Her bir konsantrasyon için en az 15 L şarj ile (debi:3 L/saat, kalma süresi 5 saattir) deneysel çalışmalar yürütülmüş, sirkülasyon işlemi ile birlikte buz/temiz su numunelerine 15 dakikalık dekantasyon işlemi de yapılmıştır. Dekantasyon işlemi uygulanan çalışmalarda Şekil 3.29'da verilen akım şeması ile Çizelge 3.36 ve Çizelge 3.38'de verilen deneysel şartlar uygulanmıştır.

Çizelge 3.36 : Borik asit kristalizasyonunda dekantasyon etkisi deney şartları.

Deney kodu	H11-D	H12-D (Emet)	H13-D	H14-D	
Deneysel parametre/sistem		$H_3BO_3-H_2O$			Birim
Şarj çözelti bileşimi (borik asit)	1.17	1.62	2.25	3.70	%
Şarj çözelti bileşimi (bor)	2037	2835	3927	6468	ppm B
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)		2.37			%
Kristalizör besleme bölme kodu ^a		2			-
Sirkülasyon giriş bölmesi kodu ^b		4			-
Kristalizör besleme debisi		50			mL/dak
Sirkülasyon pompa debisi		5			L/dak
Dekantasyon sıcaklığı		0±0.05			°C
Dekantasyon süresi		15			dak
Karıştırma/sıyırma hızı		35			devir/dak
Başlangıç çözelti miktarı (yatışkın halde)		15			L
Çözelti besleme süresi		5			saat
Toplam deney süresi		8			saat
Toplam deney sayısı		4			adet
Soğutma gücü (0 °C'de)		1.25			kWh
Kristalizör üst bölme sıcaklığı, $T_{üst}^c$	-0.54	-0.54	-0.55	-0.55	°C
Kristalizör alt bölme sıcaklığı, T_{alt}^c	-0.65	-0.65	-0.65	-0.66	°C
Kristalizör alt-üst sıcaklık farkı, ΔT	0.11	0.11	0.11	0.13	°C
Soğutucu akışkan giriş sıcaklığı, $T_{giriş}^d$	-4.45	-4.45	-4.43	-4.44	°C
Soğutucu akışkan çıkış sıcaklığı, $T_{çıkış}^d$	-3.86	-3.83	-3.83	-3.88	°C
Her bir buz/temiz su numune miktarı		~ 200			mL
Yıkama sayısı (hacimce 1/1/2)		3			adet
Toplam buz/temiz su örnek sayısı		16			adet

^a Kristalizöre yapılan taze çözelti beslemesinin yapıldığı bölme veya kompartıman numarasıdır.

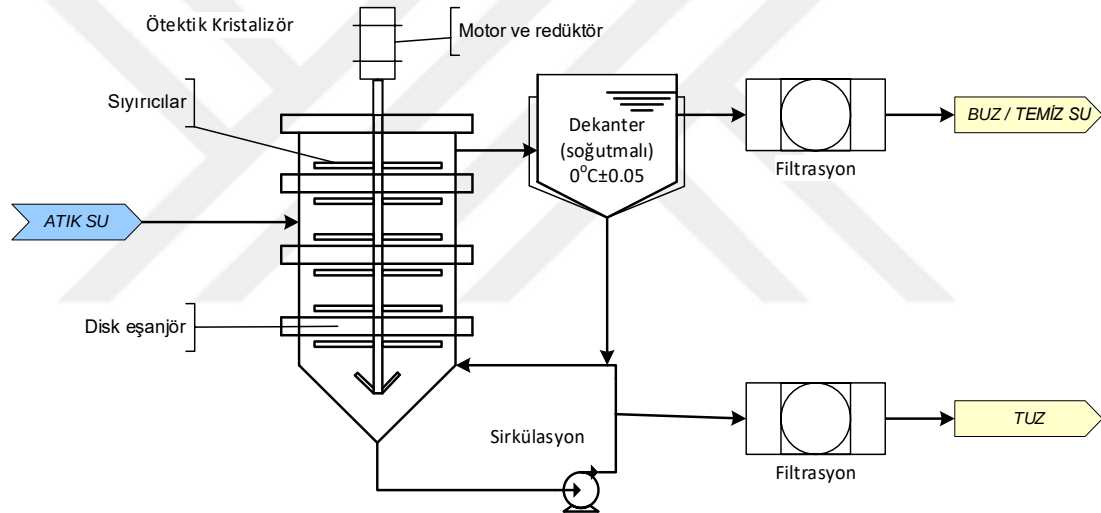
^b Kristalizör konik kısımdan alınan süspansiyonun sirkülasyon pompası ile tekrar kristalizöre beslendiği bölme veya kompartıman numarasıdır. Kompartıman numaraları Şekil 3.29'da verilmiştir.

^c Sıcaklık ölçümleri Anton Paar marka çift kanallı MKT 50 model Thermo marka Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

^d Sıcaklık ölçümleri Thermo marka G50 PC200 model termostatik sirkülatöre entegre Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

H11–D, H12–D (Emet), H13–D ve H14–D kodlu borik asit çözeltileri ile gerçekleştirilen ötektik kristalizasyon ve dekantasyon işlemi sonrası 3 kademeli yıkama (hacimce 1¹/₂) çalışmalarına ait deneysel sonuçlar Çizelge 3.37’de verilmiştir.

Kristalizörden alınan buz numuneleri, vakum filtrasyondan önce, 0±0.05 °C’de yaklaşık 15 dakika dekantasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kullanılan dekanter ceketli olup iç sıcaklığı 0±0.05°C olacak şekilde bir termosirkülör ile kontrol edilmiştir. Dekantasyondan alınan buz numuneleri, vakum filtrasyondan sonra hacmi yaklaşık 200 mL olacak şekilde, her bir yıkama kademesinde 0±0.05 °C’de bekletilen 100 mL hacmindeki saf su (hacimce 1¹/₂) ile yıkanmıştır. İlk vakum filtrasyonu ile alınan orijinal filtrat ile 3 kademe saf su ile yıkamalardan alınan filtratlar ve tamamı eritilerek alınan buz/temiz su örneklerinin bor içerikleri enstrümental analizler (ICP-OES) ile belirlenmiştir.



Şekil 3.29 : Buz/temiz su bileşimine dekantasyon etkisi uygulama akım şeması.

Çizelge 3.37 : Borik asit deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.

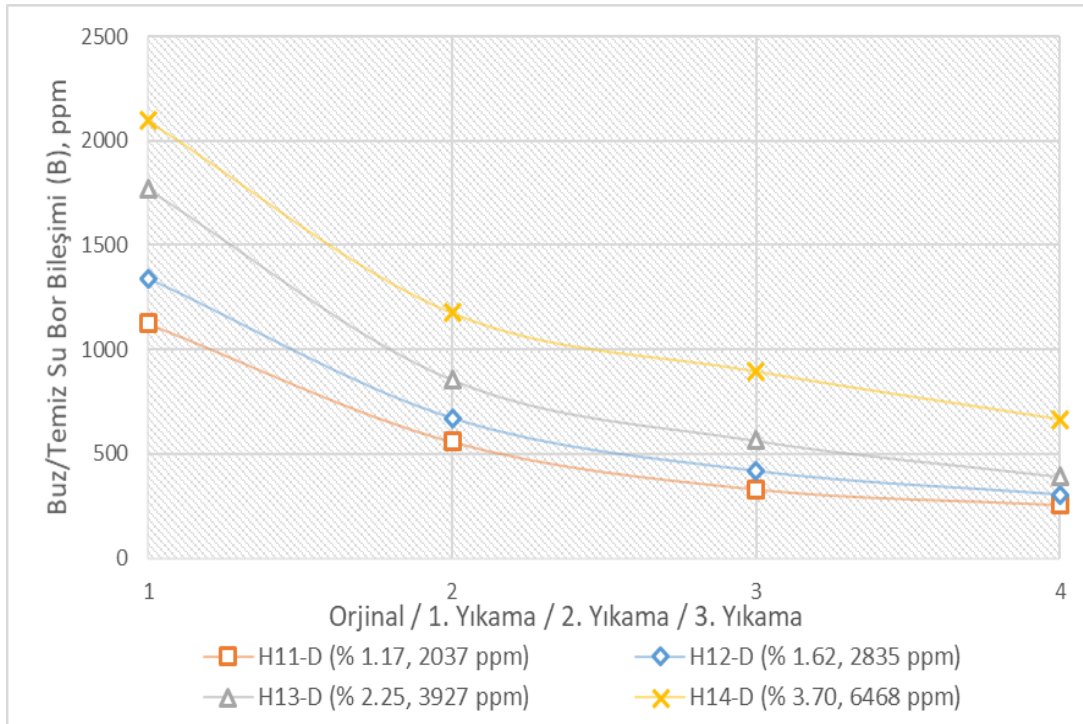
Deney şartları	Borik asit, dekantasyon var, (0±0.05 °C)*							
	H11–D		H12–D**		H13–D		H14–D	
Deney kodu/birim	% 1.17 H ₃ BO ₃		% 1.62 H ₃ BO ₃		% 2.25 H ₃ BO ₃		% 3.7 H ₃ BO ₃	
Yıkama sayısı	2037 ppm bor		2835 ppm bor		3927 ppm bor		6468 ppm bor	
	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram
Yıkama yok, buz/temiz su	1124	209.80	1342	207.24	1769	210.55	2096	220.00
1. Yıkama buz/temiz su	558	206.14	672	204.32	857	206.28	1175	215.21
2. Yıkama buz/temiz su	331	204.38	418	201.57	565	202.74	895	210.65
3. Yıkama buz/temiz su	256	199.49	304	200.15	393	200.95	666	208.91
Yıkama yok, orijinal filtrat	3405	95.92	3753	98.21	3892	102.38	4079	106.74
1. Yıkama filtratı	1767	101.12	2380	102.45	2787	103.87	3098	102.67
2. Yıkama filtratı	683	103.62	891	104.56	1255	102.64	1486	106.95
3. Yıkama filtratı	384	105.47	527	102.18	664	108.41	1155	103.11

* Bor içeriği analizleri ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir.

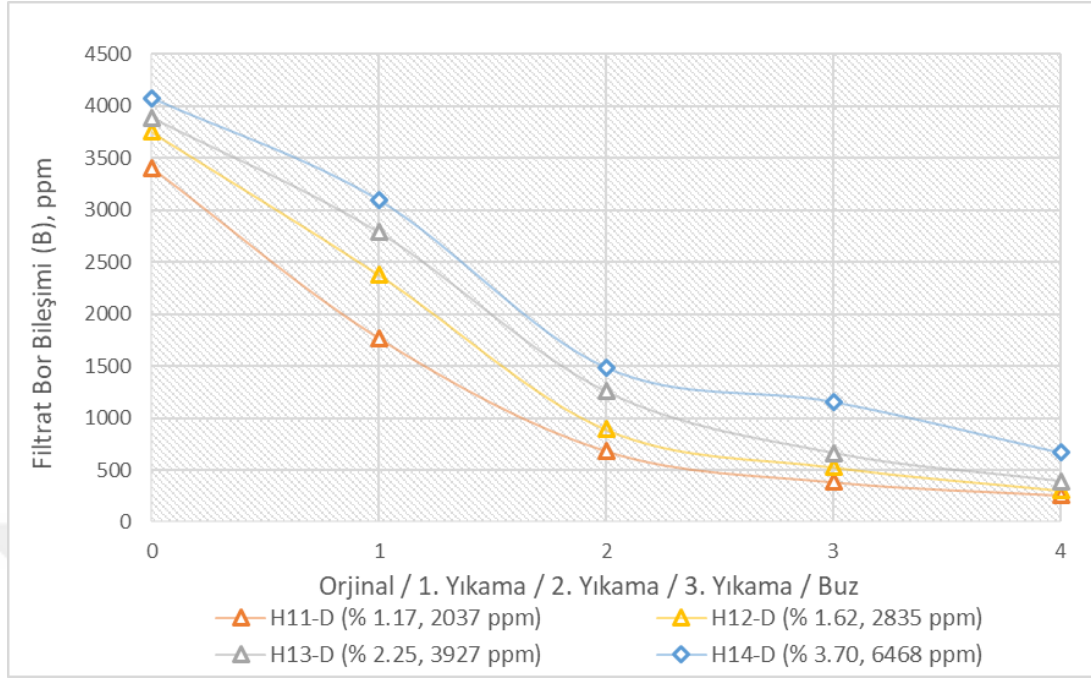
** Emet Bor İşletmesi’nden temin edilen ve borik asit içeren atık su.

Borik asit kristalizasyonu deneyleriyle buz/temiz su numunelerinde elde edilen en düşük bor konsantrasyonu 256 ppm, en yüksek bor konsantrasyonu 666 ppm olmuştur. Bu uygulama ile Emet atık suyundan ise 2 kademe yıkama ile 418 ppm, 3 kademe yıkama ile 304 ppm bor içeren buz/temiz su elde edilebilmiştir. Elde edilen buz numunelerinde yıkama işlemleri ile bor içeriğinin daha fazla düşürülememesinin nedeninin buz kristallerinin içinde kalan ve yıkama ile uzaklaştırılamayan ana çözeltiden çok borik asit kristallerinden kaynaklı olduğu Bölüm 3.3.7’de sonuçları verilen çok kademeli (7 kademe) yıkama işlemleri ile belirlenmiştir. Buna rağmen kullanılan kristalizörün sınırlamış olduğu çalışma şartları (devir sayısı, scaling, ısı aktarım performansı vb.) nedeniyle buz kristallerinin içinde kalan borik asit kristallerinin miktarı azaltılamadığından bor konsantrasyonu da 256 ppm altına indirilememiştir.

Kristalizasyon çalışmalarında elde edilen borik asit kristalleri vakum filtrasyonu sonrasında 1 kademe 0 ± 0.05 °C’de bekletilen ağırlıkça 1/1 saf su ile yıkanarak atmosferik şartlarda kurumaya bırakılmıştır. Atmosferik şartlarda kurutulan borik asit kristallerinin % 98 ve üstü saflıklarda olduğu ICP-OES analizleri ile belirlenmiş ve kalan %2’nin ise ağırlıklı nem olduğu kabul edilmiştir (Çizelge 3.25). Borik asit kristalizasyonu ile elde edilen buz/temiz su ve yıkama filtratı bor bileşimi değişimleri sırasıyla Şekil 3.30 ve Şekil 3.31’de ayrıca verilmiştir.

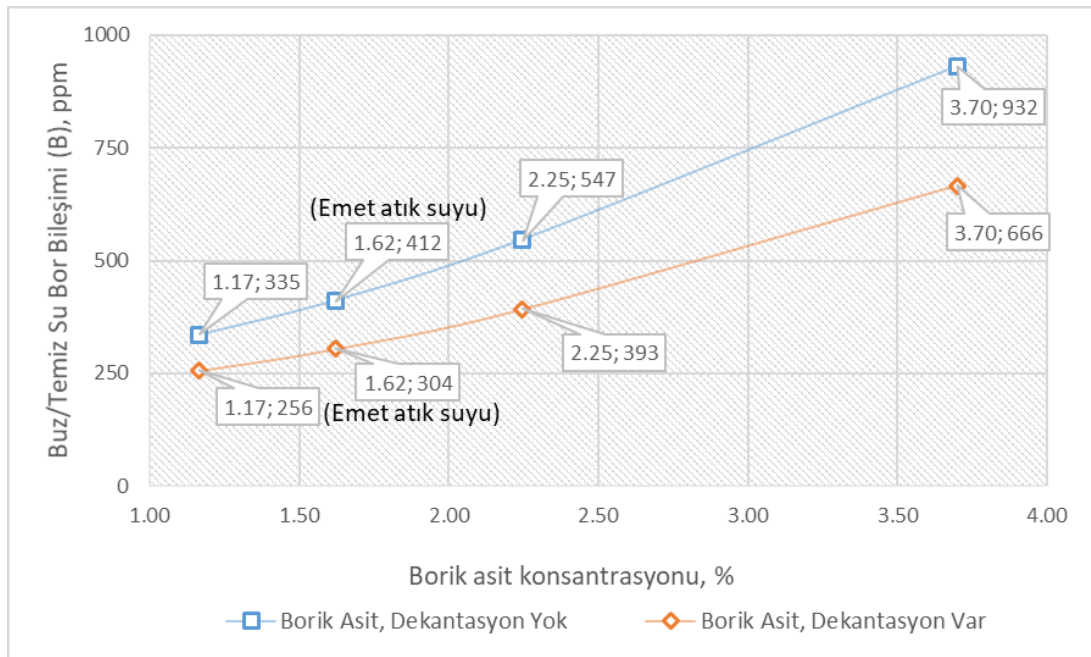


Şekil 3.30 : Borik asit şarj konsantrasyonuna göre buz/temiz su bor bileşimi değişimi.

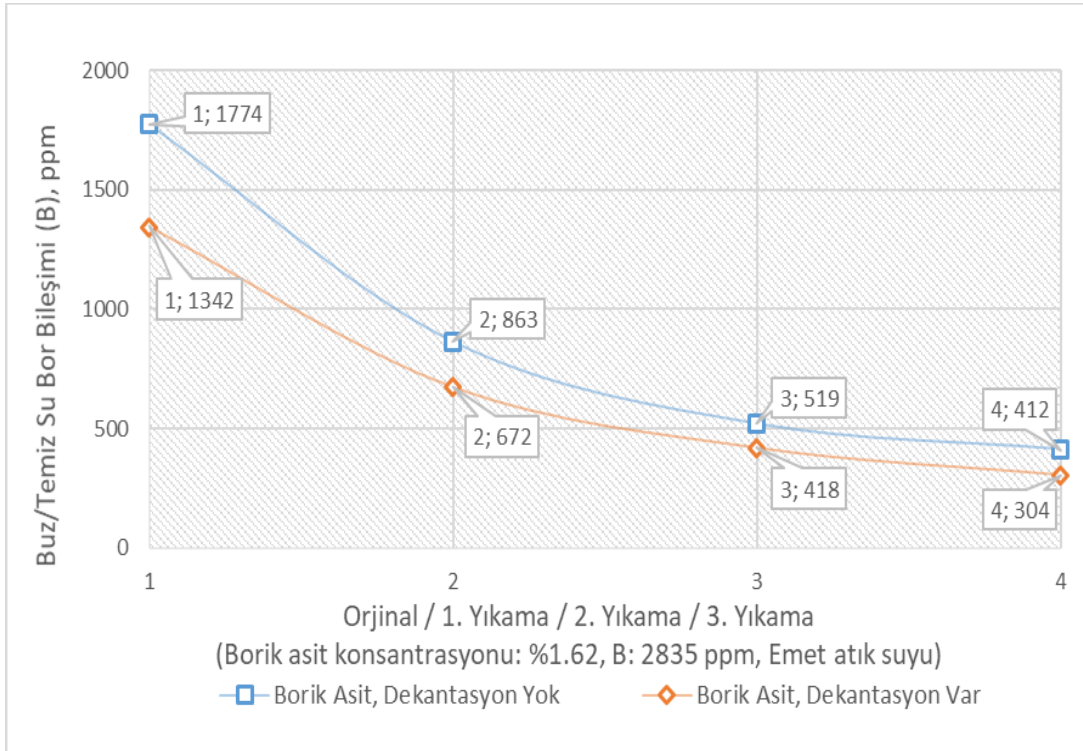


Şekil 3.31 : Borik asit şarj konsantrasyonuna göre buz yıkama filtratları bor bileşimleri.

Borik asit şarj konsantrasyonuna göre, dekantasyon işleminin elde edilen buz/temiz su bor bileşimine olan etkisi Şekil 3.32’de verilen grafik gösterim ile daha iyi anlaşılmaktadır. Buna göre uygulanan dekantasyon işlemi buzun bor içeriğini oldukça düşürmektedir. Borik asit şarj konsantrasyonu artışı ile bu düşüşün daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Emet atık suyundan elde edilen buz/temiz su bileşimlerinin değişimi ise dekantasyon etkisinin daha iyi görülmesi için Şekil 3.33’te ayrıca verilmiştir.



Şekil 3.32 : Borik asit konsantrasyonu ve dekantasyonun buz bileşimine etkisi.



Şekil 3.33 : Emet atık suyundan elde edilen buz bileşimine dekantasyon etkisi.

Kristalizörden alınan ve Emet atık suyundan elde edilen düz plaka ve yuvarlak şekilli buz kristalleri ile küresel borik asit kristallerine ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 3.34’te sunulmuştur.



Şekil 3.34 : Emet atık suyundan elde edilen buz/borik asit kristalleri.

Çizelge 3.38 : Boraks kristalizasyonunda dekantasyon etkisi deney şartları.

Deney kodu	N11–D	N12–D	N13–D	N14–D (Kırka)	
Deneysel parametre/sistem		Na ₂ B ₄ O ₇ –H ₂ O			Birim
Şarj çözelti bileşimi (boraks)	0.51	1.01	1.57	1.98	%
Şarj çözelti bileşimi (bor)	1090	2164	3365	4256	ppm B
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)			1.05		%
Kristalizör besleme bölme kodu ^a			2		-
Sirkülasyon giriş bölme kodu ^b			4		-
Kristalizör besleme debisi			50		mL/dak
Sirkülasyon pompa debisi			5		L/dak
Dekantasyon sıcaklığı			0±0.05		°C
Dekantasyon süresi			15		dak
Karıştırma/sıyırma hızı			35		devir/dak
Başlangıç çözelti miktarı (yatışkın halde)			15		L
Çözelti besleme süresi			5		saat
Toplam deney süresi			8		saat
Toplam deney sayısı			4		adet
Soğutma gücü (0 °C'de)			1.25		kWh
Kristalizör üst bölme sıcaklığı, T _{üst} ^c	-0.31	-0.31	-0.33	-0.33	°C
Kristalizör alt bölme sıcaklığı, T _{alt} ^c	-0.44	-0.44	-0.44	-0.44	°C
Kristalizör alt-üst sıcaklık farkı, ΔT	0.13	0.13	0.11	0.11	°C
Soğutucu akışkan giriş sıcaklığı, T _{giriş} ^d	-3.88	-3.91	-3.85	-3.90	°C
Soğutucu akışkan çıkış sıcaklığı, T _{çıkış} ^d	-3.32	-3.37	-3.32	-3.35	°C
Her bir buz/temiz su numune miktarı			~ 200		mL
Yıkama sayısı (hacimce 1/1/2)			3		adet
Toplam buz/temiz su örnek sayısı			16		adet

^a Kristalizöre yapılan taze çözelti beslemesinin yapıldığı bölme veya kompartıman numarasıdır.

^b Kristalizör konik kısımdan alınan süspansiyonun sirkülasyon pompası ile tekrar kristalizöre beslendiği bölme veya kompartıman numarasıdır. Kompartıman numaraları Şekil 3.29'da verilmiştir.

^c Sıcaklık ölçümleri Anton Paar marka çift kanallı MKT 50 model Thermo marka Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

^d Sıcaklık ölçümleri Thermo marka G50 PC200 model termostatik sirkülatöre entegre Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

N11–D, N12–D, N13–D ve N14–D (Kırka) kodlu boraks çözeltileri ile gerçekleştirilen ötektik kristalizasyon ve dekantasyon sonrası 3 kademeli yıkama (hacimce 1/1/2) çalışmalarına ait deneysel sonuçlar Çizelge 3.39'da verilmiştir. Boraks kristalizasyonu buz/temiz su numunelerinde elde edilen en düşük bor konsantrasyonu 98 ppm, en yüksek bor konsantrasyonu ise 209 ppm olmuştur. Kırka atık suyundan ise 2 kademe yıkama ile 359 ppm 3 kademe yıkama ile 209 ppm bor içeren buz/temiz su elde edilebilmiştir.

Kristalizasyon çalışmalarında elde edilen boraks kristalleri vakum filtrasyonu sonrasında 1 kademe 0±0.05 °C'de bekletilen ağırlıkça 1/1 saf su ile yıkanarak atmosferik şartlarda kurumaya bırakılmıştır. Atmosferik şartlarda kurutulan boraks kristallerinin % 96 ve üstü saflıklarda olduğu ICP-OES analizleri ile belirlenmiş ve kalan % 4'ün ise ağırlıklı nem olduğu kabul edilmiştir (Çizelge 3.25).

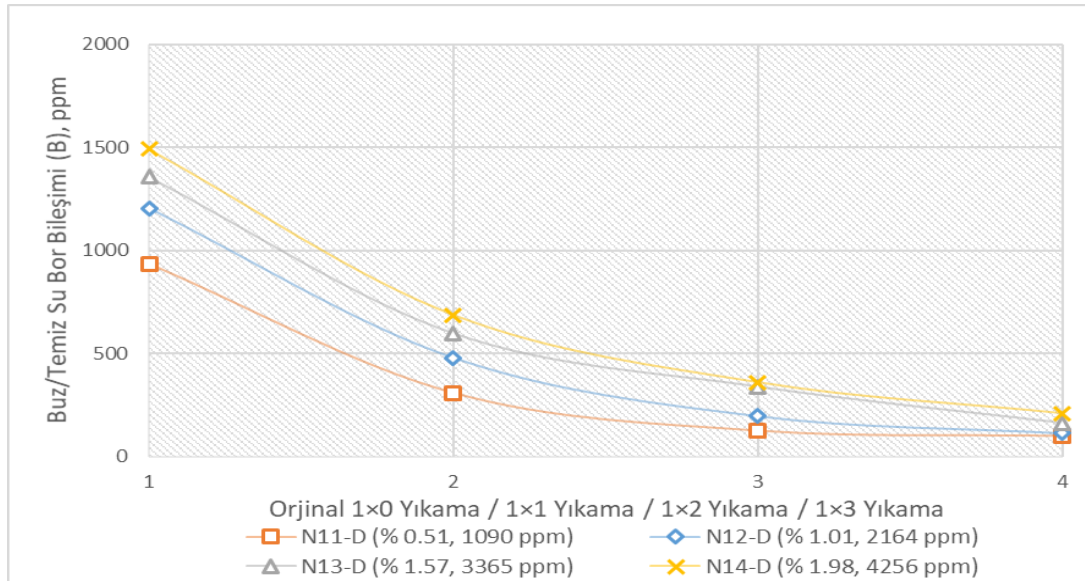
Çizelge 3.39 : Boraks deneylerine ait buz ve filtrat bileşimleri.

Deney şartları	Boraks, dekantasyon var (0±0.05 °C)*							
	N11-D		N12-D		N13-D		N14-D**	
Deney kodu/birim	% 0.51 Na ₂ B ₄ O ₇		% 1.01 Na ₂ B ₄ O ₇		% 1.57 Na ₂ B ₄ O ₇		% 1.98 Na ₂ B ₄ O ₇	
Yıkama sayısı	1090 ppm bor		2164 ppm bor		3365 ppm bor		4256 ppm bor	
	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram	B ppm	gram
Yıkama yok, buz/temiz su	933	207.58	1205	210.99	1357	214.92	1491	226.19
1. Yıkama buz/temiz su	307	206.30	479	206.94	596	212.42	686	208.96
2. Yıkama buz/temiz su	124	201.67	196	203.75	337	206.28	359	206.49
3. Yıkama buz/temiz su	98	200.21	113	200.77	161	204.08	209	201.36
Yıkama yok, orjinal filtrat	1855	98.47	2088	98.05	2135	96.45	2230	110.11
1. Yıkama filtratı	935	111.09	1119	103.01	1234	102.62	1424	105.85
2. Yıkama filtratı	350	109.45	428	106.16	663	103.48	806	104.42
3. Yıkama filtratı	127	108.87	230	101.98	372	101.68	498	100.22

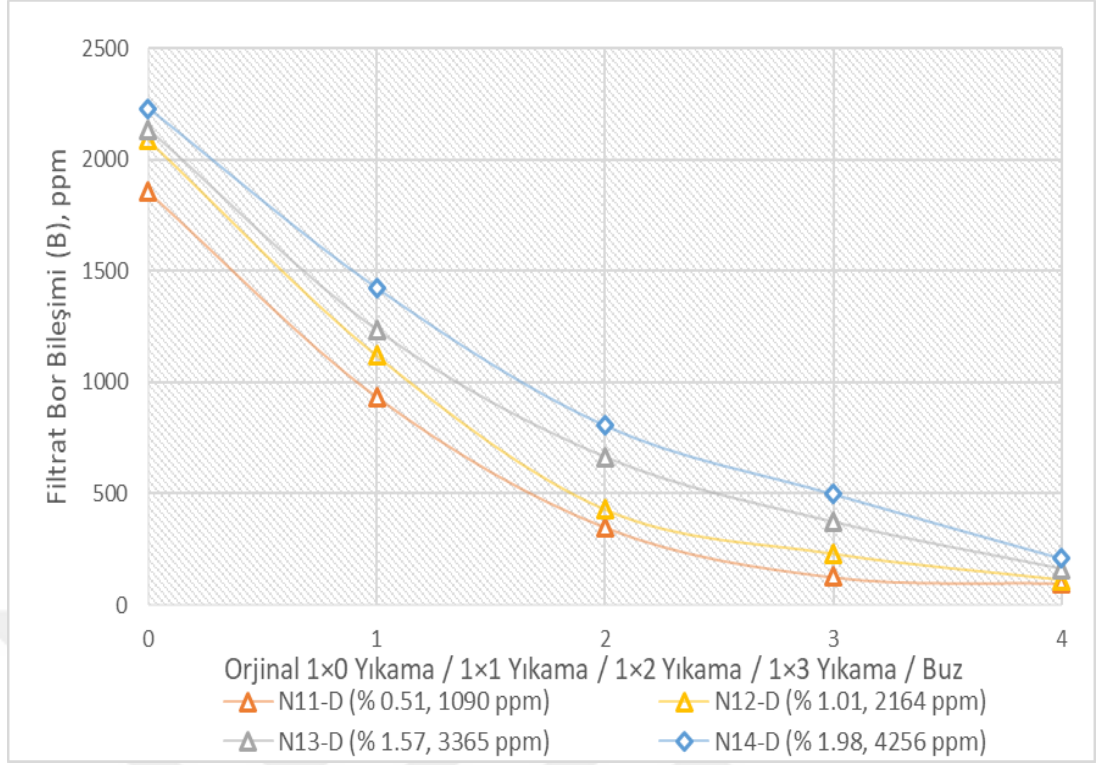
* Bor içeriği analizleri ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir.

** Kırka Bor İşletmesi'nden temin edilen ve boraks içeren atık su.

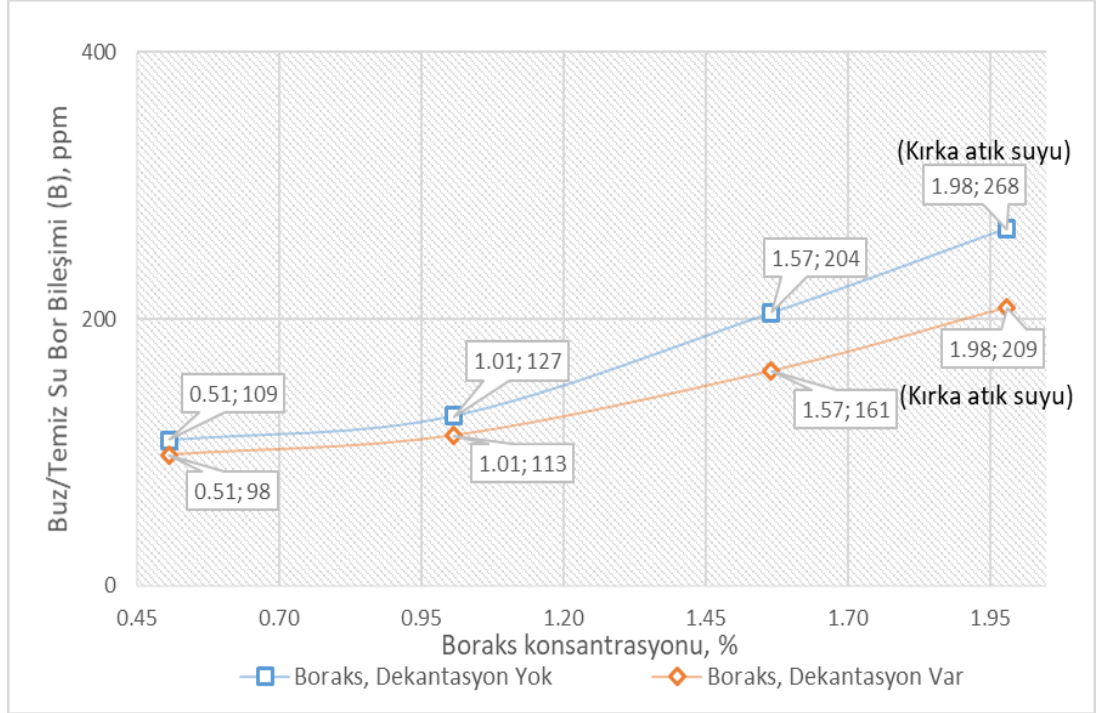
Boraks kristalizasyonu ile elde edilen buz/temiz su ve yıkama filtratı bor bileşimlerinin yıkama kademe sayısına göre sırasıyla Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da ayrıca verilmiştir. Boraks şarj konsantrasyonuna göre, dekantasyon işleminin elde edilen buz/temiz su bor bileşimine olan etkisi Şekil 3.37'de verilen grafik gösterim ile daha iyi anlaşılmaktadır. Buna göre uygulanan dekantasyon işlemi buzun bor içeriğini oldukça düşürmektedir. Boraks şarj konsantrasyonu artışı ile bu düşüşün daha fazla arttığı anlaşılmaktadır. Kırka atık suyundan elde edilen buz/temiz su bileşimlerinin değişimi ise dekantasyon etkisinin daha iyi görülmesi için Şekil 3.38'de ayrıca verilmiştir. Kristalizörden alınan ve Kırka atık suyundan elde edilen plaka şeklindeki buz kristalleri ile hegzagonal boraks dekahidrat kristallerine ait optik mikroskop görüntüsü ise Şekil 3.39'da sunulmuştur.



Şekil 3.35 : Boraks şarj konsantrasyonuna göre buz bor bileşimi değişimi.

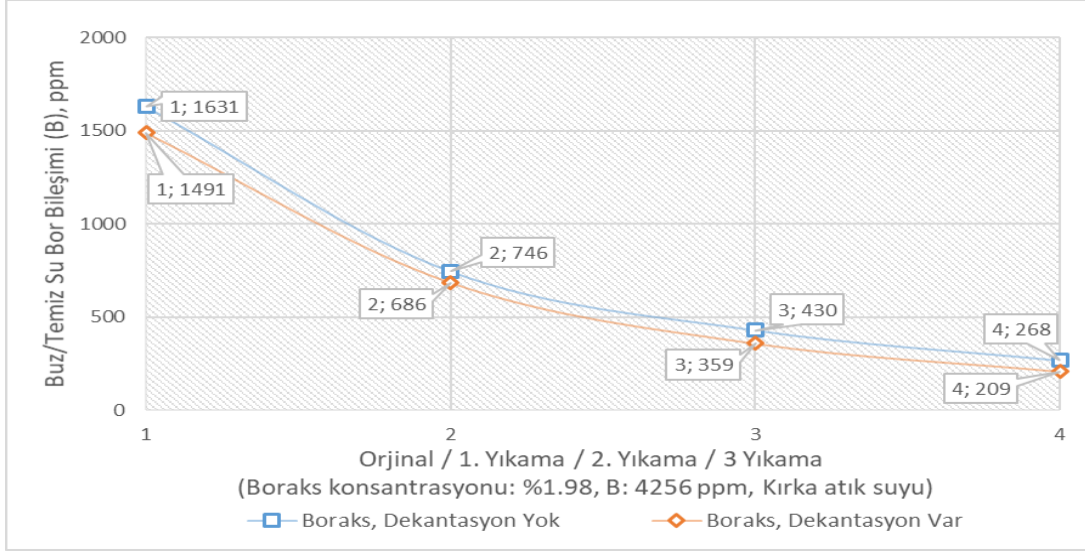


Şekil 3.36 : Boraks şarj konsantrasyonuna göre buz yıkama filtratları bor bileşimleri

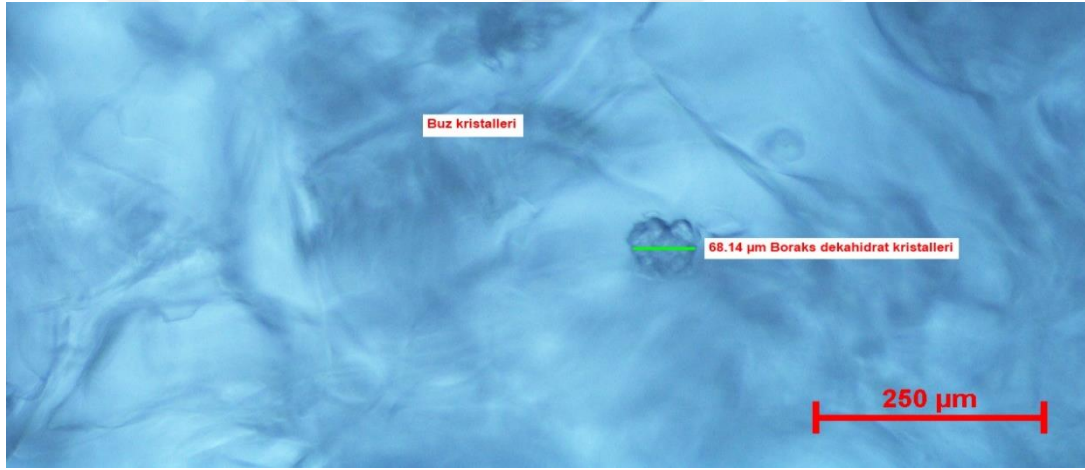


Şekil 3.37 : Boraks konsantrasyonu ve dekantasyonun buz bileşimine etkisi.

Borik asit ve boraks ötektik kristalizasyon çalışmalarında dekantasyon işleminin buzun bor bileşimini düşürmesinin sebebi, plaka şeklindeki buz kristallerinin aralarında kalan borik asit veya boraks dekahidrat kristallerinin ana çözeltide bir miktar çözünerek filtrasyon ile daha fazla uzaklaştırılabilmesidir.



Şekil 3.38 : Kırka atık suyundan elde edilen buz bileşimine dekantasyon etkisi.



Şekil 3.39 : Kırka atık suyundan elde edilen buz/boraks dekahidrat kristalleri.

Çizelge 3.40’ta endüstriyel atık sular ile gerçekleştirilen geri kazanım çalışmalarına ait sonuçlar özet olarak ayrıca sunulmuştur. Buna göre Emet atık suyundan dekantasyon işlemi sonrası buzun bor bileşimi 2 kademe yıkama ile 2835 ppm’den 418 ppm’e, 3 kademe yıkama ile 304 ppm’e indirilebilmiştir. Kırka atık suyundan dekantasyon işlemi sonrası ise buz/temiz su bor bileşimi 2 kademe yıkama ile 4256 ppm’den 359 ppm’e, 3 kademe yıkama ile 209 ppm’e indirilebilmiştir.

Kristalizasyon ve buz yıkama çalışmaları sırasında ölçülen sıcaklık ve bor bileşimi değerleri elde edilen buzun eritilerek yıkama işlemlerinde kullanılsa dahi ters akım yıkama yapılması halinde endüstriyel ölçekte uygulanabilir bir proses oluşturulabileceği sonucunu vermektedir. Şekil C.3 ve Şekil C.4’te verilen ters akım yıkama prensibi ve Emet/Kırka buz yıkama deneysel çalışmalarının sonuçlarına göre oluşturulan kütle dengesi değerleri bu sonucu doğrular niteliktedir.

Pilot ölçek kristalizörde yapılan çalışma sonuçlarına göre bu tip bir kristalizör ile düşük konsantrasyonlu (~ 1000 ppm altı) borlu atık sulardan temiz su üretiminin ötektik kristalizasyon prosesi ile mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır. Nitekim Eti Maden Emet işletmesinde taban suyu ile birlikte konsantratör atıkları ~700-750 ppm altı bor içermekte ve bu suyun dereye seyreltilerek verilmesi yerine sulama suyu deşarj limitlerine getirilmesi için solvent ekstraksiyonu gibi yöntemlerin denenmesi için AR-GE proje çalışmaları desteklenmektedir.

Benzer şekilde yine Bandırma İşletmesi'nde de atık sular tek bir noktada toplandıktan sonra kireç uygulaması ile bor içeriği ~500 ppm altına çekilerek derin deniz deşarj limitlerine getirilmektedir. Ötektik kristalizasyon ile bu konsantrasyondaki borlu atık suyun içme veya sulama suyu bor konsantrasyonu limitlerine getirilmesi oldukça mümkün görünmektedir.

Çizelge 3.40 : Emet ve Kırka atık sularından elde edilen buz bileşimleri.

Deney şartları	dekantasyon var (0±0.05 °C)*					
Sistem	H ₃ BO ₃ -H ₂ O			Na ₂ B ₄ O ₇ -H ₂ O		
Deney kodu	H12-D (Emet)			N14-D (Kırka)		
Başlangıç şarj bileşimi	(% 1.62, 2835 ppm)			(% 1.98, 4256 ppm)		
Yıkama sayısı/bileşen/birim	B, ppm	% H ₃ BO ₃	gram	B, ppm	% Na ₂ B ₄ O ₇	gram
Yıkama yok, buz/temiz su	1342	0.767	207.24	1491	0.694	226.19
1. Yıkama buz/temiz su	672	0.384	204.32	686	0.319	208.96
2. Yıkama buz/temiz su	418	0.239	201.57	359	0.167	206.49
3. Yıkama buz/temiz su	304	0.174	200.15	209	0.097	201.36
Yıkama yok, orjinal filtrat	3753	2.146	98.21	2230	1.038	110.11
1. Yıkama filtratı	2380	1.361	102.45	1424	0.662	105.85
2. Yıkama filtratı	891	0.510	104.56	806	0.375	104.42
3. Yıkama filtratı	527	0.301	102.18	498	0.232	100.22

* Bor içeriği analizleri ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir.

Yapılan çalışma sonuçlarına göre boraks atık suyundan borik asite göre daha temiz buz elde edilebilmektedir. Örneğin Kırka atık suyunun bor konsantrasyonu Emet atık suyuna göre yüksek olmasına rağmen daha temiz buz üretilebilmiştir. Bu farklılığın nedeni olarak kristalizörde ötektik noktada çalışılması ve boraks – su (% 1.05) sisteminin ötektik nokta bileşiminin borik asit – su (% 2.37) sistemine göre oldukça düşük olması söylenebilir. Bununla birlikte ötektik kristalizasyon ile elde edilen boraks dekahidrat (25 µm) kristallerinin borik asit (57 µm) kristallerine göre daha küçük ortalama tane boyutuna sahip olduklarından kristalizörde ve dekanterde daha etkin buz – tuz ayırımına ve yıkama performansına neden oldukları söylenebilir.

3.3.7 Yıkama kademesi sayısının buz bileşimine etkisi

Pilot ölçek ötektik kristalizörde gerçekleştirilen kristalizasyon ve kademeli yıkama çalışmaları ile sentetik ve endüstriyel borik asit ve boraks atık sularındaki bor içeriği belli bir seviyenin altına indirilememiştir. Borik asit içeren Emet endüstriyel atık suyundan elde edilen buzda 3 kademe saf su ile öteleme şeklinde yapılan yıkamalar ile en düşük 304 ppm, Kırka endüstriyel boraks atık suyundan ise en düşük 209 ppm bor içeriğine inilebilmiştir. Sentetik çözeltiler ile yapılan çalışmalarda ise borik asit çözeltileri (şarj bileşimi: % 1.17 H_3BO_3 veya 2037 ppm bor) ile elde edilen buzlarda en düşük 256 ppm, boraks çözeltileri (şarj bileşimi: % 0.51 $Na_2B_4O_7$ veya 1090 ppm bor) ile elde edilen buzlarda en düşük 98 ppm bor bileşimine inilebilmiştir.

Kademeli yıkama ve dekantasyon işlemlerine rağmen buzlardaki bor içeriği daha fazla düşürülemediği için optik mikroskop ile kristalizörden ve dekanterden alınan buz parçalarında incelemeler yapılmıştır. Gözlemler sırasında eşanjörün sıyrılmayan dış kenarlarındaki şase bağlantı yerlerinde biriken (scaling) buz kristalleri kristalizörden alınarak optik mikroskop ile incelenmiş ve ana çözeltiden çok borik asit veya boraks dekahidrat kristallerinin buz plakaları arasında hapsoldüğü kanaatine varılmıştır.

Her ne kadar eşanjör yüzeyinden kopan buz parçalarının içinde kristallerin olduğu optik mikroskop görüntüleri ile gözlemlense de yıkama işlemleri ile uzaklaştırılamayan bor bileşeninin, kalan ana çözeltiden mi yoksa hapsolan kristallerden mi olduğunun anlaşılması gerekmiştir. Bunun için buzun tamamını eritmeden hapsolmemiş kristallerin ve ana çözeltilerin dekantasyon ve yıkama işlemleri ile uzaklaştırılabileceği değerlendirilerek 7 kademeye kadar, 15 dakika ($0\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.05$) dekantasyon işleminden sonra, 1 / ½, katı/sıvı oranında saf su ile ($0\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.05$) yıkama çalışmaları yapılmıştır.

Her bir kristalizasyon deneyi kristalizör ötektik bileşime ve yatışkın hale getirildikten (yaklaşık 45 L şarj) sonra en az 15 litre çözelti şarjı ile gerçekleştirilmiştir. Her bir kristalizasyon deneyinde, ötektik kristalizörün en üst bölümünde yüzen buz kristalleri 1.7 mm tel aralıklı (12 mesh) bir süzgeç elek yardımı ile kristalizörün en üstündeki kapaklı delikten alınmıştır. Her bir buz numunesi yaklaşık ~300 gram ağırlıkta olacak şekilde terazi üzerinde bekletilen bir nuçe filtre yardımıyla tartılarak örnekleme yapılmıştır. Yaklaşık 300 gram olarak toplanan lapa şeklindeki buz kristalleri yapılan vakum filtrasyonu sonrası yaklaşık ~200'er mL buz hacmine düşmektedir. Buna göre

kristalizörden toplanan buz numunesi hacmi yaklaşık ~200 mL olacak şekilde her bir yıkama kademesinde $0\pm0.05^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilen 100 mL hacmindeki saf su (hacimce $1/1/2$) ile yıkanmıştır.

Buz numunesi yıkama işlemleri bitene kadar nüçe filtre üstünde beklemekte ve her yıkamada üzerine $0\pm0.05^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilen 100 mL hacmindeki saf su verilmektedir. Her bir yıkama kademesinde sonra nüçe filtrede kalan yıkanmış buz numunesinin tamamı eritilerek bor içeriği analizleri yapılmıştır. Buna göre her bir yıkama kademesi için ~200 mL buz ve ~100 mL yıkama filtratı numunesi elde edilmiştir.

Çalışmalar sentetik çözeltiler ile yürütülmüş olup 2 set borik asit ve 1 set boraks çözeltisi olmak üzere toplam 3 farklı bileşimde şarjlar ile pilot ölçek kristalizörde üretimler yapılmıştır. Ötektik kristalizörde gerçekleştirilen çalışmalara ait deney kod ve şartları Çizelge 3.41'de verilmiştir.

Yıkama ve dekantasyon işlemleri ile yeterince uzaklaştırılamayan bor içeriğinin buz kristallerinin arasında kalan ana çözüldiden mi kaynaklandığının belirlenmesi için kristalizörde tuz kristallerinden önce oluşturulan buz kristallerinin çok kademeli yıkama çalışmaları yapılmıştır. Buna göre H15-D kodlu % 2.03 borik asit (3555 ppm bor) içeren çözelti ile çalışılmasının amacı ötektik noktanın üstünde buz kristalizasyonu yapılarak buz numuneleri elde edilmesidir. Öncelikle kristalizörde ötektik noktaya yakın bileşimde sadece buz kristallerin olduğundan emin olunduktan sonra kristalizörden alınan buz numuneleri 7 kademe yıkama işlemine tabi tutulmuştur.

H16-D % 2.27 borik asit (3972 ppm bor) ve N15 kodlu % 1.57 boraks (3381 ppm bor) deneysel çalışmalarında ise kristalizör ötektik noktada 15 L taze şarjlar ile Çizelge 3.41'de verilen şartlarda çalıştırılmış ve üretilen buz numuneleri 7 kademe yıkama yapılarak içindeki bor bileşenlerinin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Çok kademeli öteleme şeklinde yapılan yıkama deneylerinin sonuçları Çizelge 3.42'de verilmiştir.

Çizelge 3.42'de verilen deneysel sonuçlara göre H15-D kodlu % 2.03 borik asit (3555 ppm bor) çözeltisi ile ortamda borik asit kristali olmadan üretilen buz ürünlerinin 4 kademe saf su ile yıkama (hacimce $1/1/2$) sonucunda yapısında bor bileşeni kalmadığı anlaşılmaktadır. Bu sonuca göre buz kristallerinin arasında kalan ana çözelti dekantasyon ve 3 kademe yıkama işlemleri ile çok rahat uzaklaştırılabilmektedir. H15-D kodlu bu deneysel çalışma ile belirlenen yıkama kademesi sayısının buzda kalan bor

miktarına etkisi Şekil 3.40 (a)’da ve orijinal filtrat ile 1. yıkama filtratı olmadan Şekil 3.40 (b)’de paylaşılan grafik gösterimden daha net görülmektedir.

Çizelge 3.41 : Yedi kademe buz yıkama deney şartları.

Deney Kodu	H15-D	H16-D	N15-D	
Deneysel parametre/sistem	H ₃ BO ₃ – H ₂ O		Na ₂ B ₄ O ₇ – H ₂ O	Birim
Şarj çözelti bileşimi (borik asit/boraks)	2.03	2.27	1.57	%
Şarj çözelti bileşimi (bor)	3555	3972	3381	ppm
Kristalizör çözelti bileşimi (ötektik)		2.37	1.05	%
Kristalizör besleme bölme kodu ^a		2		-
Sirkülasyon giriş bölme kodu ^b		4		-
Kristalizör besleme debisi		50		mL/dak
Sirkülasyon debisi		5		L/dak
Dekantasyon sıcaklığı		0±0.05		°C
Dekantasyon süresi		15		dak
Karıştırma/sıyırma hızı		35		devir/dak
Başlangıç çözelti miktarı (yatışkın halde)		15		L
Çözelti besleme süresi		5		saat
Toplam deney süresi		8		saat
Toplam deney sayısı		24		adet
Soğutma gücü (0 °C’de)		1.25		kWh
Kristalizör üst bölme sıcaklığı, T _{üst} ^c	-0.55	-0.55	-0.33	°C
Kristalizör alt bölme sıcaklığı, T _{alt} ^c	-0.66	-0.65	-0.43	°C
Kristalizör alt-üst sıcaklık farkı, ΔT	-0.11	-0.10	-0.10	°C
Soğutucu akışkan giriş sıcaklığı, T _{giriş} ^d	-4.35	-4.38	-3.80	°C
Soğutucu akışkan çıkış sıcaklığı, T _{çıkış} ^d	-3.78	-3.78	-3.27	°C
Her bir buz/temiz su numune miktarı		~ 200		mL
Yıkama sayısı (hacimce 1 ^{1/2})		7		adet
Toplam filtrat ve buz/temiz su örnek sayısı		44		adet

^a Kristalizöre yapılan taze çözelti beslemesinin yapıldığı bölme veya kompartıman numarasıdır.

^b Kristalizör konik kısımdan alınan süspansiyonun sirkülasyon pompası ile tekrar kristalizöre beslendiği bölme veya kompartıman numarasıdır. Kompartıman numaraları Şekil 3.29’da verilmiştir.

^c Sıcaklık ölçümleri Anton Paar marka çift kanallı MKT 50 model Thermo marka Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

^d Sıcaklık ölçümleri Thermo marka G50 PC200 model termostatik sirkülatöre entegre Pt100 (±0.04 °C) sıcaklık sensörleri ile yapılmıştır.

Aynı şekilde H16-D kodlu % 2.27 borik asit (3972 ppm bor) çözeltisi ile elde edilen ötektik kristalizasyon ürünü buz numuneleri ile yapılan yıkama çalışmalarına göre 4. kademe saf su ile yıkama (hacimce 1^{1/2}) sonucunda buzdaki bor içeriğinin ~ 200 ppm civarında sabit kaldığı anlaşılmaktadır. 4. kademedeki sonraki yıkama filtratlarında ise buzdan daha az bor bulunduğu görülmektedir. H16-D kodlu bu deneysel çalışma ile belirlenen yıkama kademesi sayısının buzda kalan bor miktarına etkisi Şekil 3.41 (a)’da ve orijinal filtrat ile 1. yıkama filtratı olmadan Şekil 3.41 (b)’de grafik olarak görülmektedir.

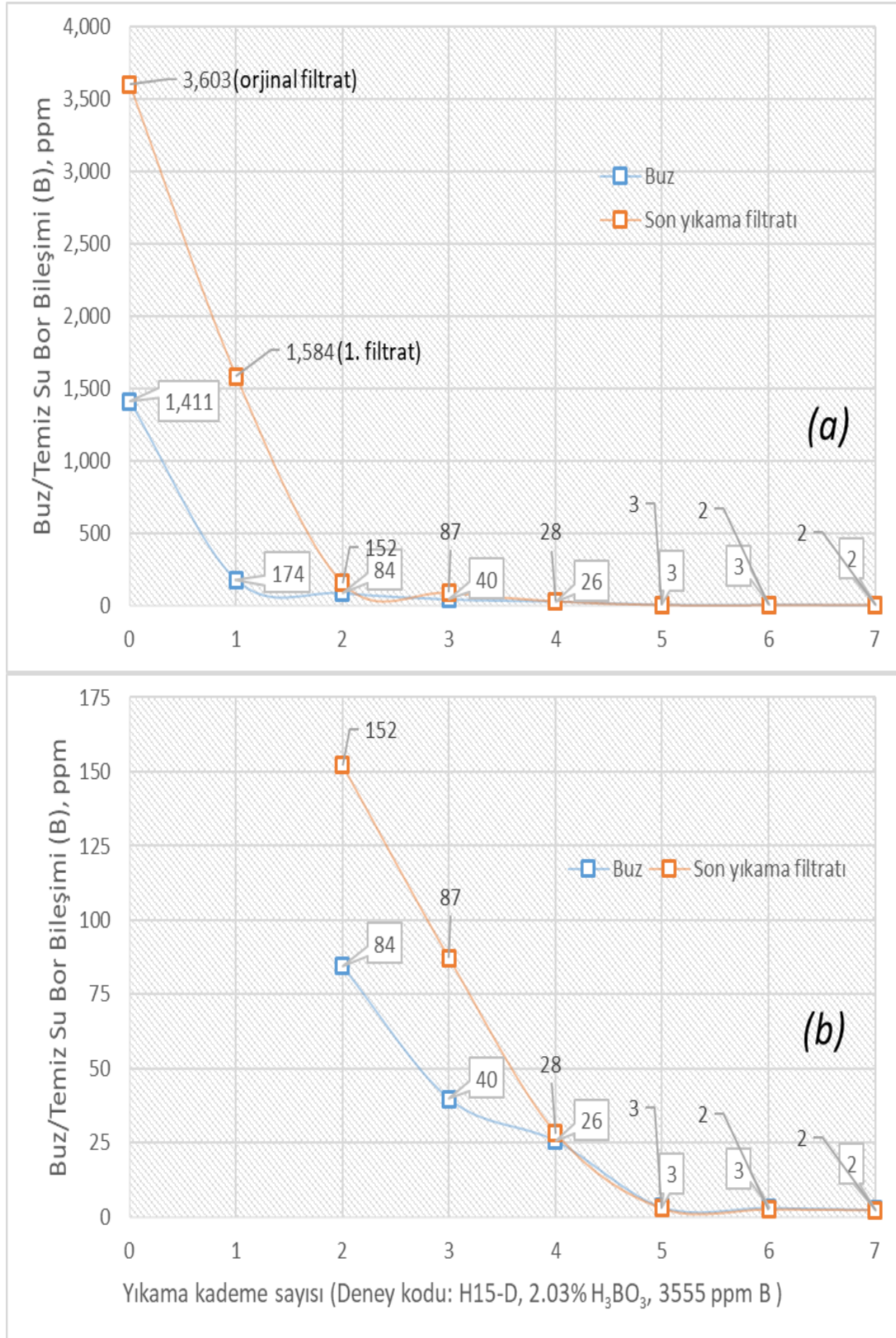
Çizelge 3.42 : Yıkama sayısına göre buz ve filtrat bileşimleri.

Sistem	Borik asit – su	Borik asit – su	Boraks – su
	dekantasyon var (0±0.05 °C)		
Yıkama sayısı/ deney kodu / bileşim	H15-D % 2.03 H ₃ BO ₃ 3555 ppm bor ppm	H16-D % 2.27 H ₃ BO ₃ 3972 ppm bor ppm	N15-D % 1.57 Na ₂ B ₄ O ₇ 3381 ppm bor ppm
Yıkama yok, buz/temiz su	1411	2394	1596
1 Yıkama ile buz/temiz su	174	1377	618
2 Yıkama ile buz/temiz su	84	860	367
3 Yıkama ile buz/temiz su	40	628	245
4 Yıkama ile buz/temiz su	26	481	124
5 Yıkama ile buz/temiz su	3	202	118
6 Yıkama ile buz/temiz su	3	227	111
7 Yıkama ile buz/temiz su	2	220	98
Yıkama yok, orjinal filtrat	3603	3902	2187
1 Yıkama son filtrat	1584	2347	1606
2 Yıkama son filtrat	152	1249	601
3 Yıkama son filtrat	87	729	339
4 Yıkama son filtrat	28	401	118
5 Yıkama son filtrat	3	156	77
6 Yıkama son filtrat	2	75	55
7 Yıkama son filtrat	2	29	24

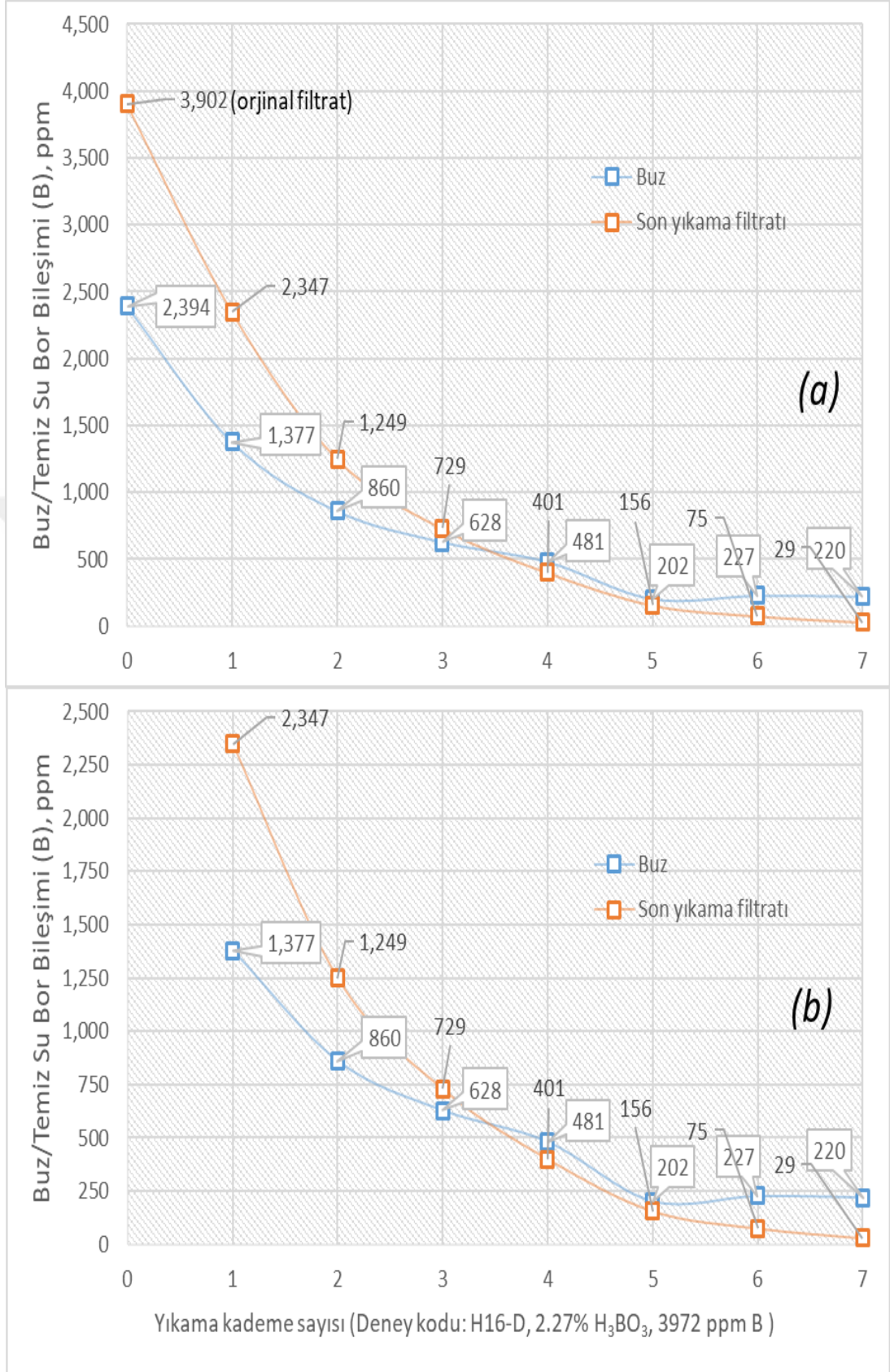
N15-D kodlu % 1.57 boraks (3381 ppm bor) çözeltisi ile elde edilen ötektik kristalizasyon ürünü buz numuneleri ile yapılan yıkama çalışmalarına göre ise 3. kademe saf su ile yıkama (hacimce 1^{1/2}) sonucunda buzdaki bor içeriğinin ~100 ppm civarında sabit kaldığı görülmektedir. H16-D kodlu deneyde olduğu gibi 3. kademedeki sonraki yıkama filtratlarında yine buzdan daha az bor bulunduğu anlaşılmaktadır. N15-D kodlu bu deneysel çalışma ile belirlenen yıkama kademesi sayısının buzda kalan bor miktarına etkisi Şekil 3.42 (a)'da ve orijinal filtrat olmadan Şekil 3.42 (b)'de ayrıca gösterilmiştir.

Ötektik noktanın üstündeki bileşimlerde üretilen buz numuneleri ile yapılan yıkama çalışmasına göre, ortamda tuz kristali olmadan, buz kristallerinin arasında kalan ana çözelti kaynaklı bor içeriği dekantasyon ve yıkama işlemleri ile tamamen uzaklaştırılabilmektedir. Ancak ötektik noktada üretilen buz numuneleri ile yapılan dekantasyon ve yıkama çalışmaları ile bor içeriğinin tamamen uzaklaştırılamadığı belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde ötektik noktada yapılan kristalizasyon çalışmaları ile elde edilen buz ürünlerinden uzaklaştırılamayan bor içeriğinin buz kristalleri arasında kalan ana çözeltiden çok, optik mikroskop incelemeleri ile de

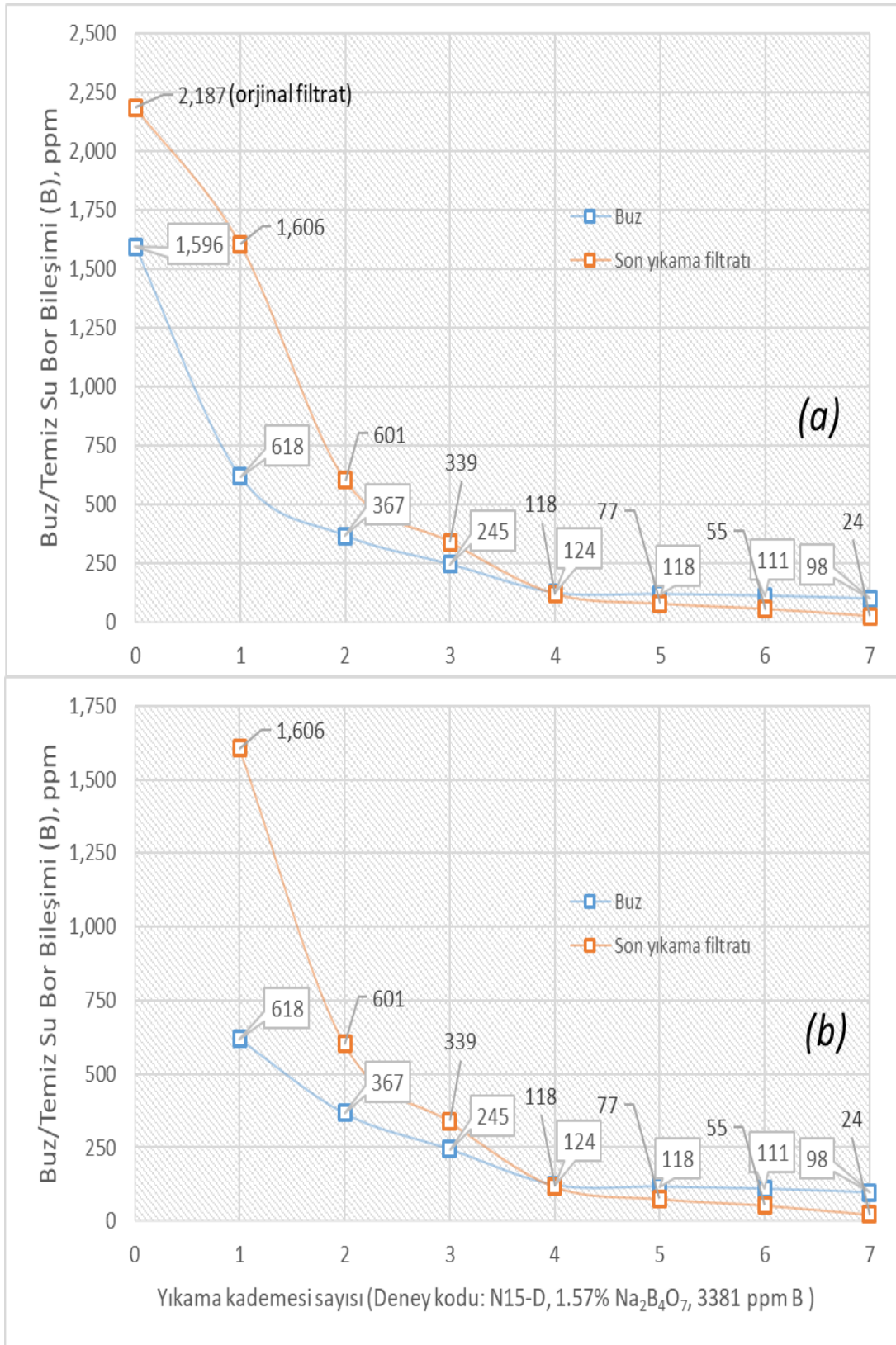
gözlemlendiği şekilde, buz kristalleri arasında kalan tuz kristallerinden kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.40 : Yıkama kademe sayısının buz/temiz su bileşimine etkisi (H15-D).



Şekil 3.41 : Yıkama kademe sayısının buz/temiz su bileşimine etkisi (H16-D).



Şekil 3.42 : Yıkama kademe sayısının buz/temiz su bileşimine etkisi (N15-D).

Sistematik deneylere ait tüm tartım ve analizler ile bor ve su kütle dengesi değerleri EK B, Çizelge B.1, Çizelge B.2 ve Çizelge B.3'te verilmiştir.

4. PROSES BELİRLEME VE EKONOMİK ANALİZ

4.1 Proses Belirleme Çalışmaları

Temel olarak çalışma kapsamında ülkemizdeki bor işletmelerinden çıkan, borik asit – su ve boraks – su ikili sistemleri şeklinde olan, proses veya endüstriyel atık suların ötektik kristalizasyon teknolojisi ile geri kazanımı için laboratuvar ve pilot ölçekte çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan çalışmalarda sentetik olarak hazırlanan çözeltilerin yanında, yüksek konsantrasyonlu gerçek proses atık çözeltileri ve göletlerden alınan atık su çözeltilerinden ötektik kristalizasyon ile temiz su ve katı ürün elde edilmesi çalışmaları yapılmıştır. Buna göre Eti Maden Emet ve Kırka İşletmeleri’nden tedarik edilen 2 tip (borik asit – su ve boraks – su) bor proses atık suları ile gerçekleştirilen pilot ölçekli ötektik kristalizasyon çalışmalarının sonuçlarıyla elde edilen deneyimler ışığında bir ötektik kristalizasyon prosesi belirlenmiş ve proses akım şeması EK C, Şekil C.1’de verilmiştir. Belirlenen proses sürekli bir prosestir. Her iki tip atık su için de aynı prosesin uygulanabileceği kabul edilmiş olup akım şemasındaki ekipman kodları ve açıklamaları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Proses akım şemasındaki ekipmanların kod ve adları.

Ekipman kodu	Ekipman adı
BF101	Vakum bant filtre (buz)
BF102	Vakum bant filtre (tuz)
D101	Dekanter
F101, F102	Tekli torba filtre kabı (gaf tipi)
H101	Helezon konveyör
H102	Helezon konveyör
K101	Ötektik kristalizör
KR101	Kurutucu
P101-P107	Santrifüj pompa (mekanik kavramalı)
PD101	Dozaj pompası, %0-100 ayarlanabilir
T101	Atık su ön soğutma tankı
T102	Temiz su soğutma tankı
T103	Stok tankı
C101	Soğutma (chiller) sistemi

Buna göre prosese giren endüstriyel atık su öncelikle ön filtrasyon işlemine tabi tutularak suda çözünmeyen katılardan arındırılır. Ön filtrasyon işleminin sistemde çözünmüş olarak bulunan safsızlıklara yeni ilaveler olmaması, boru hatlarında tıkanmaların önüne geçilmesi ve kristalizöre dozajlama yapan pompaların zarar görmemesi için gerekli olduğu değerlendirilmiştir. Bu işlem için 2 adet (F101 ve F102) gaf tipi veya torbalı da denilen filtre setinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Filtrasyon sonrası elde edilen atık su kristalizasyon öncesinde ön soğutma yapılan bir stok tankına (T101) alınır. Burada atık su 5 °C veya altına soğutularak ötektik kristalizöre (K101) dozajlanır (PD101).

K101 kodlu ötektik kristalizörde bir devir – daim pompası (P102) yardımıyla hem ana çözelti sirkülasyonu hem de tuz filtrasyonu için BF102 kodlu ikinci vakum bant filtreye (bir oransal kontrol vanası yardımıyla) besleme yapılması sağlanır. Kristalizörden buz çekme işleminin ise pilot ölçekte yapılan çalışmalarda olduğu gibi sadece kristalizörün en üst bölmesinden olması gerektiği düşünülerek, bir helezon (H101) yardımı ile üstten yapılmasına karar verilmiştir. Helezon ile alınan buz lapası dekanterde (D101) ötektik nokta sıcaklığına yakın sıcaklıkta karıştırılarak bekletilir (kalma süresi = 15 dakika) ve yapısında bulunan ana çözelti ile birlikte taşınan tuz kristallerinin çökerek ayrılması sağlanır.

Dekanterde ayrılan veya çöken kristallerinde bulunduğu ana çözelti pompa yardımı ile (P103) tekrar ötektik kristalizör devir-daim hattına verilir. Dekanterde kristalizörde olduğu gibi üstte olan buz kristalleri yine bir helezon yardımı ile (H102) üstten alınarak birinci vakum bant filtreye (BF101) verilir. Vakum bant filtre 4 kademeli olup, ilk kademedede sadece vakum uygulanarak filtrasyon yapılır. Takip eden diğer 3 kademedede ise buz kristalleri ters akım prensibi ve yine vakum yardımı ile ağırlıkça veya hacimce yaklaşık 2/1 olacak şekilde (buz / yıkama suyu) yıkanır. Kütle ve enerji dengesi hesaplamalarında yıkama suyu olarak endüstriyel atık sudan üretilen buzun eritilerek prosteşte yıkama işleminde kullanılacağı ve tekrar sisteme verileceği (P106) kabulü yapılmıştır.

Yıkanmış buz kristalleri vakum bant filtreden sonra ara bir stok tankına (T103) alınır. Yıkama işlemlerinde gerekli olan geri kazanılmış su ise soğutmalı bir ikinci tanka (T102) alınır (P107). Bu tanktan vakum bant filtreye yıkama suyu beslemesi (P105) yapılır. İkinci vakum bant filtrede (BF102) birinci bant filtrenin ilk kademesi olan

yıkamasız bölmeden alınan ana çözelti ile yıkanarak süzülen tuz ürün sonrasında tepsili bir kurutucuda kurutulur. Tuzun filtre edildiği ikinci bant filtrenin (BF102) ilk kademesinde sadece vakum filtrasyon uygulanmakta ve ikinci kademesinde ise yıkama ile birlikte vakum filtrasyon yapılmaktadır. Tanımlanan prosese ait borulama ve enstrümantasyon şeması EK C, Şekil C.2’de ayrıca verilmiştir. EK C, Şekil C.1’de verilen akım şemasında proses hatları numaralandırılmış olup borik asit (Emet atık suyu) ve boraks (Kırka atık suyu) için yapılan kütle dengesi hesaplamalarına göre bileşim ve debi değerleri sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Proses hatları bileşim ve debileri (borik asit).

Akım numarası	1	3	5	6	7	10	12	14	15	21
H ₃ BO ₃ , Debi, kg/saat	42.59	0.00	34.01	42.59	83.58	50.10	39.15	8.37	34.55	7.81
H ₃ BO ₃ (Katı), Debi, kg/saat	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	36.62
H ₂ O, Debi, kg/saat	2523.72	3.32	2537.75	2523.72	5383.69	5561.08	5061.93	4800.88	2577.90	321.76
Toplam	2,566.31	3.32	2,566.31	2,566.31	5,467.27	5,611.18	5,101.08	4,809.25	2,612.44	366.19
Akım numarası	23	24	26	28	29	31	32	33	35	36*
H ₃ BO ₃ , Debi, kg/saat	4.04	4.33	4.04	0.54	7.85	40.99	0.09	0.09	10.95	0.87
H ₃ BO ₃ (Katı), Debi, kg/saat	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	36.62	36.62	0.00	0.00
H ₂ O, Debi, kg/saat	2316.58	2484.30	2316.58	40.15	357.93	2859.96	3.98	0.66	499.16	35.71
Toplam	2,320.62	2,488.63	2,320.62	40.69	365.78	2,900.96	40.69	37.37	510.11	36.58

* Ana çözelti deşarj (bleed stream) akımı

Çizelge 4.3 : Proses hatları bileşim ve debileri (boraks).

Akım numarası	1	3	5	6	7	10	12	14	15	21
Na ₂ B ₄ O ₇ Debi, kg/saat	55.08	0.00	33.54	55.08	97.04	47.03	40.91	5.29	34.54	8.53
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O Debi, kg/saat	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	90.22
H ₂ O Debi, kg/saat	2570.47	6.27	3327.19	2570.47	6701.16	6438.59	5855.10	5437.74	3426.44	803.44
Toplam	2,625.55	6.27	2,625.55	2,625.55	6,798.20	6,485.61	5,896.01	5,443.03	3,460.98	902.19
Akım numarası	23	24	26	28	29	31	32	33	35	36*
Na ₂ B ₄ O ₇ Debi, kg/saat	2.93	2.37	2.93	1.00	9.36	41.95	0.10	0.10	6.12	0.95
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O Debi, kg/saat	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	90.22	90.22	0.00	0.00
H ₂ O Debi, kg/saat	3005.07	2432.67	3005.07	99.24	892.77	4130.69	9.92	3.66	583.48	89.27
Toplam	3,008.00	2,435.03	3,008.00	100.24	902.13	4,172.65	100.24	93.98	589.60	90.21

* Ana çözelti deşarj (bleed stream) akımı

Bununla birlikte kütle dengesi hesaplamalarında buzun vakum bant filtrede ters akımla yıkanması hesaplamalarında kullanılan değerler, Emet borik asit ve Kırka boraks atık suyu ile yapılan deneysel çalışma sonuçları esas alınarak, kütle dengesi haline getirilerek, sırasıyla EK C, Şekil C.3 ve Şekil C.4’te verilmiştir. EK C, Şekil C.3 ve Şekil C.4’te verilen kütle dengesi değerleri Çizelge 3.40’ta verilen yıkama deney sonuçları temelinde oluşturulmuştur. Hesaplamalarda kullanılan temel tasarım, proses ve yıkama parametreleri Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Ekonomik analizde kullanılan tasarım, proses ve yıkama parametreleri

<i>Temel Proses Tasarım Değerleri</i>			
	(Emet)	(Kırka)	
Atık su tuz bileşeni	H ₃ BO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Birim
Atık su şarjı	20,000	20,000	ton/yıl
Atık su şarjı	2,525	2,525	kg/saat
Şarj atık suda Bor bileşimi (1 nolu akım)	2,835	4,256	ppm
Şarj atık suda Bor bileşimi	0.2835	0.4256	%
Şarj atık suda tuz bileşimi (1 nolu akım) ^a	1.62	1.98	%
Şarj atık suda bulunan toplam tuz miktarı	40.95	50.01	kg/saat
Yıkanmış buzda Bor bileşimi ^a	304.5	209.0	ppm
Yıkanmış buzda Bor bileşimi	0.0304	0.0209	%
Yıkanmış buzda Bor bileşimi	0.174	0.097	%
Buzda bulunan toplam tuz miktarı	4.3	4.6	kg/saat
Üretilebilecek tuz miktarı (33 nolu akım)	36.62	90.22	kg/saat
Üretilebilecek yıkanmış buz miktarı (24 nolu akım)	2488.63	2435.03	kg/saat
<i>Buz ve Tuz Yıkama Parametreleri</i>			
Buz yıkama suyunda tuz konsantrasyonu (ilk) ^a	0.1741	0.0970	%
Buz Yıkama suyunda tuz konsantrasyonu (son) ^a	1.3224	0.9980	%
Buz yıkama suyu debisi ^b	100.00	125.00	kg/saat
Buz debisi ^a	207.24	226.19	kg/saat
Buz / yıkama suyu oranı ^b	2.07	1.81	-
Buzda tuz konsantrasyonu (ilk) ^a	0.7675	0.6938	%
Buzda tuz konsantrasyonu (son) ^a	0.1741	0.0970	%
<i>Proses Parametreleri</i>			
Şarjın kristalizörde kalma süresi ^c	5.00	5.00	saat
Filtrasyona giden tuz lapası katı/sıvı oranı (k/s)	0.10	0.10	-
Ana çözelti deşarjı (bleed stream) tuz filtratı oranı	10.00	10.00	%
Dekanterden kristalizöre geri dönen ana çözelti (Lapanın)	5.00	5.00	%
Dekanterden çıkan orijinal filtrat tuz bileşimi ^a	2.146	1.038	%
BF102 de tuz yıkama suyu oranı, kek/yıkama suyu	1.0	1.0	-
BF102 yıkama suyu doygunluk ^a	2.146	1.038	%
Bant filtreden çıkan tuzda kalan nem	10.00	10.00	%
Yıkanan buz miktarı / yıkama suyu ^b	2.07	1.81	-
Kurutulan tuzda kalan nem ^d	2.00	4.00	%

^a Bu parametreler Çizelge 3.40'tan alınmıştır.^b Bu parametreler EK C, Çizelge C.3 ve Şekil C.4'ten alınmıştır.^c Bu parametreler Çizelge 2.4'ten alınmıştır.^d Bu parametreler Çizelge 3.25'ten alınmıştır.

4.2 Ekonomik Analiz

Çalışma kapsamında Eti Maden Emet İşletmesi'nden alınan borik asit içeren atık sular ve Kırka İşletmesi'nden alınan boraks içeren atık suların geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Belirlenen prosesin her iki tip atık içinde uygulanabilir olduğu kabul edilerek ve EK C, Şekil C.1'de verilen proses akım şeması ve EK C, Şekil C.2'de verilen borulama ve enstrümantasyon şemaları esas alınarak, Eskişehir Emet ve Kütahya Kırka'da ayrı ayrı birer tesis kurulacağı kabulü yapılmıştır.

Buna göre ötektik kristalizasyon teknolojisinin kullanılacağı, borik asit ve boraks içeren endüstriyel atık suların geri kazanımı yapılacak tesislerin kapasiteleri 20,000 ton/yıl olarak seçilmiştir. Belirlenen proses akım şemalarına göre hem borik asit içeren hem de boraks içeren atık sular için yapılan kütle ve enerji dengesi hesaplamaları ile ekipman temel boyutlandırmaları sonrası kurulması olası bu tesisler için yatırım ve işletme maliyeti hesaplamaları yapılmıştır. Kütle ve enerji dengesi çalışmalarında vakum bant filtrede ters akım yıkama işlemi için Çizelge 3.40'ta verilen yıkama deney sonuçları esas alınmıştır. Buz yıkamada tesisten üretilen buz veya temiz su kullanılacaktır. Hammadde, yardımcı madde ve işçilik maliyetleri için 2023 yılı Şubat ayı esas alınmış olup Dolar kuru 18 TL ve Avro kuru 20 TL olarak alınmıştır. Buna göre maliyet analizlerinde kullanılan birim fiyatlar ile miktarlar Çizelge 4.5'te her iki tesis için de verilmektedir. Çizelge 4.5'te verildiği üzere atık su için bir hammadde maliyeti alınmamıştır. Temiz su olarak verilen, üretilen buzun, ürün fiyatı ise şu an Balıkesir Bandırma Belediyesi'nin sanayiye uyguladığı şebeke suyu güncel satış fiyatıdır [78]. Elektrik enerjisi birim fiyatı Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK) tarafından onaylanan ve 1 Ocak 2023 tarihinden itibaren uygulanan faaliyet bazlı tarifeler cetvelinden alınmıştır [79]. Doğalgaz fiyatı ise İstanbul Gaz Dağıtım Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi (İGDAŞ) serbest tüketici tarifesi (kademe-1 (0-100.000 Sm³)) alınmıştır [80]. Borik asit ve boraks dekahidrat fiyatları ise 25 kg torbalar için Eti Maden Bandırma İşletmesi'nden alınan 1 Mart 2023 tarihli fiyat teklifleri ile belirlenmiştir.

Tesisin tam otomasyon ile 7/24 üç vardiya ve 330 gün/yıl çalışacağı kabul edilmiştir. Atık su geri kazanım tesislerinin mevcut Bor İşletmeleri tesis sahalarına kurulabileceği ve yine Eti Maden İşletmeleri'nin tesisleri kendi öz kaynakları ile kurabileceği kabul edilerek arazi düzenlemesi ve faiz giderleri maliyet hesaplamalarına dâhil

edilmemiştir. İşletme sermayesi olarak ise her iki tesis için 2 aylık ürün stok maliyeti alınmıştır. Buna göre aynı ekipman ve donanımları kullanacak olan tesislere ait ana ekipman listesi ve maliyetleri Çizelge 4.6’da yardımcı işletme ekipmanları ve maliyetleri ise Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Ekonomik analize esas miktar ve birim maliyet kalemleri.

Sıra	Ürünler	H ₃ BO ₃ *	Na ₂ B ₄ O ₇ **	Birim fiyat	Birim
1	<i>Temiz su, ton/yıl</i>	19,710	19,285	1.00 [78]	€/ton
2	<i>Borik asit (%98), ton/yıl</i>	296	0	850	€/ton
3	<i>Boraks dekahidrat (%96), ton/yıl</i>	0	744	525	€/ton
	Hammadde				
1	<i>Borlu atık su, ton/yıl</i>	20,000	20,000	0.00	€/ton
	Yardımcı maddeler				
1 ^a	<i>Elektrik, kWh/yıl</i>	199,030	224,532	0.13 [79]	€/kWh
2 ^b	<i>Doğalgaz, Sm³/yıl</i>	29,203	35,851	0.20 [80]	€/Sm ³
3 ^c	<i>Mono etilen glikol, ton/yıl</i>	1	1	600	€/ton
4 ^d	<i>R134 soğutucu gaz, kg/yıl</i>	100	100	0.22	€/kg
	İşçilik			€/ay (kişi)	
1	<i>Müdür, Kişi sayısı</i>	0	0	1,000	€/ay
2	<i>Mühendis, Kişi sayısı</i>	1	1	900	€/ay
3	<i>Vasıflı işçi, Kişi sayısı</i>	3	3	500	€/ay
4	<i>Vasıfsız işçi, Kişi sayısı</i>	1	1	400	€/ay
5	<i>İdari personel, Kişi sayısı</i>	1	1	400	€/ay

* Borik asit içeren atık su geri kazanım tesisi (Emet). ** Boraks içeren atık su geri kazanım tesisi (Kırka).

^a Tesis için gerekli otomasyon ve enerji pano güçleri belirlenerek yıllık çalışma süresinden hesaplanmıştır.

^b Tesisdeki soğutma sisteminde (chiller) dağalgazla çalışan gaz türbinli kompresör (%65 verim) kullanıldığı kabulü ile gerekli soğutma ısısından (%10 ısı kaybı kabul edildi) alt ısı değer kullanılarak hesaplanmıştır.

^c Soğutma sisteminde olası kayıpların tamamlanması (make-up) için öngörülen miktardır.

^d Soğutma sisteminde olası kaçak soğutucu gazın tamamlanması (make-up) için öngörülen miktardır.

Çizelge 4.6 : Tesis ana ekipmanları ve maliyetleri.

Adet	Ana Ekipmanlar	Birim Fiyat*	Toplam Fiyat
1	BF101 Vakum bant filtre (buz)	250,000 €	250,000
1	BF102 Vakum bant filtre (tuz)	250,000 €	250,000
1	D101 Dekanter	50,000 €	50,000
1	F101 Tekli torba filtre kabı (gaf tipi filtre)	5,000 €	5,000
1	F102 Tekli torba filtre kabı (gaf tipi filtre)	5,000 €	5,000
1	H101 Helezon konveyör	15,000 €	15,000
1	H102 Helezon konveyör	15,000 €	15,000
1	K101 Ötektik kristalizör	150,000 €	150,000
1	KR101 Kurutucu	50,000 €	50,000
2	P101 Santrifüj pompa (mekanik kavramalı)	5,000 €	10,000
2	P102 Santrifüj pompa (mekanik kavramalı)	5,000 €	10,000
2	P103 Santrifüj pompa (mekanik kavramalı)	5,000 €	10,000
2	P104 Santrifüj pompa (mekanik kavramalı)	5,000 €	10,000
2	P105 Santrifüj pompa	5,000 €	10,000
2	P106 Santrifüj pompa	5,000 €	10,000
2	P107 Santrifüj pompa	5,000 €	10,000
2	PD101 Dozaj pompası, %0-100 ayarlanabilir	10,000 €	20,000
1	T101 Atık su ön soğutma tankı	25,000 €	25,000
1	T102 Temiz su soğutma tankı	25,000 €	25,000
1	T103 Stok tankı	25,000 €	25,000
	Toplam		955,000

* Birim fiyatlar temel tasarımları (en, boy, çap, et kalınlığı, debi, çalışma sıcaklığı ve basıncı, malzeme bilgisi vb.) yapılan ekipmanlar için imalatçı firmalardan alınan fiyat teklifleri ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.7 : Yardımcı işletme ekipmanları ve maliyetleri.

Adet	Yardımcı Ekipmanlar	Birim Fiyat	Toplam Fiyat
1	C101 soğutma (chiller) sistemi – 750 bin kcal/h	75,000	75,000
1	Kompresör – 3 m ³ /dak hava ve 17.5 kW güç	20,000	20,000
	Toplam		95,000

* Birim fiyatlar kapasiteleri belirlenen ekipmanlar için satıcı birer firmadan alınan fiyat teklifleri ile belirlenmiştir.

Buna göre yapılan kütle ve enerji dengesi hesaplamaları ile hammadde, yardımcı madde, işçilik ile ana ve yardımcı işletme ekipman maliyetleri ile öngörülen tesis yatırım maliyeti kalemleri Çizelge 4.8’de, işletme maliyeti kalemleri Çizelge 4.9’da ve genel maliyet değerlendirmesi Çizelge 4.10’da sunulmuştur.

Çizelge 4.8 : Yatırım maliyeti kalemleri.

I.	Doğrudan giderler	(Emet) H ₂ BO ₃	(Kırka) Na ₂ B ₄ O ₇	Sembol ve oranlar ^d
	<i>Ana Makina ve Ekipmanlar</i>	<i>Avro (€)</i>	<i>Avro (€)</i>	
A ₁	Ana Makina Donanım Maliyeti	955,000	955,000	A ₁ (Çizelge 4.6)
A ₂	Nakliye ve Sigorta	47,750	47,750	A ₂ = A ₁ × % 5
A ₃	Yedek parça	19,100	19,100	A ₃ = A ₁ × % 2
A ₄	1. Makina Donanım Maliyeti (TOPLAM)	1,021,850	1,021,850	A ₄ = A ₁ +A ₂ +A ₃
A ₅	2. Montaj	122,622	122,622	A ₅ = A ₄ × % 12
A ₆	3. Ölçü ve kontrol aletleri	102,185	102,185	A ₆ = A ₄ × % 10
A ₇	4. Boru donanımı	30,656	30,656	A ₇ = A ₄ × % 3
A ₈	5. Elektrik ekipman ve malzemeleri	40,874	40,874	A ₈ = A ₄ × % 4
A ₀	Makina Donanım ve aksesuarları (TOPLAM)	1,318,187	1,318,187	A = A ₄ +A ₅ +A ₆ +A ₇ +A ₈
B ₁	1. İşletme binaları	81,748	81,748	B ₁ = A ₄ × % 8
B ₂	2. İdare binaları	30,656	30,656	B ₂ = A ₄ × % 3
B ₃	3. Atölye	10,219	10,219	B ₃ = A ₄ × % 1
B ₄	4. Bina altyapıları	81,748	81,748	B ₄ = A ₄ × % 8
B ₀	Proses ve yardımcı işletme binaları	204,370	204,370	B ₀ = B ₁ +B ₂ +B ₃ +B ₄
	<i>Yardımcı işletmeler</i>			
C ₁	Yardımcı işletmeler ve donanımları	95,000	95,000	C ₁ (Çizelge 4.7)
C ₂	Nakliye ve Sigorta	4,750	4,750	C ₂ = C ₁ × % 5
C ₃	1. Yardımcı işletmeler (TOPLAM)	99,750	99,750	C ₃ = C ₁ +C ₂
C ₄	2. Arazi düzenleme giderleri ^a	0	0	C ₄ = C ₁ × % 0
C ₀	Yardımcı işletmeler ve arazi düzenlemesi (TOPLAM)	99,750	99,750	C ₀ = C ₃ +C ₄
D	Arazi bedeli ^a	0	0	D
I.	Doğrudan giderler (TOPLAM)	1,622,307	1,622,307	I = A ₀ +B ₀ +C ₀ +D
II.	Dolaylı giderler			II
E	Mühendislik ve gözetim	81,115	81,115	E = I × % 5
F	Kurulum harcamaları ve müteahhitlik	243,346	162,231	F = I × % 15
G	Beklenmeyen giderler	48,669	48,669	G = I × % 3
H	İşletmeye alma giderleri			H = H ₂ -H ₁
H ₁	1. İşletmeye alma dönemi gelirleri	8,477	12,814	
H ₂	2. İşletmeye alma dönemi giderleri	5,221	5,511	
	3. Net gider	0	0	
II.	Dolaylı giderler (TOPLAM)	373,130	373,130	II = E+F+G+H
III.	Yatırım tutarı	1,995,437	1,995,437	III = II+I
IV.	Yatırım dönemi faizleri ^b	0	0	IV
V.	Sabit yatırım tutarı	1,995,437	1,995,437	V = III+IV
VI.	İşletme sermayesi			VI = K ₁ +K ₂ +K ₃
K ₁	Hammadde stoğu ^c	0	0	K ₁
K ₂	Ürün stoğu	45,210	68,341	K ₂
K ₃	İşçilik	6,400	6,400	K ₃
	Toplam	51,610	74,741	VI = K₁+K₂+K₃
VII.	Toplam yatırım tutarı	2,047,047	2,070,178	VII = V+VI

^a Bor iletmelerinin mevcut tesis sahalarının kullanılacağı kabulü ile arazi ve düzenleme maliyeti hesaplara dahil edilmemiştir.

^b Bor işletmelerinin tesisleri kendi öz kaynakları ile yapacakları kabul edilerek faiz giderleri hesaplamalara dahil edilmemiştir.

^c Tesis hammaddesinin atık su olması ve atık su için bir bedel ödemesi olmayacağı kabul edildiğinden hesaplamalara dahil edilmemiştir.

Çizelge 4.9 : İşletme maliyeti kalemleri.

	(Emet) H ₃ BO ₃	(Kırka) Na ₂ B ₄ O ₇	Sembol ve oranlar ^c
<i>Gelirler</i>	Avro (€)	Avro (€)	
Temiz su, ton/yıl	19,710	19,285	
Borik asit /Boraks dekahidrat, ton/yıl	251,551	390,760	
TG. Yıllık brüt Gelir	271,261	410,046	TG
<i>Giderler</i>			
<i>HM. Hammaddeler</i>			HM
Borlu atık su ^a	0	0	
<i>YM. Yardımcı maddeler</i>			YM
Elektrik	25,874	29,189	
Doğalgaz	5,841	7,170	
Mono etilen glikol	600	600	
R134 soğutucu gaz	22	22	
<i>IS. İşçilik</i>			IS
Müdür	0	0	
Mühendis	10,800	10,800	
Vasıflı işçi	18,000	18,000	
Vasıfsız işçi	4,800	4,800	
İdari personel	4,800	4,800	
G. Toplam Gider	70,736	75,381	$G = HM + YM + IS$
<i>Üretim giderleri</i>			
A. Doğrudan üretim giderleri	Avro (€)	Avro (€)	A
<i>a₁</i> 1.Hammaddeler	0	0	<i>a₁</i>
<i>a₂</i> 2.Yardımcı maddeler	32,336	36,981	<i>a₂</i>
<i>a₃</i> 3.İşçilik	38,400	38,400	<i>a₃</i>
<i>a₄</i> 4.Bakım onarım			$a_4 = a_{41} + a_{42}$
<i>a₄₁</i> Makina	22,432	22,432	$a_{41} = (A_4 + C_0) \times \% 2$
<i>a₄₂</i> Bina	4,087	4,087	$a_{42} = (B_0) \times \% 2$
Toplam	26,519	26,519	
<i>a₅</i> 5.İşletme yardımcı maddeleri	2,652	2,652	$a_5 = a_4 \times \% 10$
<i>a₆</i> 6.Laboratuvar giderleri	3,840	3,840	$a_6 = a_3 \times \% 10$
A. Doğrudan üretim giderleri Toplamı	103,748	108,393	$A = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6$
B. Sabit giderler			B
<i>b₁ (veya AT)</i> 1.Amortisman tutarı ^b			$b_1 = b_{11} + b_{12}$
<i>b₁₁</i> Ana makina ve ekipmanlar	95,500	95,500	$b_{11} = A_1 \times \% 10$
<i>b₁₂</i> Yardımcı işletmeler ve donanımları	9,500	9,500	$b_{12} = C_1 \times \% 10$
Toplam	105,000	105,000	AT (veya <i>b₁</i>)
<i>b₂</i> 2.Yerel vergiler	0	0	<i>b₂</i>
<i>b₃</i> 3.Sigorta	0	0	<i>b₃</i>
<i>b₄</i> 4.Kiralar	0	0	<i>b₄</i>
B. Sabit giderler toplamı	105,000	105,000	$B = b_1 + b_2 + b_3 + b_4$
C. Genel giderler	3,112	3,057	$C = A \times \% 3$
I. Üretim giderleri (TOPLAM)	211,860	216,450	$I = A + B + C$
II. Genel harcamalar toplamı			$II = c_1 + c_2 + c_3 + c_4$
<i>c₁</i> 1.İdari giderler	3,112	3,252	$c_1 = A \times \% 3$
<i>c₂</i> 2.Pazarlama ve satış giderleri	3,891	4,065	$c_2 = (A \times \% 3) \times \% 80$
<i>c₃</i> 3.Araştırma ve geliştirme giderleri	0	0	<i>c₃</i>
<i>c₄</i> 4.Faizler	0	0	<i>c₄</i>
II. Genel harcamalar toplamı	7,003	7,317	$II = c_1 + c_2 + c_3 + c_4$
III. Toplam üretim maliyeti	218,863	223,766	$III = I + II$
IV. Brüt kazanç gideri	5,240	18,628	$IV = (TG - III) \times \% 10$

^a Tesis hammaddesinin atık su olması ve atık su için bir bedel ödemesi olmayacağı kabul edildiğinden hesaplamalara dahil edilmemiştir.

^b Amortisman bedeli hesabında sadece ana makine ve ekipmanlar ile yardımcı işletme ekipman ve donanımları dikkate alınmıştır. Amortisman oranı %10 yani amortisman ödemesi süresi 10 yıl olarak kabul edilmiştir.

^c A₁, A₄, B₀, C₀ ve C₁ değerleri Çizelge 4.8'den alınmıştır.

Çizelge 4.10 : Genel maliyet değerlendirme çizelgesi.

Maliyet kalemleri	(Emet) H ₃ BO ₃	(Kırka) Na ₂ B ₄ O ₇	Birim	Sembol ve oranlar ^b
1. Birim Maliyet				
Temiz su, ton/yıl	19,710	19,285	ton/yıl	
Borik asit, ton/yıl	296	-		
Boraks, ton/yıl	-	744		
Toplam üretim miktarı (T)	20,006	20,030	ton/yıl	T
Toplam üretim maliyeti	218,863	223,766	Avro (€)/yıl	III (Çizelge 4.9)
Birim maliyet (BM)	10.94 ^a	11.17 ^a	Avro (€)/ton	BM = III / T
2. Yıllık Gelir				
Yıllık brüt gelir	271,261	410,046	Avro (€)	TG (Çizelge 4.9)
3. Brüt Kazanç				
Yıllık brüt gelir	271,261	410,046	Avro (€)	TG (Çizelge 4.9)
Toplam üretim maliyeti	218,863	223,766	Avro (€)	III (Çizelge 4.9)
Brüt kazanç (BK)	52,397	186,279	Avro (€)	BK = TG-III
Birim brüt kazanç (BBK)	2.6	9.3	Avro (€)/ton	BBK = BK / T
4. Net Kazanç				
Brüt kazanç	52,397	186,279	Avro (€)	BK
Brüt kazanç gideri	5,240	18,628	Avro (€)	IV (Çizelge 4.9)
Yıllık net kazanç (YNK)	47,158	167,651	Avro (€)	YNK = BK-IV
Birim net kazanç (BNK)	2.4	8.4	Avro (€)/ton	BNK = BK-IV
5. Kişi Başına Yatırım				
Toplam yatırım tutarı	2,047,047	2,070,178	Avro (€)	VII (Çizelge 4.8)
Personel sayısı (PS)	6	6	Kişi	PS (Çizelge 4.5)
Kişi başına yatırım (BKY)	341,175	345,030	Avro (€)/kişi	KBY = VII / PS
6. Kişi Başına Gelir				
Yıllık brüt gelir	271,261	410,046	Avro (€)	TG (Çizelge 4.9)
Kişi başına gelir (KBG)	45,210	68,341	Avro (€)/kişi	KBG = TG / PS
7. Geri Ödeme Süresi				
Toplam yatırım tutarı	2,047,047	2,070,178	Avro (€)	VII (Çizelge 4.8)
Yıllık net kazanç (YNK)	47,158	167,651	Avro (€)	YNK
Amortisman tutarı (AT)	105,000	105,000	Avro (€)	AT = b ₁ (Çizelge 4.9)
Geri ödeme süresi (GÖS)	13.45	7.59	Yıl	GÖS = VII / (YNK+b ₁)
8. Amortisman Miktarı				
Amortisman yatırımı (AY)	1,050,000	1,050,000	Avro (€)	AY = A ₁ +C ₁ (Çizelge 4.8)
Amortisman tutarı (AT)	105,000	105,000	Avro (€)	AT = b ₁ (Çizelge 4.9)
Ortalama amortisman oranı (AO)	10.00	10.00	%	AO = AY / AT×100
Amortisman ödeme süresi	10.00	10.00	Yıl	

^a Tesiste üretilecek tuz ve buzun toplam miktarına göre.

^b PS değeri Çizelge 4.5'ten, VII, A₁ ve C₁ Çizelge 4.8'den, TG, III, IV ve AT (veya b₁) değerleri Çizelge 4.9'dan alınmıştır.

Ekonomik analizlerde kapasite kullanım oranı %100 alınmış olup işletmeye alma dönemi olarak 1 aylık süre kabul edilmiştir. Yatırım maliyeti öngörülerinde kullanılan oranlar tesis için yapılan temel tasarım (ana ekipman tasarımları), P&ID şemasına göre öngörülen adetler (sensör, vana, valf vb.) ve bu adetlere göre öngörülen metrajlar (boru, kablo vb.) ile alınan fiyat teklifleri göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

Yapılan hesaplamalara göre borik asit ve boraks içeren 20 bin ton/yıl kapasiteli birer atık su geri kazanım tesisi için toplam yatırım tutarları sırasıyla 2.05 milyon € ve 2.07 milyon € olarak öngörülmüştür. İki tesisin aynı kapasite ve tasarıma sahip olmasına rağmen farklı yatırım tutarına sahip olmalarının nedeni ürün miktar ve fiyatlarından kaynaklı işletme sermayelerinin (ürün stoğu maliyet farkı) farklı olmasıdır.

Çizelgelerde verilen ekonomik analiz sonuçlarına göre 20 bin ton/yıl kapasiteli, borik asit ve boraks ile temiz su geri kazanımı yapan iki tesisin yaklaşık aynı üretim maliyetlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Borik asit ve boraks için (atık su ve tuz dahil) 10.94 €/ton ve 11.17 €/ton birim üretim maliyeti hesaplanmıştır. Tesis birim net kazançları ise borik asit ve boraks için (tuz dâhil) sırasıyla 2.4 €/ton ve 8.4 €/ton olarak öngörülmüştür.

Buna göre Eskişehir Emet İşletmesi'nde kurulması öngörülen 20 bin ton/yıl kapasiteli borik asit içeren atık su geri kazanım tesisi geri ödeme süresi 13.45 yıl, Kütahya Kırka İşletmesi'nde kurulması öngörülen 20 bin ton/yıl kapasiteli boraks içeren atık su geri kazanım tesisi geri ödeme süresi ise 7.59 yıl olarak hesaplanmıştır. Geri ödeme süresi toplam yatırım tutarının yıllık amortisman tutarı ve yıllık net kazanç toplamına bölünmesi ile hesaplanmıştır.

İki tesis arasındaki geri ödeme süresi farkının sebebi ise borik asit ve boraks içeren atık suların bor konsantrasyonları yani üretilen borik asit ve boraks miktarları ile birlikte satış fiyatlarıdır. Literatürde 2 bin ton/yıl kapasiteli bir atık su arıtma tesisi (boraks içeren) için geri ödeme süresi 9.2 yıl olarak belirlenmiş bir çalışma bulunmaktadır. Bu sürenin tez çalışmasında öngörülen süreden uzun olmasının sebebi (birim üretim maliyetini ve dolayısıyla geri ödeme süresini etkilediğinden) tesis kapasitesinin düşük olmasıdır [8,9].

Kullanılan deneysel veriler ve yapılan kabuller ile elde edilen ekonomik analiz sonuçlarına göre 20 bin ton/yıl kapasiteli ötektik kristalizasyon teknolojisi uygulanan bir borlu atık su geri kazanım tesisinin, hem borik asit için hem de boraks için (2023 yılı Mart ayı ürün ve yardımcı madde fiyatlarına göre), kârlılığı olan bir tesis olduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında öncelikle $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ ve $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ ikili sistemleri için 30 °C sıcaklık altındaki çözünürlük değerleri kurulan deneysel sistem ile ölçülmüş ve literatür verileri ile oldukça uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Literatür verileri ile oldukça uyumlu olan çözünürlük değerlerinin elde edildiği aynı sistem ile yine $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ ve $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ ikili sistemleri için ötektik nokta belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu tekrarlanabilir deneysel ve enstrümental analiz çalışmaları neticesinde her bir ikili sistem için ötektik nokta parametreleri belirlenmiştir. Sıcaklık ve bileşim değerlerinin yanı sıra yoğunluk değerlerinin ölçümleri de gerçekleştirilerek endüstriyel sistem veya ekipman tasarımı için gerekli temel özellikler elde edilmiştir.

Çözünürlük ve ötektik nokta belirleme çalışmaları sırasında elde edilen buz, borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat tetrahidrat kristallerinin optik mikroskopla görsel incelemeleri yapılmıştır. Kristalizörden alınan kristallerin optik görüntüleri ile yapılan gözlemlerde borik asit kristallerinin küresel ve prizma şekillerde olduğu, boraks dekahidrat kristallerinin hegzagonal ve dikdörtgen (veya uzun prizmalar) şekillerde olduğu ve sodyum metaborat kristallerinin ise tetragonal prizma şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Buz kristallerinin ise borik asit-su, boraks-su ve sodyum metaborat-su sistemlerinde genellikle yuvarlak düz plakalar şeklinde olduğu gözlemlenmiştir.

$\text{H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$ sistemi için ötektik nokta sıcaklığı ve bileşimi sırasıyla $-0.61\text{ }^{\circ}\text{C}$ (± 0.01 °C) ve % 2.37 (± 0.07) olarak, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ sistemi ötektik nokta sıcaklığı ve bileşimi $-0.30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (± 0.01) ve % 1.05 (± 0.06) olarak ve $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ sistemi içinse ötektik nokta sıcaklığı ve bileşimi $-6.11\text{ }^{\circ}\text{C}$ (± 0.01) ve % 13.40 (± 0.09) olarak belirlenmiştir. Söz konusu ötektik nokta parametreleri, ölçüm ve numune alma teknikleri açısından literatürdeki çalışmalara göre farklılık gösterse de, elde edilen verilerin literatür verileri ile uyumlu olduğu söylenebilir. Bununla birlikte ölçüm tekniğinin doğrulanması için, ilk elde edilen ötektik nokta verilerinin literatür ile uyumlu olmasına rağmen, borik asit – su, boraks – su ve sodyum metaborat – su sistemleri için

soğutma hızlarının 2 katına çıkarıldığı ölçüm deneyleri de yapılmıştır. Elde edilen ötektik nokta verileri ilk deneylerle benzer sonuçlar verdiğiinden bu deneysel veriler de ötektik nokta için toplanan verilerine ayrıca dâhil edilmiştir. Yapılan bu çalışmanın amacı ötektik nokta ölçümlerinde aşırı soğutma (supercooling) etkisinin olmadığını doğrulamaktır.

Bu çalışma hakkında, $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ sistemi katı-sıvı faz dengesi için ötektik nokta verilerinin (sıcaklık, bileşim ve yoğunluk) deneysel olarak belirlendiği ilk çalışma olduğu söylenebilir. Çalışma ile ortaya konulan deneysel veriler dışındaki, literatürde bulunabilecek $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ sistemlerine ait ötektik nokta verileri, daha önceden mevcut deneysel bir kısım bilgilerden ekstrapolasyon yöntemiyle belirlenmiş değerlerdir. Bu çalışmada sunulan deneysel bulguların, ülkemiz bor işletmeleri atık sularından bor giderimi veya geri kazanımı için yeni nesil ötektik kristalizörlerin veya kristalizasyon proseslerinin tasarımında kullanılabileceği değerlendirilmektedir.

Çalışma kapsamında imalatı ve gerekli iyileştirme çalışmaları tamamlanan ötektik kristalizör ile borik asit ve boraks içeren sentetik olarak hazırlanmış çözeltilerin yanında, Kırka ve Emet Bor İşletmeleri'nden temin edilen borlu atık su örnekleri kullanılarak ötektik kristalizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ötektik kristalizörde gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarıyla, atık su besleme yeri, sirkülasyon, atık su konsantrasyonu ve dekantasyon gibi parametre veya uygulamaların, elde edilen buz/temiz su bor bileşimine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan sistematik çalışmalar ile kristalizör atık su besleme yerinin üst bölmeler ve sirkülasyon giriş yerinin ise alt bölmelerde olması gerektiği belirlenmiştir. Bununla birlikte atık su bor konsantrasyonunun artması ile üretilen buz/temiz su bor konsantrasyonunun artış gösterdiği ancak dekantasyon uygulamasının üretilen buz/temiz sudaki bor konsantrasyonunu düşürdüğü anlaşılmıştır.

Tane boyutu ölçümleri için gerekli kristal numuneleri yatışkın halde olan ve ötektik bileşimlerdeki kristalizöre yapılan yaklaşık 5 saat (şarj debisi: 50 mL/saat, kalma süresi: 5 saat) çözelti şarjları sırasında elde edilmiştir. Kristal numuneleri çözelti şarjlarının son saatleri içinde alınmıştır. Pilot ölçekli ötektik kristalizasyon çalışmaları ile elde edilen borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat tetrahidrat kristallerinin tane boyutu dağılımı analizlerine göre (hacimsel ortalamaya göre) borik asit kristallerinin 57 μm , boraks dekahidrat kristallerinin 25 μm ve sodyum metaborat

tetrahidrat kristallerinin ise 22 µm ortalama tane boyutuna sahip oldukları belirlenmiştir.

Yüksek konsantrasyonlardaki (~1000 ppm üstü) borlu atık sular ile yapılan pilot ölçekli çalışmalarda buz içerisinde kalan borik asit veya boraks dekahidrat kristalleri temiz su üretimi kabiliyetini oldukça kısıtlamaktadır. Optik mikroskop ile kristalizörden ve dekanterden alınan buz numunelerinde yapılan incelemeler ve çok kademeli (yedi) yıkama çalışmaları neticesinde, bunun nedeninin buz kristalleri arasında kalan ana çözeltiden çok borik asit veya boraks dekahidrat kristalleri olduğu belirlenmiştir.

Borik asit (% 1.17) ötektik kristalizasyonu ile 2037 ppm bor içeren çözelti şarjı ve dekantasyon işlemi ile 1, 2 ve 3 kademe yıkama (hacimce 1^{1/2}) sonrası 558, 331 ve 256 ppm bor içeren buz/temiz su elde edilmiştir. Emet Bor İşletmesi'nden temin edilen ve borik asit içeren (% 1.62) atık sudan ötektik kristalizasyon ile 2835 ppm bor içeriği dekantasyon uygulaması ile 1, 2 ve 3 kademe yıkama sonrası 672, 418 ve 304 ppm'e kadar düşürülmüştür. Aynı şekilde boraks (% 0.51) ötektik kristalizasyonu ile 1090 ppm bor içeren çözelti şarjı ve dekantasyon işlemi ile 1, 2 ve 3 kademe yıkama (hacimce 1^{1/2}) sonrası 307, 124 ve 98 ppm bor içeren buz/temiz su elde edilmiştir. Kırka Bor İşletmesi'nden temin edilen ve boraks içeren (% 1.98) atık sudan ötektik kristalizasyon ile 4256 ppm bor içeriği dekantasyon uygulaması ile 1, 2 ve 3 kademe yıkama sonrası 686, 359 ve 209 ppm'e kadar düşürülmüştür.

Ötektik kristalizasyon çalışmalarında her bir deneyde ötektik noktadaki ve yatışkın hale gelmiş (~ 45 L şarj sonrası) olan kristalizöre yapılan yaklaşık 15 L çözelti şarjları ile ortalama 200–250 gram kadar borik asit veya boraks dekahidrat toz ürünleri elde edilmiştir. Vakum filtrasyonu sonrasında ağırlıkça 1/1 kademe 0±0.05 °C'de bekletilen saf su ile yıkanarak atmosferik şartlarda kurumaya bırakılan kristallerden borik asit toz ürünlerinin saflıklarının enstrümental analizlerle ağırlıkça % 98 ve üstünde olduğu, boraks dekahidrat toz ürünlerinin saflıklarının ise ağırlıkça % 96 ve üstünde olduğu belirlenmiştir. Buna göre çalışmaların gerçekleştirildiği bu kristalizör tipi ile teknik saflıklarda bor ürünleri geri kazanımının mümkün olduğu gösterilmiştir.

Çalışma kapsamında imalatı yapılarak kristalizasyon çalışmaları yürütülen ötektik kristalizör ile düşük konsantrasyonlu (~ 1000 ppm altı) borlu atık sulardan temiz su üretimi ve teknik saflıkta bor ürünleri üretiminin mümkün olduğu belirlenmiştir.

Nitekim Eti Maden Emet İşletmesi'nde taban suyu ile birlikte konsantratör atıkları yaklaşık ~ 750 ppm altı bor içermekte ve bu suyun dereye seyreltilerek verilmesi yerine sulama suyu deşarj limitlerine getirilmesi için solvent ekstraksiyonu gibi yöntemlere alternatif olarak ötektik kristalizasyon uygulaması yapılabilir. Benzer şekilde yine Bandırma İşletmesi'nde de atık sular tek bir noktada toplandıktan sonra kireç uygulaması ile bor içeriği yaklaşık ~ 500 ppm altına çekilerek derin deniz deşarj limitlerine getirilmektedir. Ötektik kristalizasyon ile bu konsantrasyondaki borlu atık suyun içme veya sulama suyu bor konsantrasyonu limitlerine getirilmesi oldukça mümkün görünmektedir.

Kullanılan tipteki bir ötektik kristalizör ile yüksek konsantrasyonlu (~ 1000 ppm üstü) borlu atık suların geri kazanımının uygulanabilir olmadığı sonucuna varılmıştır. Yüksek konsantrasyonlu atık sular için ise mevcut ötektik kristalizörün modifiye edilerek literatürde de farklı tip ve konfigürasyonlarda bulunan [15] dikey sıyrılmalı, film tipi buharlaştırıcıya benzer, silindirik tasarıma sahip eşanjörlerin entegre olduğu bir ötektik kristalizörün kullanılması önerilmektedir.

Çalışmada elde edilen deneysel veriler ile ötektik kristalizasyon teknolojisi uygulanan borik asit ve boraks içeren birer borlu atık su geri kazanım tesisleri için ekonomik analizler yapılmıştır. Yapılan ekonomik analiz çalışmalarına göre borik asit ve boraks içeren 20 bin ton/yıl kapasiteli birer atık su geri kazanım tesisi için toplam yatırım tutarları sırasıyla 2.05 milyon € ve 2.07 milyon € olarak hesaplanmıştır. Bu tesislerde borik asit ve boraks için (tuz dâhil) sırasıyla 10.94 €/ton ve 11.17 €/ton birim üretim maliyeti ile 2.4 €/ton ve 8.4 €/ton net birim kazanç tutarı belirlenmiştir.

Buna göre Eskişehir Emet İşletmesi'nde kurulması olası (borik asit içeren) atık su arıtma tesisi geri ödeme süresi 13.45 yıl, Kütahya Kırka İşletmesi'nde kurulması olası (boraks içeren) atık su arıtma tesisi geri ödeme süresi ise 7.59 yıl olarak hesaplanmıştır. Literatürde 2 bin ton/yıl kapasiteli bir atık su arıtma tesisi (boraks) için geri ödeme süresi 9.2 yıl olarak belirlenmiş bir çalışma bulunmaktadır. Bu sürenin tez çalışmasında öngörülen süreden uzun olmasının sebebi (birim üretim maliyetini ve dolayısıyla geri ödeme süresini etkilediğinden) tesis kapasitesinin düşük olmasıdır [8,9]. Bu çalışmada yapılan deneysel ve ekonomik analiz sonuçlarına göre 20 bin ton/yıl kapasiteli ötektik kristalizasyon teknolojisi uygulanan bir borlu atık su geri kazanım tesisinin, hem borik asit için hem de boraks için (2023 yılı Mart ayı ürün ve yardımcı madde fiyatlarına göre), kârlılığı olan bir tesis olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Güler, E., Kaya, C., Kabay, N., Arda, M. (2015). Boron Removal from Seawater: State-of-the-Art Review, *Desalination*, 356, 85–93, 2015.
- [2] Li, Y., Wang, S., Song, X., Zhou, Y., Shen, H., Cao, X., Zhang, P., Gao, C. (2020). High boron removal polyamide reverse osmosis membranes by swelling induced embedding of a sulfonyl molecular plug, *Journal of Membrane Science*, 597, 117716.
- [3] Neo, J. G., Japip, S., Luo, L., Chung, T.-S., Weber, M., Maletzko, C. (2019). Hydroxyl-terminated poly(ethyleneimine) polymer enhanced ultrafiltration for boron removal, *Separation and Purification Technology*, 222, 214–220.
- [4] Kabay, N., Koseoglu, P., Yavuz, E., Yuksel, U., Yuksel, M. (2013). An innovative integrated system for boron removal from geothermal water using RO process and ion exchange-ultrafiltration hybrid method, *Desalination*, 316, 1–7.
- [5] Bıçak, N., Bulutcu, N., Senkal, B. F., Gazi, M. (2001). Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron specific column extraction, *Reactive & Functional Polymers*, 47, 175-184.
- [6] Bıçak, N., Gazi, M., Bulutcu, N. (2003). N,N-bis(2,3-Dihydroxypropyl) octadecylamine for liquid-liquid extraction of boric acid, *Separation Science and Technology*, 38(1), 165-177.
- [7] Witkamp, G.J., Trambitas, D.O. 2006. WO Patent No. WO2006013228A1. World Intellectual Property Organization: International Bureau.
- [8] Okumuş, A. G. (2021). Endüstriyel atık boraks çözeltisinin ötektik donma kristalizasyonu yöntemi ile geri kazanılmasının incelenmesi (Yüksek lisans tezi). Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [9] Okumuş, A., Güner, F. E. G., Kenar, M. E. (2021). Recovery of industrial waste borax solution by eutectic freeze crystallization, *4th IWA Resource Recovery Conference – IWARR2021*, (pp.82-83). Türkiye (Virtual), September 05-08.
- [10] Bayarkhuu, B. (2016). Eutectic Freeze Crystallization of Boron Compounds (Yüksek lisans tezi). Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [11] Pascual, M. R., Trambitas, D., Calvo, E. S., Kramer, H., Witkamp, G. (2010). Determination of the eutectic solubility lines of the ternary system $\text{NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$, *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 1365–1371.

- [12] **Van der Ham, F.** (1999). *Eutectic freeze crystallization* (Doctoral dissertation). Retrieved from Institutional Repository, <https://repository.tudelft.nl/>
- [13] **Ham, F., Witkamp, G.J., Graauw, J., Rosmalen, G.M.** (1998). Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste water purification, *Chemical Engineering and Processing*, 37, p.207–213.
- [14] **Vaessen, R.J.C.** (2003). *Development of scraped eutectic crystallizers* (Doctoral dissertation). Retrieved from Institutional Repository, <https://repository.tudelft.nl/>
- [15] **Pascual, R.M., Genceli, F.E., Trambitasb, D.O., Eversc, H., Spronsena, J. V., Witkamp, G.J.** (2010). A novel scraped cooled wall crystallizer Recovery of sodium carbonate and ice from an industrial aqueous solution by eutectic freeze crystallization, *Chemical Engineering Research and Design*, 88 (9), p. 1252-1258.
- [16] **Pronk, P., Infante Ferreira, C.A., Witkamp, G.J.** (2008). Prevention of crystallization fouling during eutectic freeze crystallization in fluidized bed heat exchangers, *Chemical Engineering and Processing*, 47, p.2140–2149.
- [17] **Stepakoff, G.L., Siegelman, D., Johnson, R., Gibson, W.** (1974). Development of A Eutectic Freezing Process For Brine Disposal, *Desalination*, 1974 (14), pp.25-38.
- [18] **Ong, C.W., Chen, C.L.** (2019). Technical and economic evaluation of seawater freezing desalination using liquefied natural gas, *Energy*, (181), p. 429-439.
- [19] **Xie, C., Zhang, L., Liu, Y., Lv, Q., Ruan, G., Hosseini, S.S.** (2018). A direct contact type ice generator for seawater freezing desalination using LNG cold energy, *Desalination*, (435), p. 293-300.
- [20] **Vaessen, R.J.C., Seckler, M.M., Witkamp, G.J.** (2004). Heat transfer in scraped eutectic crystallizers, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, p.717–728.
- [21] **Vaessen, R., Seckler, M., Witkamp, G.J.** (2003). Eutectic Freeze Crystallization with an Aqueous $\text{KNO}_3\text{--HNO}_3$ Solution in a 100-L Cooled-Disk Column Crystallizer, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (20), 4874-4880.
- [22] **Genceli, F. E., Gärtner, R., Witkamp, G. J.** (2005). Eutectic Freeze Crystallization in a 2nd Generation Cooled Disk Column Crystallizer for $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ System, *Journal of Crystal Growth*, 275 (1-2), e1369-e1372.
- [23] **Genceli, F.E., Trambitas, D., Gartner, R., Rodriguez, M., Witkamp, G.J.** (2005). 3th generation cooled disk column crystallizer and a skid mounted unit for eutectic freeze crystallization, 16th International Symposium on Industrial Crystallization, Dresden, Germany, *VDI Berichte (1901 II)*, art. no. D-15, pp. 855-860.
- [24] **Genceli, F.E.** (2008). *Scaling-Up Eutectic Freeze Crystallization* (Doctoral dissertation). Retrieved from Institutional Repository, <https://repository.tudelft.nl/>

- [25] **Rodriquez, P.M.** (2009). Physical Aspects Of Scraped Heat Exchanger Crystallizers, (Doctoral dissertation). Retrieved from Institutional Repository, <https://repository.tudelft.nl/>
- [26] **Pascual, R.M., Ravelet F., Delfos R., Derksen J.J., Witkamp G.J.** (2008). Computational fluid dynamics and Measurement of flow field and wall temperature distribution in a scraped heat exchanger crystallizer, *Proceedings of the 17th International Symposium on Industrial Crystallization. maastricht, Netherlands. pp.1889-1896.*
- [27] **Akbarkermani, M.** (2019). Characterization and applications of eutectic freeze crystallization (Yüksek lisans tezi). Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [28] **Vaessen, R.J.C., Janse, B.J.H., Seckler, M.M. and Witkamp, G.J.** (2003). Evaluation of the performance of a newly developed eutectic freeze crystallizer scraped cooled wall crystallizer. *Chemical Engineering Research and Design*, 81(A10), p.1363–1372.
- [29] **De Graaff, B.** (2012). Eutectic Freeze Crystallization: An experimental study into the application of the EFC process on two different aqueous waste streams (Master's dissertation). Retrieved from Institutional Repository, <https://repository.tudelft.nl/>
- [30] **Chivavava, J.** (2013). Effect of operating conditions on product quality in continuous eutectic freeze crystallization (Master's dissertation). Retrieved from Institutional Repository, <http://hdl.handle.net/11427/5366>
- [31] **Pascual, R.M., Manana, B., Nembudani, P.** (2015). Eutectic Freeze Crystallization process for the treatment of ternary textile wastewater concentrates, *UR@UCT: Undergraduate Research*, 1 (1), ISSN 2413-0672.
- [32] **Peters, E.M., Chivavava, J., Pascual, R.M., Derksen J.J., Lewis A.E.** (2008). Effect of a Phosphonate Antiscalant during Eutectic Freeze Crystallization of a Sodium Sulfate Aqueous Stream, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 5 (35), p. 9378-9386.
- [33] **Hasan, M., Rotich, N., John, M., Louhi-Kultanen, M.** (2017). Salt recovery from wastewater by air-cooled eutectic freeze crystallization, *Chemical Engineering Journal*, 326, p. 192-200.
- [34] **Becheleni, E.M.A., Pascual, R.M., Lewis, A.E., Rocha S.D.F.** (2017). Influence of Phenol on the Crystallization Kinetics and Quality of Ice and Sodium Sulfate Decahydrate during Eutectic Freeze Crystallization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (41), p. 11926-11935.
- [35] **Aspeling, B.J., Chivavava, J., Lewis, A.E.** (2020). Selective salt crystallization from a seeded ternary eutectic system in Eutectic Freeze crystallization, *Separation and Purification Technology*, 248, p. 117019.
- [36] **Chen, G.Q., Gras, S.L., Kentish, S.E.** (2020). Eutectic freeze crystallization of saline dairy effluent, *Desalination*, 480, p. 114349.

- [37] Ma, Y., Svärd, M., Xiao, X., Sahadevan, S.A., Gardner, J., Olsson, R.T., Forsberg, K. (2022). Eutectic freeze crystallization for recovery of NiSO_4 and CoSO_4 hydrates from sulfate solutions, *Separation and Purification Technology*, 286, p. 120308.
- [38] Culcasi, A., Ktori, R., Pellegrino, A., Pascual, M.R., van Loosdrecht, M.C.M., Tamburini, A., Cipollina, A., Xevgenos, D., Micale, G., (2022). Towards sustainable production of minerals and chemicals through seawater brine treatment using Eutectic freeze crystallization and Electrodialysis with bipolar membranes, *Journal of Cleaner Production*, 368, p.133143.
- [39] Courtney, C., Randall, D.G. (2023). Concentrating stabilized human urine using eutectic freeze crystallization for liquid fertilizer production, *Water Research*, 233, p. 119760.
- [40] Halfwerk, R., Verdonk, L., Yntema, D., Van Spronsen, J., Van der Padt, A. (2023). Scaling up continuous eutectic freeze crystallization of lactose from whey permeate: A pilot plant study at sub-zero temperatures, *Food Research International*, 168, 112764.
- [41] Himawan, C., Witkamp, G. J. (2006). Crystallization kinetics of $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ from different scales of batch cooling scraped crystallizers, *Crystal Research & Technology*, 41, No. 9, p.865 – 873.
- [42] Himawan, C., Vaessen, R.J.C., Kramer, H.J.M., Seckler, M.M., Witkamp, G.J. (2002). Dynamic modeling and simulation of eutectic freeze crystallization, *Journal of Crystal Growth*, 237–239, p.2257–2263.
- [43] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. 2022. 2021 Yılı Faaliyet Raporu. Ankara: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. <https://www.etimaden.gov.tr/dokumanlar>
- [44] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. 2022. Bor Sektör Raporu (2021). Ankara: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı. <https://www.etimaden.gov.tr/dokumanlar>
- [45] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. 2019. *Dünyanın En Büyük Bor Üretim Kompleksi: Eskişehir – Kırka*. Erişim: 07 Mart 2022. <https://www.etimaden.gov.tr/kirka>
- [46] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. 2019. *Dünyanın En Büyük Kulemanit Rezervi*. Erişim: 07 Mart 2022. <https://www.etimaden.gov.tr/emet>
- [47] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. 2019. *Balıkesir’den Dünyaya Taşınan Değer: Bor*. Erişim: 07 Mart 2022. <https://www.etimaden.gov.tr/bandirma>
- [48] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. 2019. *Geniş Ürün Çeşitliliği ile Endüstrinin Ham Maddeleri “Bor”dan*. Erişim: 07 Mart 2022. <https://www.etimaden.gov.tr/bigadic>
- [49] Witkamp, G.J., Vrijenhoef, J.P., Graauw, J., Ham F.V. (2001). World Patent No. WO2001028958A1. World Intellectual Property Organization: Internation Bureau.

- [50] **Witkamp, G.J., Vrijenhoef, J.P., Graauw, J., Ham F.V.** (2001). European Patent No. EP1230194B1. European Patent Office.
- [51] **Witkamp, G.J., Vrijenhoef, J.P., Graauw, J., Ham F.V.** (2006). U.S. Patent No. US7127913B2. U.S. Patent and Trademark Office.
- [52] **Evers, J. A.** (2008). World Patent No. WO2008113386A1. World Intellectual Property Organization: International Bureau.
- [53] **Evers, J. A., Spronsen, J., Genceli Güner, E.F., Pascual, M.R., Witkamp, G.J.** (2010). U.S. Patent No. US20100186444A1. U.S. Patent and Trademark Office.
- [54] **Vaessen, R.J.C., Seckler, M., Witkamp G.J.** (2003). Eutectic Freeze Crystallization with an Aqueous $\text{KNO}_3\text{--HNO}_3$ Solution in a 100-L Cooled-Disk Column Crystallizer, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003** 42 (20), 4874-4880.
- [55] **Nan, Z., Liu, B., Tan, Z.** (2002). Calorimetric investigation of excess molar heat capacities for water + ethylene glycol from $T = 273.15$ to $T = 373.15$ K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 34 (6), p.915-926.
- [56] **Lee, H., Hong, W., Kim, W.H.** (1990). Excess volumes of binary and ternary mixtures of water, methanol, and ethylene glycol, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 35 (3), 371-374.
- [57] **Çelikoyan, B.K.** (2008). Kolesterolün propiyonik asit varlığında borik asit üretim prosesinin geliştirilmesi (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [58] **Smith, R.A. and McBroom, R.B.** (1992). Boron Oxides, Boric Acid and Borates in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. Volumes 4: New York, NY. John Wiley and Sons, p. V4: 386.
- [59] **Alavia, W., Lovera, J.A., Cortez, B.A., Graber, T.A.** (2013). Solubility, Density, Refractive Index, Viscosity, and Electrical Conductivity of Boric Acid + Lithium Sulfate + Water System at (293.15, 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15) K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58, 1668–1674.
- [60] **Nasini, R., Ageno, I.** (1909). Solubilità e idrati dell' acido borico, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 69, 484.
- [61] **Linke, F., Seidell A. S.,** (1965). Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds, *American Chemical Society, Washington, DC*.
- [62] **Wang, P., Kosinski, J.J., Lencka, M.M., Anderko, A.** (2013). Springer, R.D. Thermodynamic modeling of boric acid and selected metal borate systems, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 85, No. 11, pp. 2117-2144.
- [63] **Wang, S., Jing, Y., Du, X., Guo, Y., Deng, T.** (2017). Solid Liquid Phase Equilibrium in the Ternary Systems ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$) and ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$) at 298.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62, 253-258.
- [64] **Blasdale, W. C., Slansky, C. M.** (1939). The Solubility Curves of Boric Acid and the Borates of Sodium, *J. American Chemical Society*, 61, 4, 917–920.

- [65] **Apelblat, A., Manzurola, E.** (2003). Solubilities and vapour pressures of saturated aqueous solutions of sodium tetraborate, sodium carbonate, and magnesium sulfate and freezing-temperature lowerings of sodium tetraborate and sodium carbonate solutions, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35, 221-238.
- [66] **Wang, M., Guo, W., Wang, S., Guo, Y., Yang, J., Deng, T.** (2020). Solubilities, Densities, and Refractive Indices of the Ternary System ($\text{NaBO}_2 + \text{KBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) at $T = (298.15 \text{ and } 323.15) \text{ K}$ and $P = 0.1 \text{ MPa}$, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65, 5184-5191.
- [67] **Chen, S., Wang, M., Hu, J., Guo, Y., Deng, T.** (2018). Phase Equilibria in the Aqueous Ternary Systems ($\text{NaCl} + \text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) and ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) at 298.15 K and 0.1 MPa , *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63, 4662-4668.
- [68] **Chen, S., Cui, W., Hu, J., Guo, Y., Deng, T.** (2019). Phase Equilibria and Phase Diagrams for the Aqueous Ternary System Containing Sodium, Sulfate, and Metaborate Ions at $288.15 \text{ and } 308.15 \text{ K}$ and 101.325 kPa , *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64, 2809-2815.
- [69] **Wang, S., Yang, J., Shi, C., Zhao, D., Guo, Y., Deng, T.** (2019). Solubilities, Densities, and Refractive Indices in the Ternary Systems ($\text{LiBO}_2 + \text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) and ($\text{LiBO}_2 + \text{KBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) at 298.15 K and 0.1 MPa , *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64, 3122-3127.
- [70] **Menzel, H., Schulz, H.** (1943). Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze XI: Das System $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 261, 167-200.
- [71] **Nies, N. P., Hulbert R.W.** (1967). Solubility isotherms in the system sodium oxide-boric oxide-water, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 12, 3, 303-313.
- [72] **Ellison, S. L. R., Williams, A.** (2012). *Quantifying uncertainty in analytical measurement* (QUAM:2012.P1). Retrieved from https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf
- [73] **Richard, H.** (2014). *Combining measurement uncertainty using the GUM method*. Retrieved from <https://www.isobudgets.com/uncertainty-budget-iso17025/>
- [74] **Richard, H.** (2015). *Expanded uncertainty and coverage factors for calculating uncertainty*. Retrieved from <https://www.isobudgets.com/uncertainty-budget-iso17025/>
- [75] **Weast, R.C. (ed.).** (1988). *Handbook of Chemistry and Physics.*, (69th ed. p. B-77) Boca Raton Florida: CRC Press Inc.
- [76] **Haynes, W.M. (ed.).** (2013). *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* (94th Edition. p. 4-139). Boca Raton Florida: CRC Press LLC.
- [77] **Chen, S., Cui, W., Hu, J., Guo, Y., Deng, T.** (2019). Phase Equilibria and Phase Diagrams for the Aqueous Ternary System Containing Sodium, Sulfate, and Metaborate Ions at $288.15 \text{ and } 308.15 \text{ K}$ and 101.325 kPa ., *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64 (6), p. 2809-2815.

- [78] **Balıkesir Su ve Kanalizasyon Genel Müdürlüğü (BASKİ)**. 2023. *2023 Mart Ayı Su ve Atıksu Tarife Cetveli: Balıkesir – Bandırma*. Erişim: 14 Mart 2023, <https://balsu.gov.tr/index.php?sid=168>
- [79] **Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu**. 2023. *Elektrik Faturalarına Esas Tarife Tabloları: Ankara – Çankaya*. Erişim: 01 Mart 2023, <https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/3-1327/elektrik-faturalarina-esas-tarife-tablolari>
- [80] **İstanbul Gaz Dağıtım Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi (İGDAŞ)**. 2023. *Serbest Tüketici Satış: İstanbul – Eyüp*. Erişim: 01 Mart 2023, <https://www.igdas.istanbul/serbest-tuketici-satis-2023-oncesi/>





EKLER

EK A : Tane boyutu dağılımı analizlerine ait sonuçlar.

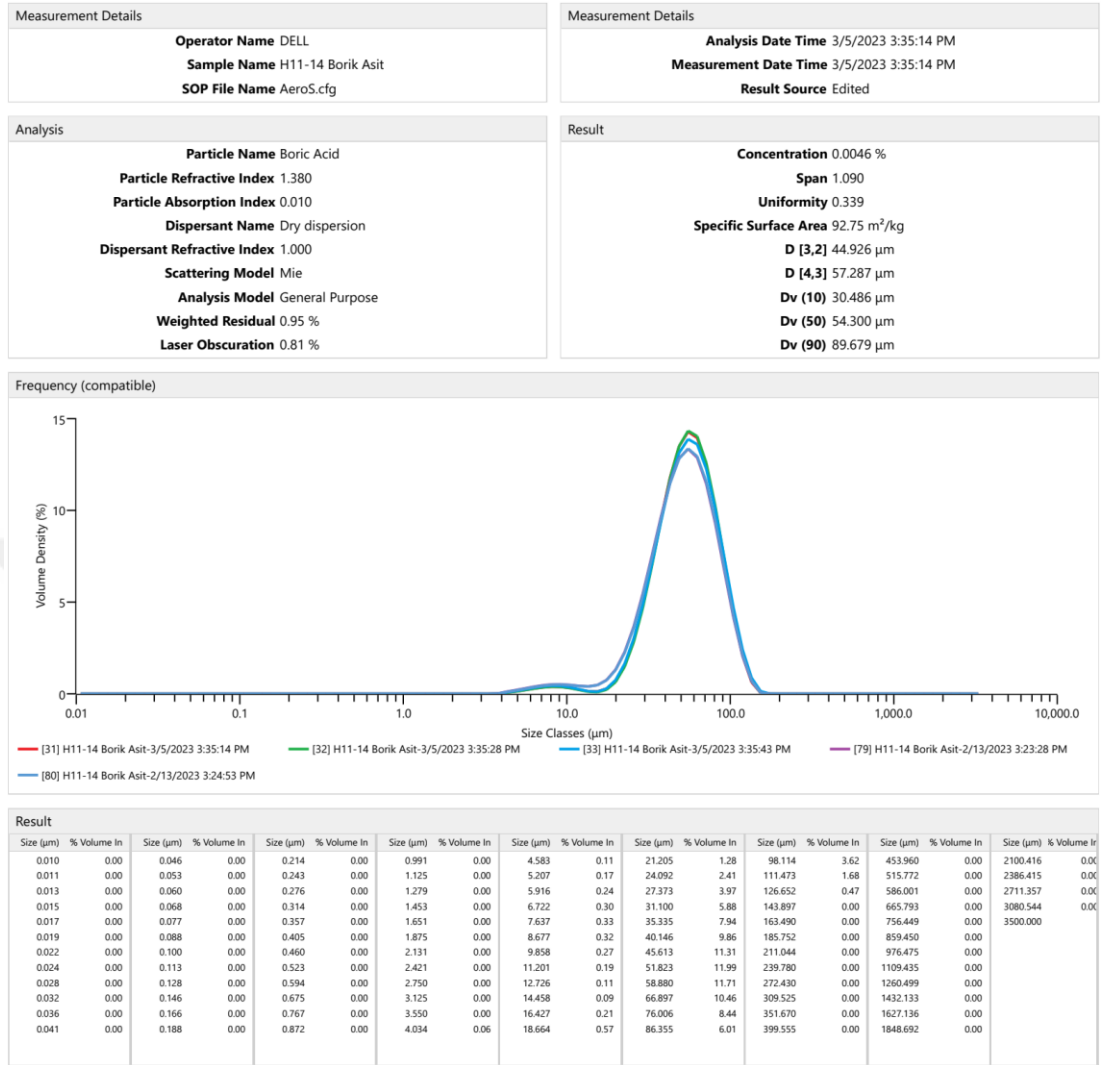
EK B : Yıkama deneyleri kütle dengesi ve analiz sonuçları.

EK C : Proses akım şemaları.

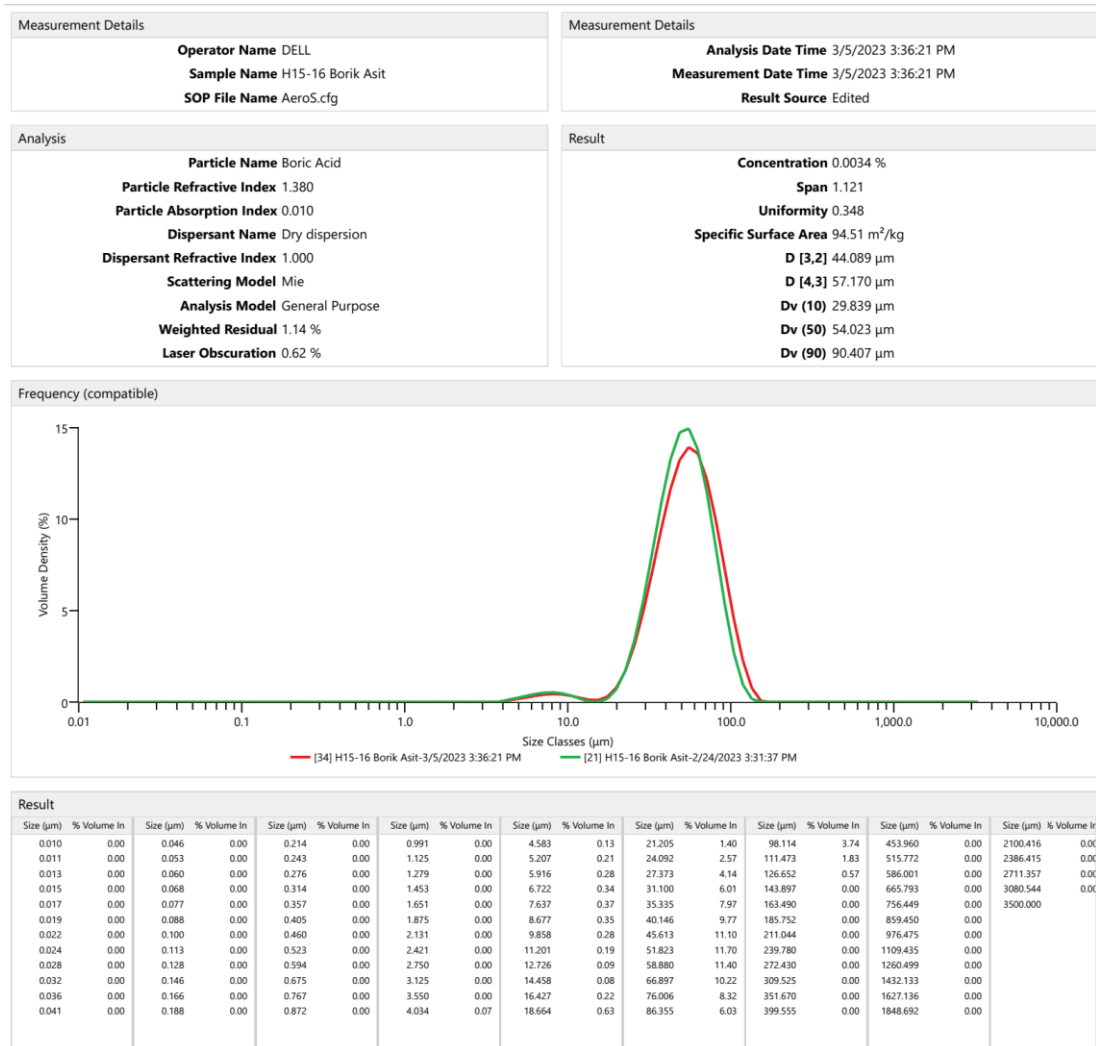




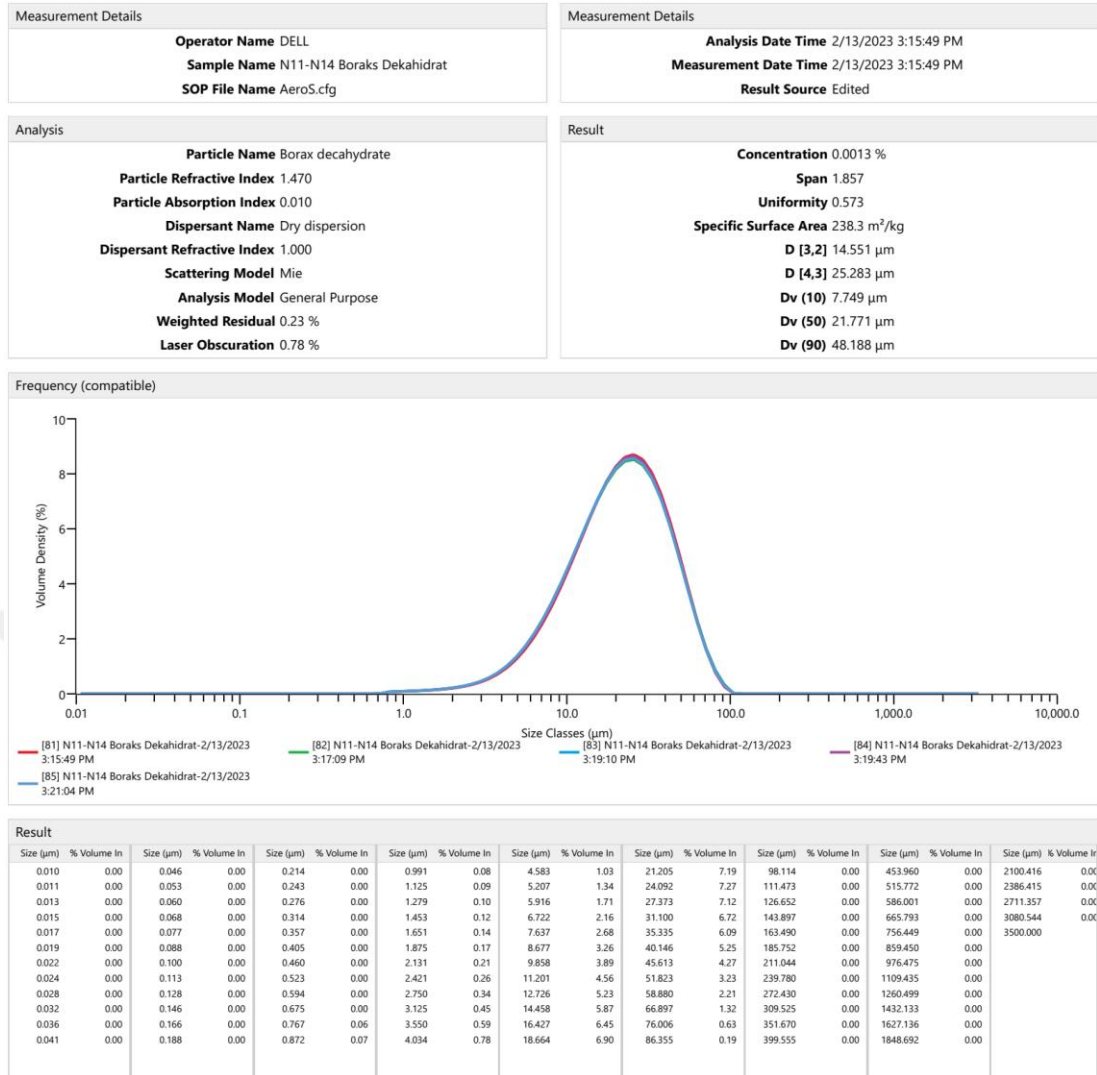
EK A : Tane boyutu dağılımı analizlerine ait sonuçlar



Şekil A.1 : H11-H14 Borik asit tane boyutu dağılımı (dispersant: hava).



Şekil A.2 : H15-H16 Borik asit tane boyutu dağılımı (dispersant: hava).



Şekil A.3 : N11-N14 Boraks dekahidrat tane boyutu dağılımı (dispersant: hava).

Measurement Details

Operator Name

DELL

Sample Name

N15 Boraks Dekahidrat

SOP File Name

AeroScfg

Analysis

Particle Name

Borax decahydrate

Particle Refractive Index

1.470

Particle Absorption Index

0.010

Dispersant Name

Dry dispersion

Dispersant Refractive Index

1.000

Scattering Model

Mie

Analysis Model

General Purpose

Weighted Residual

0.16 %

Laser Obscuration

2.34 %

Measurement Details

Analysis Date Time

2/24/2023 3:17:01 PM

Measurement Date Time

2/24/2023 3:17:01 PM

Result Source

Edited

Result

Concentration

0.0010 %

Span

1.772

Uniformity

0.549

Specific Surface Area

243.1 m²/kg

D [3,2]

14.264 µm

D [4,3]

24.139 µm

Dv (10)

7.685 µm

Dv (50)

21.125 µm

Dv (90)

45.109 µm

Frequency (compatible)

Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0.010	0.00	0.046	0.00	0.214	0.00	0.991	0.08	4.583	1.05	21.205	7.50	98.114	0.00
0.011	0.00	0.053	0.00	0.243	0.00	1.125	0.09	5.207	1.37	24.092	7.55	111.473	0.00
0.013	0.00	0.060	0.00	0.276	0.00	1.279	0.10	5.916	1.76	27.373	7.33	126.652	0.00
0.015	0.00	0.068	0.00	0.314	0.00	1.453	0.12	6.722	2.22	31.100	6.81	143.897	0.00
0.017	0.00	0.077	0.00	0.357	0.00	1.651	0.14	7.637	2.76	35.335	6.02	163.490	0.00
0.019	0.00	0.088	0.00	0.405	0.00	1.875	0.17	8.677	3.36	40.146	5.02	185.752	0.00
0.022	0.00	0.100	0.00	0.460	0.00	2.131	0.21	9.858	4.02	45.613	3.89	211.044	0.00
0.024	0.00	0.113	0.00	0.523	0.00	2.421	0.26	11.201	4.72	51.823	2.75	239.780	0.00
0.028	0.00	0.128	0.00	0.594	0.00	2.750	0.34	12.726	5.43	58.880	1.71	272.430	0.00
0.032	0.00	0.146	0.00	0.675	0.00	3.125	0.45	14.458	6.12	66.897	0.88	309.525	0.00
0.036	0.00	0.166	0.00	0.767	0.06	3.550	0.60	16.427	6.73	76.006	0.33	351.670	0.00
0.041	0.00	0.188	0.00	0.872	0.07	4.034	0.79	18.664	7.21	86.355	0.00	399.555	0.00

Şekil A.4 : N15 Boraks dekahidrat tane boyutu dağılımı (dispersant: hava).

Measurement Details

Operator Name

DELL

Sample Name

M10 Sodium Metaborat Tetrahidrat

SOP File Name

AeroS.cfg

Analysis

Particle Name

Sodium Metaborat Tetrahidrat

Particle Refractive Index

1.390

Particle Absorption Index

0.010

Dispersant Name

Dry dispersion

Dispersant Refractive Index

1.000

Scattering Model

Mie

Analysis Model

General Purpose

Weighted Residual

0.26 %

Laser Obscuration

2.20 %

Measurement Details

Analysis Date Time

3/11/2023 3:38:47 PM

Measurement Date Time

3/5/2023 3:27:54 PM

Result Source

Edited

Result

Concentration

0.0008 %

Span

2.170

Uniformity

0.727

Specific Surface Area

285.0 m²/kg

D [3,2]

12.100 µm

D [4,3]

22.673 µm

Dv (10)

7.307 µm

Dv (50)

16.676 µm

Dv (90)

43.495 µm

Frequency (compatible)

Volume Density (%)

10

8

6

4

2

0

0.01

0.1

1.0

10.0

100.0

1,000.0

10,000.0

[22] M10 Sodium Metaborat Tetrahidrat-3/5/2023 3:27:54 PM

[23] M10 Sodium Metaborat Tetrahidrat-3/5/2023 3:28:20 PM

[26] M10 Sodium Metaborat Tetrahidrat-3/5/2023 3:27:34 PM

[28] M11 Sodium Metaborat Tetrahidrat-3/5/2023 3:18:57 PM

[29] M11 Sodium Metaborat Tetrahidrat-3/5/2023 3:25:00 PM

Size (µm)

Size Classes (µm)

Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0.010	0.00	0.046	0.00	0.214	0.00	0.991	0.16	4.583	1.04	21.205	6.57	98.114	0.56	453.960	0.00
0.011	0.00	0.053	0.00	0.243	0.00	1.125	0.18	5.207	1.64	24.092	5.77	111.473	0.43	515.772	0.00
0.013	0.00	0.060	0.00	0.276	0.00	1.279	0.18	5.916	2.41	27.373	4.90	126.652	0.31	586.001	0.00
0.015	0.00	0.068	0.00	0.314	0.00	1.453	0.18	6.722	3.31	31.100	4.03	143.897	0.21	665.793	0.00
0.017	0.00	0.077	0.00	0.357	0.00	1.651	0.16	7.637	4.30	35.335	3.24	163.490	0.12	756.449	0.00
0.019	0.00	0.088	0.00	0.405	0.00	1.875	0.12	8.677	5.30	40.146	2.55	185.752	0.00	859.450	0.00
0.022	0.00	0.100	0.00	0.460	0.00	2.131	0.09	9.858	6.22	45.613	2.00	211.044	0.00	976.475	0.00
0.024	0.00	0.113	0.00	0.523	0.06	2.421	0.07	11.201	6.97	51.823	1.58	239.780	0.00	1109.435	0.00
0.028	0.00	0.128	0.00	0.594	0.08	2.750	0.08	12.726	7.48	58.880	1.26	272.430	0.00	1260.499	0.00
0.032	0.00	0.146	0.00	0.675	0.09	3.125	0.15	14.458	7.69	66.897	1.03	309.525	0.00	1432.133	0.00
0.036	0.00	0.166	0.00	0.767	0.12	3.550	0.31	16.427	7.59	76.006	0.85	351.670	0.00	1627.136	0.00
0.041	0.00	0.188	0.00	0.872	0.14	4.034	0.60	18.664	7.20	86.355	0.70	399.555	0.00	1848.692	0.00

Şekil A.5 : M10-M11 sodyum metaborat tetrahidrat tane boyutu dağılımı (dispersant: hava).



EK B: Yıkama deneyleri kütle ve analiz değerleri.

Çizelge B.1 : H15-D kodlu deneyin borik asit yıkama kütle ve analiz değerleri.

Numune kodu	Tanım	Filtrat Net	Buz-Su Net	Bor, (B) Kütle farkı		Bor, (B)	Toplam Bor, (B)	Kayıp Buz (eriyen)
		g	g	ppm	%	gram	gram	%
H15-Orijinal	-	-	-	3,555	-	-	-	
H15-0-0	Orj. filtrat	96.93	227.00	3,603	0.22%	0.3492	0.6689	0.22
H15-0-1-Buz	Buz	-	226.50	1,411	-	0.3197		
H15-1-0	Orj. Filtrat	107.62	224.00	3,473	2.7%	0.3738	0.5771	2.68
H15-1-1	1. Filtrat	104.40	218.00	1,584	0.0%	0.1654		
H15-1-2-Buz	Buz	-	218.00	174	-	0.0379		
H15-2-0	Orj. filtrat	114.25	214.44	3,478	2.7%	0.3973	0.6101	5.51
H15-2-1	1. Filtrat	109.12	208.68	1,646	2.4%	0.1797		
H15-2-2	2. Filtrat	105.46	203.60	152	0.5%	0.0161		
H15-2-3-Buz	Buz	-	202.62	84	-	0.0171		
H15-3-0	Orj. filtrat	100.84	226.75	3,373	0.4%	0.3401	0.5417	4.05
H15-3-1	1. Filtrat	101.37	225.80	1,653	0.7%	0.1676		
H15-3-2	2. Filtrat	102.50	224.30	159	1.7%	0.0163		
H15-3-3	3. Filtrat	103.94	220.50	87	1.3%	0.0091		
H15-3-4-Buz	Buz	-	217.56	40	-	0.0087		
H15-4-0	Orj. filtrat	106.01	233.05	3,628	0.0%	0.3846	0.5708	6.41
H15-4-1	1. Filtrat	101.16	233.12	1,509	2.2%	0.1527		
H15-4-2	2. Filtrat	105.84	228.00	161	1.3%	0.0170		
H15-4-3	3. Filtrat	104.65	225.15	75	1.7%	0.0078		
H15-4-4	4. Filtrat	108.03	221.35	28	1.5%	0.0030		
H15-4-5-Buz	Buz	-	218.12	26	-	0.0056		
H15-5-0	Orj. filtrat	107.97	228.80	3,495	2.7%	0.3774	0.5113	8.59
H15-5-1	1. Filtrat	101.95	222.61	1,193	1.5%	0.1217		
H15-5-2	2. Filtrat	105.16	219.30	81	0.2%	0.0085		
H15-5-3	3. Filtrat	103.76	218.80	20	1.7%	0.0021		
H15-5-4	4. Filtrat	108.70	215.00	6	1.9%	0.0007		
H15-5-5	5. Filtrat	110.67	210.83	3	0.8%	0.0003		
H15-5-6-Buz	Buz	-	209.15	3	-	0.0007		
H15-6-0	Orj. filtrat	106.99	215.73	3,547	1.8%	0.3795	0.5523	9.84
H15-6-1	1. Filtrat	101.76	211.90	1,531	2.1%	0.1558		
H15-6-2	2. Filtrat	105.09	207.38	106	1.6%	0.0112		
H15-6-3	3. Filtrat	107.00	204.11	28	1.0%	0.0030		
H15-6-4	4. Filtrat	106.44	202.00	14	2.2%	0.0014		
H15-6-5	5. Filtrat	105.83	197.62	6	1.1%	0.0006		
H15-6-6	6. Filtrat	107.13	195.52	2	0.5%	0.0003		
H15-6-7-Buz	Buz	-	194.51	3	-	0.0006		
H15-7-0	Orj. filtrat	110.41	224.45	3,611	2.4%	0.3987	0.5882	9.28
H15-7-1	1. Filtrat	105.01	219.12	1,586	1.5%	0.1665		
H15-7-2	2. Filtrat	101.86	215.91	136	0.0%	0.0139		
H15-7-3	3. Filtrat	102.65	215.89	50	2.3%	0.0051		
H15-7-4	4. Filtrat	106.41	210.85	20	1.7%	0.0021		
H15-7-5	5. Filtrat	106.73	207.25	7	0.8%	0.0008		
H15-7-6	6. Filtrat	102.46	205.61	4	0.1%	0.0004		
H15-7-7	7. Filtrat	108.04	205.43	2	0.9%	0.0002		
H15-7-8-Buz	Buz	-	203.62	2	-	0.0005		

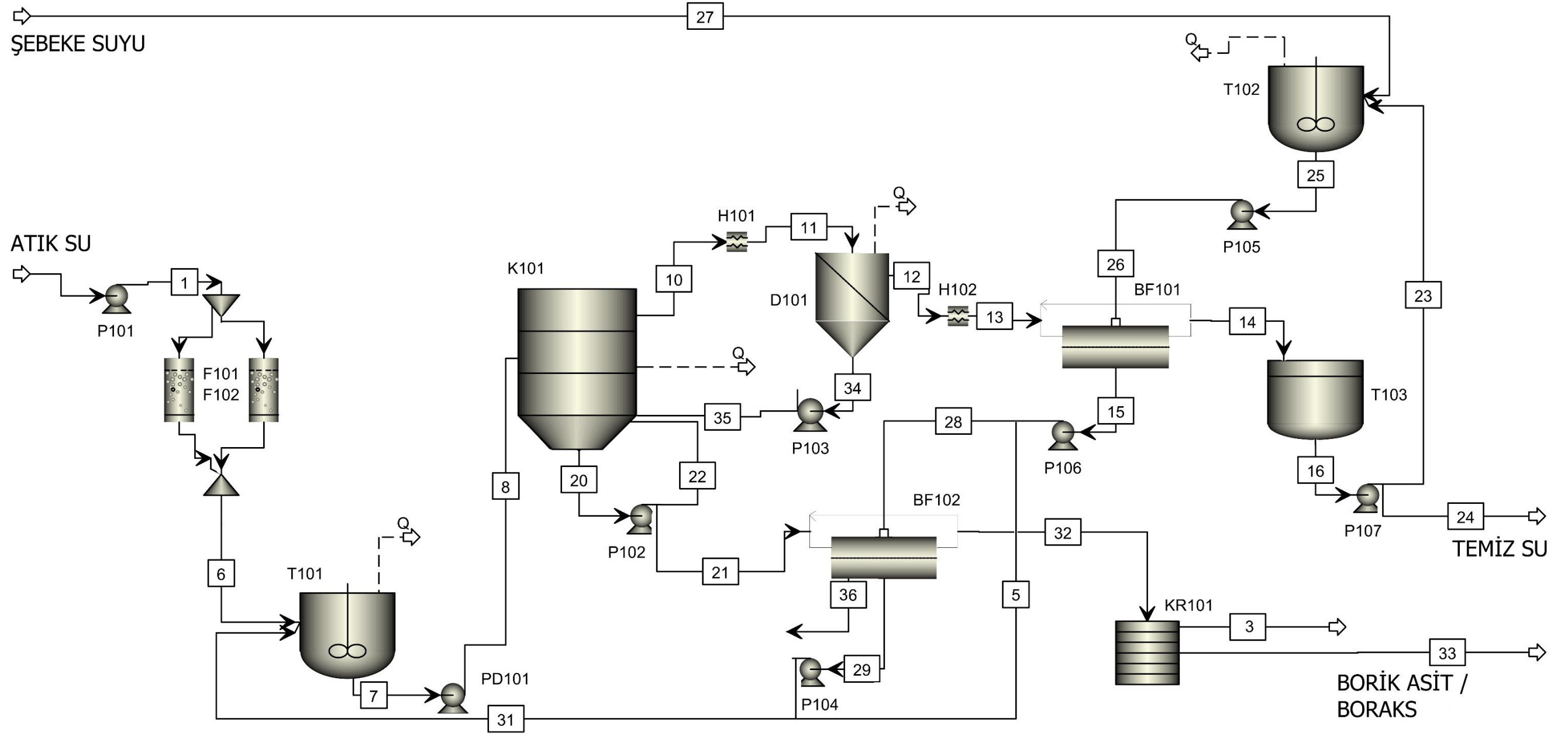
Çizelge B.2 : H16-D kodlu deneyin borik asit yıkama kütle ve analiz değerleri.

Numune kodu	Tanım	Filtrat Net	Buz-Su Net	Bor (B) Kütle farkı		Bor (B)	Toplam Bor (B)	Kayıp Buz (eriyen)
		g	g	ppm	%	gram	gram	%
H16-Orijinal	-	-	-	3,972	-	-	-	-
H16-0-0	Orj. filtrat	124.93	201.30	3,902	0.77%	0.4874	0.9656	0.77
H16-0-1	Buz	-	199.76	2,394	-	0.4782		
H16-1-0	Orj. filtrat	114.18	215.51	3,850	1.7%	0.4396	0.9639	3.22
H16-1-1	1. Filtrat	101.00	211.80	2,347	1.5%	0.2370		
H16-1-2	Buz	-	208.56	1,377	-	0.2872		
H16-2-0	Orj. filtrat	95.27	245.45	4,143	3.9%	0.3947	0.9552	7.94
H16-2-1	1. Filtrat	102.81	235.85	2,329	1.5%	0.2394		
H16-2-2	2. Filtrat	101.48	232.25	1,249	2.7%	0.1268		
H16-2-3	Buz	-	225.95	860	-	0.1943		
H16-3-0	Orj. filtrat	83.86	245.45	3,968	0.3%	0.3327	0.9204	8.87
H16-3-1	1. Filtrat	100.17	244.60	2,355	1.8%	0.2359		
H16-3-2	2. Filtrat	102.82	240.08	1,301	5.6%	0.1337		
H16-3-3	3. Filtrat	106.33	226.71	729	1.3%	0.0775		
H16-3-4	Buz	-	223.67	628	-	0.1405		
H16-4-0	Orj. filtrat	97.27	235.92	4,207	2.2%	0.4092	1.0376	9.45
H16-4-1	1. Filtrat	102.21	230.68	2,687	2.6%	0.2746		
H16-4-2	2. Filtrat	104.78	224.62	1,280	2.7%	0.1341		
H16-4-3	3. Filtrat	104.02	218.55	735	1.8%	0.0764		
H16-4-4	4. Filtrat	100.95	214.72	401	0.5%	0.0404		
H16-4-5	Buz	-	213.62	481	-	0.1028		
H16-5-0	Orj. filtrat	110.08	224.28	3,984	1.1%	0.4385	1.0233	11.65
H16-5-1	1. Filtrat	100.30	221.73	2,548	1.2%	0.2556		
H16-5-2	2. Filtrat	100.35	219.00	1,430	3.5%	0.1435		
H16-5-3	3. Filtrat	106.21	211.26	828	3.3%	0.0879		
H16-5-4	4. Filtrat	105.63	204.28	392	2.1%	0.0414		
H16-5-5	5. Filtrat	104.85	200.08	156	1.0%	0.0164		
H16-5-6	Buz	-	198.15	202	-	0.0401		
H16-6-0	Orj. filtrat	113.49	228.97	3,799	1.3%	0.4312	1.0294	12.65
H16-6-1	1. Filtrat	100.98	226.04	2,506	1.6%	0.2530		
H16-6-2	2. Filtrat	105.59	222.38	1,488	3.6%	0.1571		
H16-6-3	3. Filtrat	106.54	214.41	730	1.6%	0.0778		
H16-6-4	4. Filtrat	100.01	210.90	387	2.6%	0.0387		
H16-6-5	5. Filtrat	100.70	205.44	182	2.2%	0.0183		
H16-6-6	6. Filtrat	105.24	200.91	75	0.5%	0.0079		
H16-6-7	Buz	-	200.00	227	-	0.0454		
H16-7-0	Orj. filtrat	101.36	245.12	3,907	1.3%	0.3960	0.9666	10.60
H16-7-1	1. Filtrat	100.64	242.00	2,427	2.1%	0.2443		
H16-7-2	2. Filtrat	104.24	236.91	1,377	0.9%	0.1435		
H16-7-3	3. Filtrat	102.51	234.81	689	1.9%	0.0706		
H16-7-4	4. Filtrat	101.19	230.45	335	1.7%	0.0339		
H16-7-5	5. Filtrat	106.09	226.62	199	1.8%	0.0212		
H16-7-6	6. Filtrat	106.27	222.55	57	1.4%	0.0061		
H16-7-7	7. Filtrat	103.93	219.54	29	0.2%	0.0030		
H16-7-8	Buz	-	219.14	220	-	0.0482		

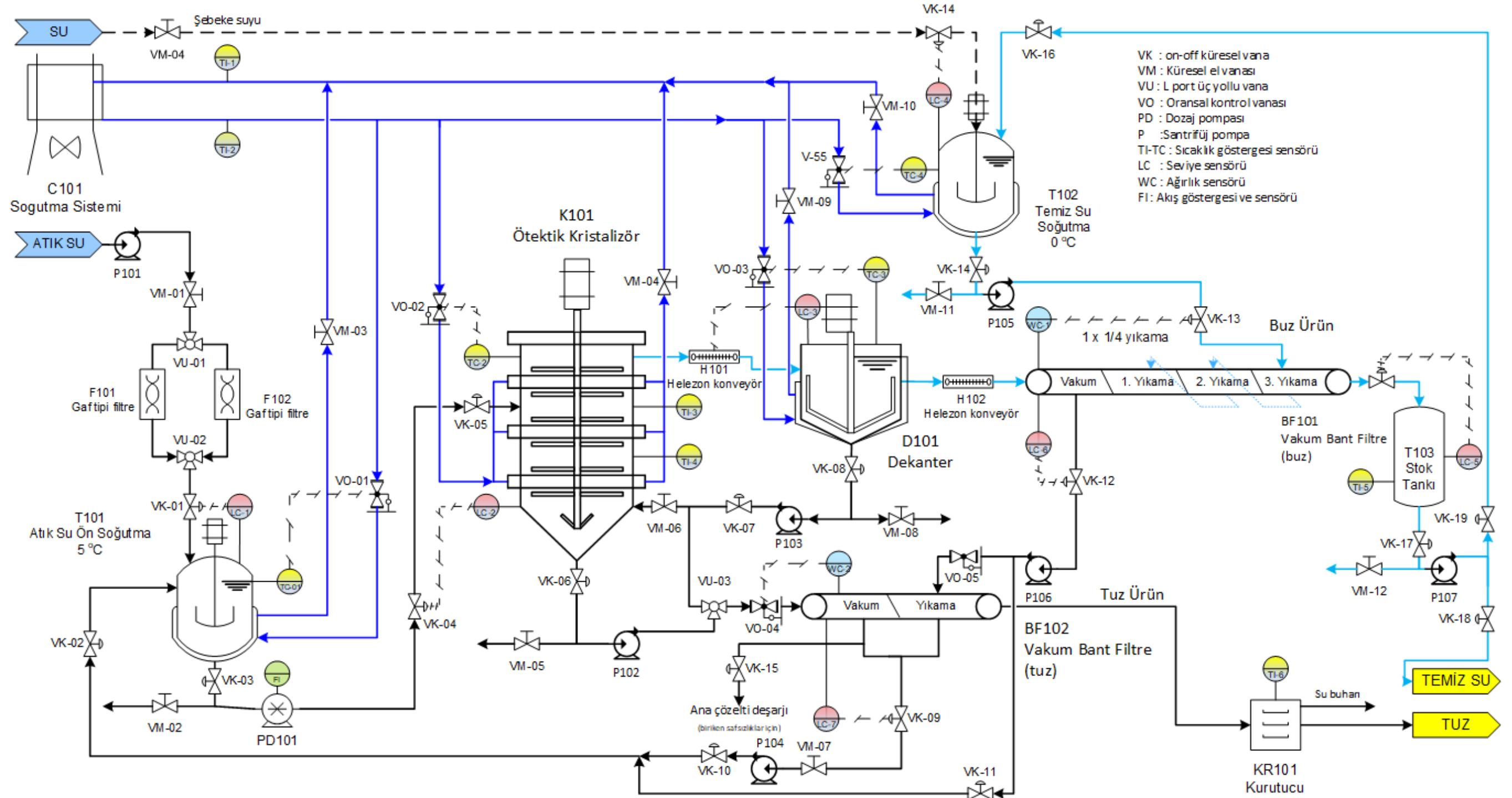
Çizelge B.3 : N15-D kodlu deneyin boraks yıkama kütle ve analiz değerleri.

Numune kodu	Tanım	Filtrat Net	Buz-Su Net	Bor (B) Kütle farkı		Bor (B)	Toplam Bor (B)	Kayıp Buz (eriyen)
		g	g	ppm	%	gram	gram	%
N15-Orjinal	-	-	-	3,381	-	-	-	-
N15-0-0	Orj. filtrat	100.92	217.81	2,186.77	0.4%	0.2207	0.5669	0.39
N15-0-1	Buz	-	216.95	1,595.77	-	0.3462		
N15-1-0	Orj. filtrat	99.75	222.02	2,283.50	1.3%	0.2278	0.5231	2.32
N15-1-1	1. Filtrat	100.38	219.05	1,605.58	1.0%	0.1612		
N15-1-2	Buz	-	216.87	618.49	-	0.1341		
N15-2-0	Orj. filtrat	87.74	249.34	2,347.02	1.6%	0.2059	0.5109	4.07
N15-2-1	1. Filtrat	103.56	245.26	1,474.49	0.9%	0.1527		
N15-2-2	2. Filtrat	107.32	243.05	601.48	1.6%	0.0646		
N15-2-3	Buz	-	239.20	366.75	-	0.0877		
N15-3-0	Orj. filtrat	76.14	249.34	2,098.88	1.6%	0.1598	0.4626	8.52
N15-3-1	1. Filtrat	100.17	245.26	1,425.06	4.4%	0.1427		
N15-3-2	2. Filtrat	108.92	234.50	649.51	1.1%	0.0707		
N15-3-3	3. Filtrat	98.54	232.00	339.40	1.7%	0.0334		
N15-3-4	Buz	-	228.10	245.04	-	0.0559		
N15-4-0	Orj. filtrat	70.93	259.79	1,959.02	0.5%	0.1390	0.4408	8.33
N15-4-1	1. Filtrat	99.43	258.53	1,503.71	4.1%	0.1495		
N15-4-2	2. Filtrat	119.15	248.00	687.96	2.3%	0.0820		
N15-4-3	3. Filtrat	97.13	242.24	292.11	1.8%	0.0284		
N15-4-4	4. Filtrat	104.96	238.00	118.44	-0.1%	0.0124		
N15-4-5	Buz	-	238.15	123.91	-	0.0295		
N15-5-0	Orj. filtrat	73.07	254.44	2,059.14	0.5%	0.1505	0.4482	8.50
N15-5-1	1. Filtrat	100.52	253.12	1,445.85	-0.3%	0.1453		
N15-5-2	2. Filtrat	100.53	253.92	707.69	4.4%	0.0711		
N15-5-3	3. Filtrat	105.55	242.85	294.30	1.3%	0.0311		
N15-5-4	4. Filtrat	100.30	239.66	142.20	2.0%	0.0143		
N15-5-5	5. Filtrat	109.67	234.80	76.99	0.8%	0.0084		
N15-5-6	Buz	-	232.81	118.04	-	0.0275		
N15-6-0	Orj. filtrat	76.66	271.05	2,359.29	1.2%	0.1809	0.5089	11.26
N15-6-1	1. Filtrat	101.18	267.88	1,621.71	0.9%	0.1641		
N15-6-2	2. Filtrat	99.71	265.42	757.96	2.1%	0.0756		
N15-6-3	3. Filtrat	102.09	259.72	347.66	1.7%	0.0355		
N15-6-4	4. Filtrat	108.92	255.25	127.58	2.6%	0.0139		
N15-6-5	5. Filtrat	108.73	248.50	61.40	3.0%	0.0067		
N15-6-6	6. Filtrat	100.78	241.00	55.11	0.2%	0.0056		
N15-6-7	Buz	-	240.53	111.08	-	0.0267		
N15-7-0	Orj. filtrat	89.48	255.05	2,023.81	0.4%	0.1811	0.4957	12.17
N15-7-1	1. Filtrat	102.95	254.12	1,627.67	1.6%	0.1676		
N15-7-2	2. Filtrat	103.24	250.15	640.29	2.4%	0.0661		
N15-7-3	3. Filtrat	105.23	244.25	302.73	2.5%	0.0319		
N15-7-4	4. Filtrat	106.84	238.15	123.98	1.7%	0.0132		
N15-7-5	5. Filtrat	99.17	234.00	73.48	3.0%	0.0073		
N15-7-6	6. Filtrat	101.15	227.00	38.78	1.3%	0.0039		
N15-7-7	7. Filtrat	106.20	224.00	24.27	0.0%	0.0026		
N15-7-8	Buz	-	224.00	98.45	-	0.0221		



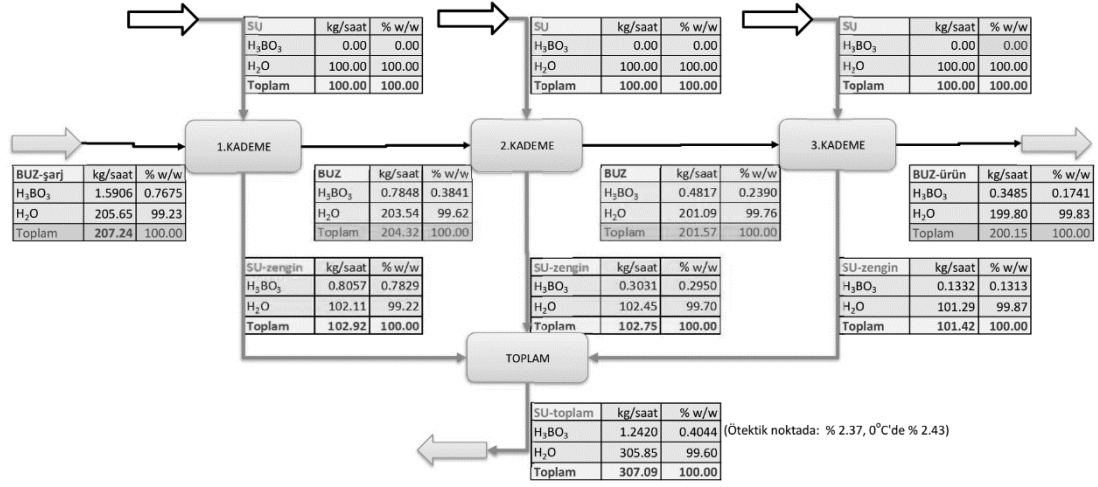


Şekil C.1 : Borlu atık sular için ötektik kristalizasyon proses akım şeması (PFD).

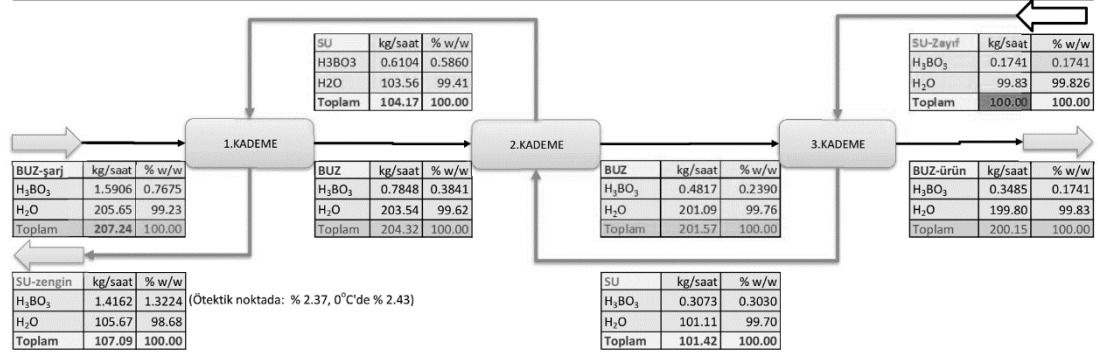


Şekil C.2 : Borlu atık sular için ötektik kristalizasyon borulama ve enstrümantasyon şeması (P&ID).

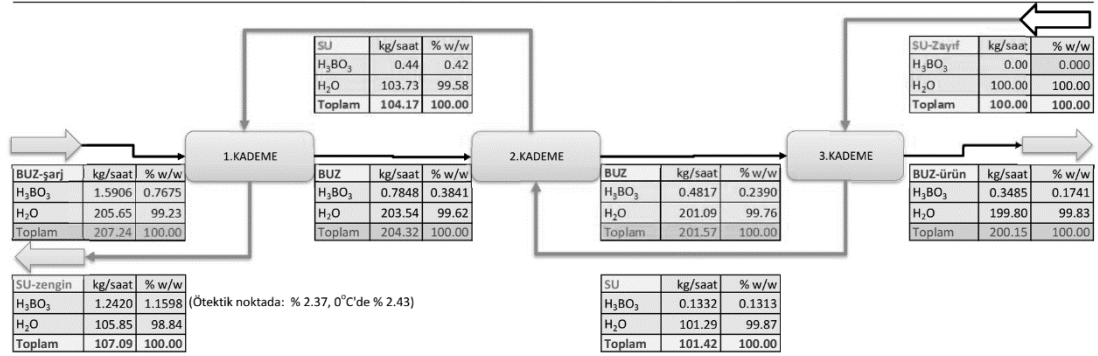
**EMET ATIK SUYU İLE YAPILAN H12-D KODLU DENEYE AİT
YIKAMA ÇALIŞMASININ KÜTLE DENGESİ**



**EMET ATIK SUYU İLE YAPILAN H12-D KODLU DENEY ESASINA GÖRE
ÜRETİLEN BUZ/TEMİZ SU İLE
BUZUN TERS AKIMLA YIKANMASI KÜTLE DENGESİ**

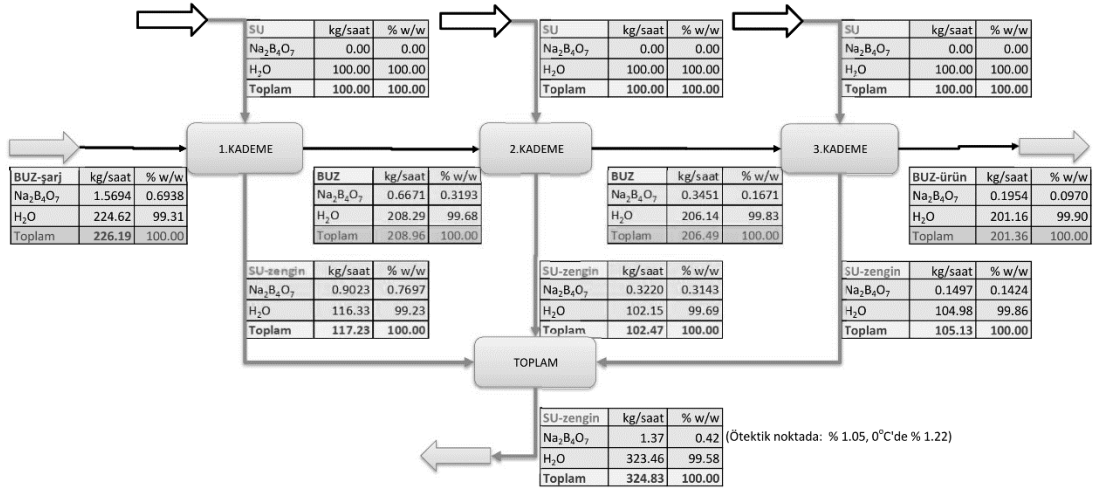


**EMET ATIK SUYU İLE YAPILAN H12-D KODLU DENEY ESASINA GÖRE
ŞEBEKE SUYU İLE
BUZUN TERS AKIMLA YIKANMASI KÜTLE DENGESİ**

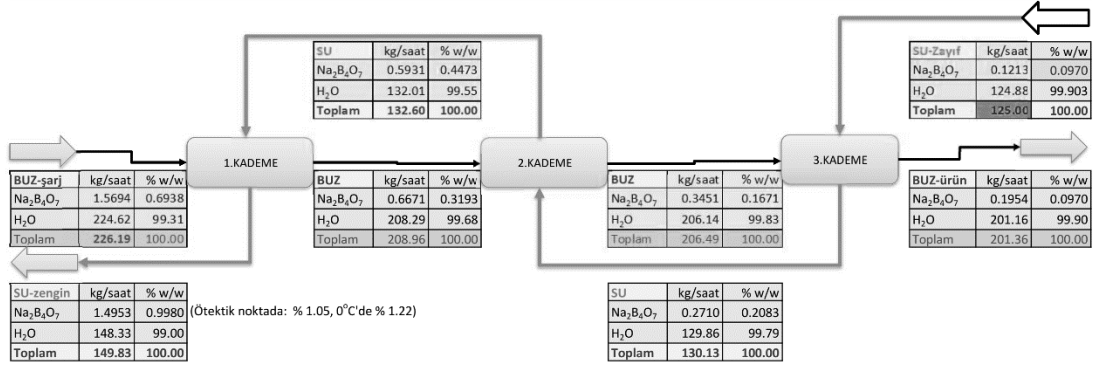


Şekil C.3 : Emet atık suyundan elde edilen buzun ters akım yıkama kütle dengeleri.

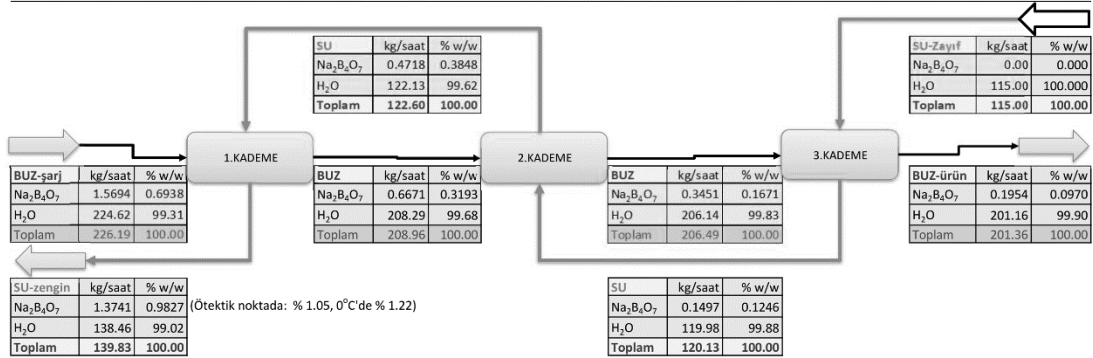
**KIRKA ATIK SUYU İLE YAPILAN N14-D KODLU DENEYE AİT
YIKAMA ÇALIŞMASININ KÜTLE DENGESİ**



**KIRKA ATIK SUYU İLE YAPILAN N14-D KODLU DENEY ESASINA GÖRE
ÜRETİLEN BUZ/TEMİZ SU İLE
BUZUN TERS AKIMLA YIKANMASI KÜTLE DENGESİ**



**KIRKA ATIK SUYU İLE YAPILAN N14-D KODLU DENEY ESASINA GÖRE
ŞEBEKE SUYU İLE
BUZUN TERS AKIMLA YIKANMASI KÜTLE DENGESİ**



Şekil C.4 : Kırka atık suyundan elde edilen buzun ters akım yıkama kütle dengeleri.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Halit BALOĞLU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2004, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2007, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2005–Halen, Kıdemli Başuzman Araştırmacı, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR VE PATENTLER:

Bulutcu, A.N., **Baloglu, H.** (2022). Eutectic Temperature, Density, and Solubility of $H_3BO_3-H_2O$, $Na_2B_4O_7-H_2O$, and $NaBO_2-H_2O$ Binary Systems, J. Chem. Eng. Data, Article ASAP, Accepted: 31 May 2022, Published online: 15 June 2022.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Baloglu, H., Bulutcu, A.N. 2010. Trimetil Borat Üretim Prosesi, Patent No: TR200800722B (A2), Belge veriliş tarihi:21/12/2010.