

OZET**SODYUM KLORÜR ÜRETİM PROSESİ**

Mevcut buluş, sodyum klorür üretimi için, (i) bir sodyum klorür kaynağının suda çözülmesiyle en az 150 g/l sodyum klorür içeren bir tuzlu su çözeltisinin hazırlanması, (ii) elde edilen tuzlu suyun, belirtilen tuzlu suyun dolaylı soğutulması yoluyla bir ötektik dondurma kristalizasyonu adımına tabi tutulması ve bu şekilde buz, sodyum klorür dihidrat, ve bir ana çözeltinin oluşmasının sağlanması, (iii) adım (ii)'de oluşan sodyum klorür dihidratın, ötektik sıcaklıkta, sodyum klorür dihidrat açısından zengin bir akım oluşacak şekilde, buzdan ve opsiyonel olarak ana çözeltiden ayrılması, ve (iv) belirtilen sodyum klorür dihidrat açısından zengin akımın, sodyum klorür ve bir ana çözelti oluşturmak üzere bir rekristalizatöre beslenmesi adımlarını içeren bir proses ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Sodyum klorür üretimi için proses olup, proses
 - (i) bir sodyum klorür kaynağının suda çözülmesiyle en az 150 g/l sodyum klorür içeren bir tuzlu su çözeltisinin hazırlanması adımını,
 - (ii) elde edilen tuzlu suyun, belirtilen tuzlu suyun dolaylı soğutulması yoluyla bir ötektik dondurma kristalizasyonu adımına tabi tutulması ve bu şekilde buz, sodyum klorür dihidrat, ve bir ana çözeltinin oluşmasının sağlanması adımını,
 - (iii) adım (ii)'de oluşan sodyum klorür dihidratın, ötektik sıcaklıkta, sodyum klorür dihidrat açısından zengin bir akım oluşacak şekilde buzdan ve opsiyonel olarak ana çözeltiden ayrılması adımını, ve
 - (iv) belirtilen sodyum klorür dihidrat açısından zengin akımın, sodyum klorür ve bir ana çözelti oluşturmak üzere bir rekristalizatöre beslenmesi adımını içerir.
2. İstem 1'e göre proses olup, burada, (i) adımı hazırlanan tuzlu suyun NaCl konsantrasyonu en az 300 g/l'dir.
3. İstem 1'e veya 2'ye göre proses olup, burada, (ii) adımı ve/veya (iv) adımı elde edilen ana çözelti, (i) adımı yeniden çevrime sokulur.

4. Önceki istemlerden herhangi birine göre proses olup, burada, (ii) adımı bir akışkan yataklı ısı eşanjörü/kristalizatör içerisinde gerçekleştirilir.
5. 1 ila 4 arasındaki istemlerden herhangi birine göre proses olup, burada, (iii) adımı, ötektik dondurma kristalizasyonu adımı sırasında ve/veya ötektik dondurma kristalizasyonu adımından sonra gerçekleşir.
6. 1 ila 5 arasındaki istemlerden herhangi birine göre proses olup, burada, (iii) adımı, buz, sodyum dihidrat, ve ana çözelti, dihidrat açısından zengin bir akım ve buz açısından zengin bir akım oluşacak şekilde ayrılır.
7. İstem 6'ya göre proses olup, burada, buz açısından zengin akımdaki buz, ana çözültiden ayrılır, yıkanır, eritilir, ve en azından kısmen yıkama sıvısı olarak kullanılır.
8. İstem 6'ya göre proses olup, burada, buz açısından zengin akımdaki buz ana çözültiden ayrılmaz, ancak sıfırın altındaki sıcaklıklarda eritilir, oluşan soğukluk, (i) adımı hazırlanan tuzlu suyu soğutmak için ve/veya soğutucu akışkanları sıfırın altındaki sıcaklıklara/sıcaklıklarda yoğunlaştırmak için kullanılır.
9. 1 ila 8 arasındaki istemlerden herhangi birine göre proses olup, burada, (i) adımı hazırlanan tuzlu su 0°C ile -15°C arasındaki bir sıcaklığa soğutulur, ve akabinde, herhangi bir kristalize olmuş Glauber tuzunu uzaklaştırmak için, (ii) adımıdan önce bir ayırma adımı tabi tutulur.

24501

TARİFNAME**SODYUM KLORÜR ÜRETİM PROSESİ**

Mevcut buluş yeni bir sodyum klorür üretim prosesi ile ilgilidir.

- 5 Sodyum klorür endüstriyel olarak doğal bir sodyum klorür kaynağının su içerisinde çözülmesiyle hazırlanan sulu çözeltilerden üretilmektedir. Sodyum klorür, genellikle, sulu sodyum klorür çözeltisinden suyun buharlaştırılması yoluyla kristalize edilerek elde edilir, bu buharlaştırma genellikle çok etkili evaporatörler veya buhar
- 10 rekompresyonu evaporatörleri ile gerçekleştirilir. Çok etkili sistemlerde, tipik olarak, seri bağlanmış üç veya daha fazla zorlamalı sirkülasyonlu buharlaştırma kabı bulunur. Çok etkili sistemde, enerji verimini artırmak amacıyla her bir evaporatörde üretilen buhar bir sonraki evaporatöre beslenir. Mekanik buhar rekompresyonu
- 15 zorlamalı sirkülasyonlu evaporatörler bir kristalizatörden, bir kompresörden ve bir buhar yıkayıcıdan oluşur. Sulu sodyum klorür çözeltisi (tuzlu su), tuzun kristalize edildiği kristalizatör kabına girer. Buhar çekilir, yıkanır ve ısıtıcıda yeniden kullanım için sıkıştırılır.

- Yer alan su evaporasyonu adımından dolayı, hem rekompresyon
- 20 evaporatörleri hem de çok etkili evaporatörler enerji yoğunudur. Ayrıca, bir doğal sodyum klorür kaynağının suda çözülmesiyle üretilen tuzlu su normalde bir miktar majör kirlilik içerir. Bir doğal kaynaktan elde edilen tuzlu suda bulunan söz konusu kirlilikler, diğerlerinin yanı sıra, potasyum, bromür, magnezyum, kalsiyum,

stronsiyum ve sülfat iyonlarını içerir. Kimyasal dönüşüm endüstrisi (örn. klor ve klorat endüstrisi) gibi, kullanılan ekipmanın aşırı hassas olduğu pek çok uygulama için bu kirliliklerin büyük ölçüde giderilmesi gereklidir.

- 5 Yukarıda belirtilen sorunlarla başa çıkmakta en sık başvuru prosedür, buharlaştırma tesisine beslenmesinden önce ham tuzlu suyun saflaştırılmasıdır. Ancak, tipik olarak, tuzlu su pürifikasyonu K ve Br kontaminasyonunu gidermez veya azaltmaz.

Ayrıca, tuzlu su pürifikasyonu sonucunda, saflaştırılmış tuzlu suda
 10 karbon dioksit, bikarbonat ve karbonat bulunur. Geleneksel evaporatörlerde (genellikle yüksek sıcaklıkta çalıştırılan çok etkili üniteler veya buhar rekompresyonu üniteleri) gerçekleştirilen evaporatif kristalizasyon işlemi sırasında, özellikle de ısı eşanjörlerinin yüzeyinde $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, SrCO_3 , ve CaCO_3 kazan taşı
 15 oluşabilir. Bu kazan taşı oluşumu sonucunda, prosesin enerji verimi ile birlikte, tuz tesisinin üretim kapasitesi de zamanla düşer. Sulu çözeltideki kirliliklerin miktarı ve geleneksel prosesin düzeni için tipik bir üretim döneminin ardından evaporasyon ünitesinin temizlenmesi gerekir, dolayısıyla, tuz tesisinin kullanılabilirliği de azalır.

- 20 Güncel teknoloji önemli miktarlarda enerji gerektirdiğinden ve enerji fiyatları zamanla önemli ölçüde arttığından, daha az enerji kullanılan bir sodyum klorür üretim prosesine ihtiyaç vardır.

Avram ve ark., "Technologies for eutectic freeze kristallization", Rev. Chim., Vol. 55 (10), 2004, sayfa 769-772 içerisinde, bir sulu çözeltiyi
 25 buz ve katılaştırılmış çözelti şeklinde ayırma tekniği olarak ötektik

dondurma kristalizasyonunu bildirmiştir. Ötektik dondurma kristalizasyonunun esasen inorganik tuzlar içeren atık su arıtmasında uygulanabilir olduğu belirtilmiştir.

5 Habib ve Farid, "Heat transfer and operating conditions for freeze concentration in a liquid-solid akışkan yataklı ısı eşanjörü", Chemical Engineering and Prosesing, Vol. 45, 2006, sayfa 698-710 içerisinde, suyun dondurularak ayrılması yöntemiyle sıvıların konsantre edildiği bir dondurarak derişikleştirme prosesini bildirmiştir. Daha da özellikle, ağırlıkça %8 veya daha düşük NaCl içeren bir sulu
10 çözeltinin, buz oluşturmak üzere tek borulu bir akışkan yataklı ısı eşanjöründe bir soğutma adımına tabi tutulmasını bildirilmişlerdir. Bu proses yoluyla, çözünen madde içeriği yüksek bir konsantre hazırlanır.

US 3,779,030 numaralı ABD patenti, deniz suyundan bir sodyum klorür konsantresi üretmek için bir yöntem ile ilgilidir. Sütun 1,
15 satırlar 59-67'de, ötektik dondurmanın ilkeleri açıklanmaktadır. Ancak, bu yöntemle temiz su kaynağı sağlamak amacıyla buz kristalleri üretilmektedir ve deniz suyu yalnızca konsantre edilmektedir.

Bu dokümanlarda sözü edilen tuz çözeltileri buz oluşumu için
20 uygundur, bu özellik, örneğin, içme suyu sıkıntısı yaşanan bölgeler açısından değerli olabilir. Ancak, bu çözeltiler sodyum klorürün büyük ölçekli üretimi için uygun değildir. Yüksek hacimlerde buz oluşur ve bu tuz çözeltilerinin buharlaştırmayla derişikleştirilmesi çok pahalıdır.

Stepakoff ve ark., Desalination, Vol. 14, 1974, sayfa 25-38 içerisinde, tuzlu suyun bir karıştırmalı dondurucu içerisinde, karışmayan bir soğutucu akışkan ile doğrudan temas ettirilerek ötektik sıcaklığa ulaşılana kadar sürekli olarak dondurulmasını içeren bir prosesi 5 bildirmiştir. Daha özellikle, tuzlu su Freon R-114 ile doğrudan soğutma ile soğutulur, burada -6°F'de beş faz bir arada bulunur: yani, buz, tuzlu su, dihidrat, sıvı Freon, ve Freon buharı. Bu tür bir ötektik dondurma prosesinin, endüstriyel sıvı atıklar veya acı sular olsun, atık bertarafı sorununa önemli bir katkı sağlayacağı belirtilmektedir.

10 Ancak, Stepakoff ve ark. tarafından kullanılan besleme akımları ve tarif edilen ötektik dondurma yöntemi sodyum klorürün büyük ölçekli üretiminde uygulanmaya uygun değildir.

Mevcut buluşun amacı, endüstriyel ölçekte gerçekleştirilebilen ve enerji tüketimi geleneksel buharlaştırma tuz üretim proseslerinden 15 daha düşük olan ancak yine de istenen sodyum klorür saflığını sağlayabilen bir sodyum klorür üretim prosesi sağlamaktır.

Şaşırtıcı bir şekilde, bu amacın, sodyum klorürün spesifik bir ötektik dondurma kristalizasyonu prosesiyle üretilmesi yoluyla gerçekleştirilebileceği bulunmuştur. Daha ayrıntılı olarak, mevcut 20 buluşa göre sodyum klorür üretim prosesi aşağıdaki adımları içerir:

- (i) bir sodyum klorür kaynağının suda çözülmesiyle en az 150 g/l sodyum klorür içeren bir tuzlu su çözeltisinin hazırlanması,
- (ii) elde edilen tuzlu suyun, belirtilen tuzlu suyun dolaylı soğutulması yoluyla bir ötektik dondurma kristalizasyonu

adımına tabi tutulması ve bu şekilde buz, sodyum klorür dihidrat, ve bir ana çözeltinin oluşmasının sağlanması, ve

(iii) adım (ii)'de oluşan sodyum klorür dihidratın, ötektik sıcaklıkta, sodyum klorür dihidrat açısından zengin bir akım oluşacak şekilde buzdan ve opsiyonel olarak ana çözeltiden ayrılması, ve

(iv) sodyum klorür dihidrat açısından zengin akımın, sodyum klorür ve bir ana çözelti oluşturmak üzere bir rekristalizatöre beslenmesi.

- 10 Mevcut buluşa göre prosesin enerji tüketimi geleneksel buharlaştırma proseslerine kıyasla daha düşüktür. Enerjideki başlıca azalma, buhar birden fazla defa kullanıldığında bile kristalizasyon ısısının evaporasyon ısısı arasındaki farktan kaynaklanır. Ayrıca, mevcut proses ile, artık ham tuzlu suyun kristalizasyon adımından önce
- 15 saflaştırılması gerekli değildir. Daha da özellikle, sodyum klorürün tuzlu sudan suyun buharlaştırılması yoluyla üretildiği geleneksel üretim yöntemlerinde, önce $Mg(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot xH_2O$, $SrCO_3$, ve $CaCO_3$ gibi az çözünür katı atık ürünlerin ham tuzlu sudan kristalize edilerek ayrılması ve akabinde bertaraf edilmesi gereklidir. Bu
- 20 saflaştırma işleminin gerçekleştirilmemesi durumunda, kristalizasyon adımında suyun buharlaştırılmasıyla üretilen sodyum klorür bir formdaki Mg, Ca, ve Sr ile ciddi ölçüde kontamine olacaktır. Bu saflaştırma işlemi, bu buluşa göre proseste gereksizdir. Saflaştırılmamış ham tuzlu suyun sodyum klorür dihidrat üretmek
- 25 amacıyla bir kristalizasyon adımına, ve akabinde bir rekristalizasyon adımına tabi tutulmasının ardından, aynı tuzlu sudan, ancak belirtilen

tuzlu su saflaştırma adımı dahil geleneksel bir buharlaştırma prosesi kullanılarak elde edilecek olan sodyum klorürün tuz saflığına kıyasla benzer veya hatta daha yüksek saflıkta sodyum klorür elde edilir. Ek olarak, K ve Br konsantrasyonu geleneksel tuzlu su pürifikasyonu proseslerinden etkilenmediğinden, bilhassa mevcut buluşa göre proses ile üretilen nihai sodyum klorür ürünündeki K ve Br kontaminasyonu büyük ölçüde azalır. Bu nedenle, yeni prosesin avantajları, üretilen sodyum klorürün daha düşük K ve Br düzeylerine sahip olması ve $Mg(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot xH_2O$, $SrCO_3$, ve $CaCO_3$ çamurlarının boşaltılmasının önlenmesidir.

Mevcut buluşa göre proses ile, ham tuzlu suda bulunan tüm safsızlıklar mağaraya geri verilebilir, ve bakım yatırımı, kimyasalların saflaştırılması maliyetleri veya tuzlu su arıtımı için insan gücü gerekli olmaz. Ayrıca, yeni ötektik dondurma kristalizasyonu prosesi düşük sıcaklıklı bir proses olduğundan, daha az korozyon beklenir ve daha ucuz yapı malzemeleri kullanılabilir.

Aşağıda proses daha ayrıntılı olarak açıklanacaktır. Bir ilk adımda, bir çözme düzeneğinde veya yeraltındaki tuz birikiminde (mağara) sodyum klorür kaynağının suda çözülmesiyle bir tuzlu su hazırlanır.

Bu doküman boyunca kullanılan şekliyle "sodyum klorür kaynağı" teriminin ağırlıkça %50'den yüksek oranda NaCl içeren tüm tuz kaynaklarını gösterdiği belirtilmiştir. Tercihen, bu tür tuz ağırlıkça %75'ten fazla NaCl içerir. Daha tercihen, tuz ağırlıkça %85'ten fazla NaCl içerir, diğer yandan, ağırlıkça %90'dan fazla NaCl içeren tuz en çok tercih edilir. Tuz solar tuz (suyun solar ısı kullanılarak tuzlu sudan buharlaştırılmasıyla elde edilen tuz), kaya tuzu, veya bir yeraltı tuz

birikimi olabilir. Tercihen, tuz kaynağı, çözelti madenciliğiyle kullanılan bir yeraltı tuz birikimidir.

Mevcut prosesteki su için, normalde geleneksel tuz kristalizasyon proseslerinde kullanılan herhangi bir su kaynağı, örneğin yüzeydeki su kaynaklarından elde edilen su, yeraltı suyu, veya içme suyu kullanılabilir.

Mevcut buluşa göre prosesin ilk adımında hazırlanan tuzlu su en az 150 g/l sodyum klorür, tercihen en az 200 g/l, daha tercihen en az 250 g/l, ve daha da tercihen en az 300 g/l sodyum klorür içerir. En çok tercih edilen, genellikle yaklaşık 310 g/l sodyum klorür içeren neredeyse doymuş bir sodyum klorür çözeltisidir. Neredeyse doymuş bir sodyum klorür çözeltisi, bir doymuş sodyum klorür çözeltisinden, proses sırasında ekipman üzerinde istenmeyen kabuk bağlanmasını önlemeye ancak yetecek miktarda suyun ilave edilmesiyle hazırlanabilen bir sodyum klorür çözeltisini belirtmektedir. Genellikle, bir doymuş tuzlu su çözeltisine ağırlıkça %0,5-1,5 oranında su ilave etmek yeterlidir.

Bir ikinci adımda, bu şekilde elde edilen tuzlu su, belirtilen tuzlu suyun dolaylı soğutulması yoluyla bir ötektik dondurma kristalizasyonu adımına tabi tutulur ve bu şekilde, buz, sodyum klorür dihidrat, ve bir ana çözelti oluşur.

Bir "ötektik karışım" veya "ötektik", belirli bileşenlerin belirli oranlarda bulunduğu bir karışım olarak tanımlanmış olup, burada, erime noktası mümkün olduğunca düşüktür ve ek olarak, bu bileşenler bu sıcaklıkta çözeltiden eşzamanlı olarak kristalize olurlar. Bir ötektik

karışımın kristalizasyonunun gerçekleştiği sıcaklık ve bileşim "ötektik nokta" olarak adlandırılır. Bir saf sulu sodyum klorür çözeltisinin ötektik noktası $-21,12^{\circ}\text{C}$ ve ağırlıkça %23,31 sodyum klorürdür (Dale W. Kaufmann, Sodium Chloride, The Production and Properties of Salt and Brine, Hafner Publishing Company, New York, 1968, sayfa 547). Bununla ilgili olarak ayrıca şekil 1'e de başvuru yapılmıştır. Tuzlu suda bulunan safsızlıkların bir ötektik karışımın kristalizasyonunun gerçekleştiği sıcaklığı ve/veya bileşimi (bazen ötektik nokta olarak da adlandırılır) etkileyeceği belirtilmiştir.

10 Bu tarifnamede kullanılan şekliyle "ötektik dondurma kristalizasyonu" terimi, bir tuzlu suyun, ötektik sıcaklığa ulaşılan ve buz ve sodyum klorür dihidrat oluşana kadar bir sıcaklık düşürme adımı tabi tutulması anlamına gelir. Bir doygun olmayan saf NaCl tuzlu sudan başlandığında, üç bileşim bölgesi ayırt edilebilir:

- 15 1. ağırlıkça %0-23,31 sodyum klorür
2. ağırlıkça %23,31-26,29 sodyum klorür
3. $\geq$ ağırlıkça %26,29 sodyum klorür - bir doygun sodyum klorür çözeltisi

Doygun olmayan ağırlıkça %0-23,31 tuzlu suyun soğutulması, 0°C ile $-21,12^{\circ}\text{C}$ arasındaki bir sıcaklıkta buz verir. Saf su buz formunda sistemden uzaklaştırıldıkça, kalan tuzlu su daha derişik hale gelir. Daha fazla soğutmak daha fazla buz ve yine daha derişik tuzlu su verir. Nihayet, $-21,12^{\circ}\text{C}$ 'de ötektik noktaya ulaşılır; buzun yanı sıra sodyum dihidrat oluşur, ve, sonunda, yeterince ısı çekilirse tuzlu suyun tamamı katılaşır.

Doygun olmayan ağırlıkça %23,31-26,29 tuzlu suyun soğutulması 0,10°C ile -21,12°C arasındaki bir sıcaklıkta dihidrat verir. Sistemde saf dihidrat (tuzlu sudan daha fazla (~ağırlıkça %62) NaCl içerir) oluştukça, kalan tuzlu su daha az derişik hale gelir. Daha fazla soğutmak daha fazla dihidrat verir ve, sonuçta, tuzlu su daha da az derişik hale gelir. Nihayet, -21,12°C'de yine ötektik noktaya ulaşılır; sodyum klorür dihidratın yanı sıra buz oluşur, ve, sonunda, yeterince ısı çekilirse tuzlu suyun tamamı katılaşır.

Sodyum klorür konsantrasyonu ağırlıkça %26,29'a eşit veya daha yüksek olan doygun tuzlu suyun soğutulması, sıcaklığa bağılı olarak, 0,10°C'ye ulaşılana kadar önce biraz susuz NaCl (normal tuz) ve biraz daha az derişik tuzlu su verir. Bu sıcaklıkta, henüz kristalize olmuş anhidrat (NaCl) dihidrata dönüşür. Akabinde, yukarıda ağırlıkça %23,31-26,29 sulu sodyum klorür çözeltisinin soğutulması için tarif edilen proses gerçekleşir.

Yukarıdaki sıcaklıkların saf tuzlu su için olduğu belirtilmiştir. Tuzlu suda safsızlıkların bulunması durumunda, bu sıcaklıklar biraz daha farklı olabilir.

Tuzlu suyun mevcut buluşa göre buz, sodyum klorür dihidrat, ve bir ana çözelti elde edilene kadar soğutulması, dolaylı soğutma yoluyla gerçekleştirilir. "Soğutma" terimi, yalnızca ötektik sıcaklığa ulaşılana kadar sıcaklığın düşürülmesini değil, ötektik sıcaklıkta iken ısınmın çekilmesini de ifade etmektedir. "Dolaylı soğutma" terimi, bir soğutucu maddenin (örn. bir veya daha fazla soğutucu akışkan, örneğin amonyak, bütan, karbon dioksit veya Freon, veya bir etilen glikol/su karışımı, bir kalsiyum klorür/su karışımı, bir potasyum

format/su karışımı, Alkil ile Sübstitüe Edilmiş Aromatikler (örn. Dowtherm J, Dow Chemical Company) gibi diğer soğutucu maddeler) tuzlu suyla doğrudan temas içerisinde olmadığı bir soğutma yönteminin kullanıldığı anlamına gelir. Daha spesifik olarak, soğutucu madde bir kapalı devre içerisinde yer almaktadır, ve soğutulacak olan tuzlu su, soğutucu maddeden katı bir duvarla (örn. boru) fiziksel olarak tamamen ayrılmıştır.

Uretilen sodyum klorürün eser miktarlardaki soğutucu madde ile kontaminasyonu bu şekilde tamamen önlendiğinden dolayı soğutma kullanılır. Tuzlu suyun dolaylı soğutması ya bir buharlaşan inen film ile (yani, bir soğutucu akışkan) veya soğutucu madde içeren bir kapalı devre ile (yani, ısı değişiminde faz değişimine uğramayan bir sıvı) sağlanır. Dolaylı soğutma bir soğutucu madde ile sağlanıyorsa, belirtilen soğutucu madde bir soğutucu akışkan kullanılarak soğutulur. Akabinde soğukluğunu katı bir duvar üzerinden tuzlu suya verir, ve belirtilen soğutucu akışkan kullanılarak soğutulmak üzere yeniden çevrime sokulur.

Dolaylı soğutma kullanılırken, buz ve/veya sodyum dihidrat ısı değişimi yüzeylerinde birikme yönünde kuvvetli bir eğilim gösterirler. Ek olarak, tuzlu suda mevcut olabilecek herhangi bir başka bileşen de bu yüzeyler üzerinde kabuk bağlayabilir. Bu nedenle, belirtilen soğutma adımı, tercihen, ısı değişimi yüzeylerinde buz, sodyum klorür dihidrat ve/veya herhangi bir diğer bileşenin kazan taşı oluşturmasını önleyecek araçlarla teçhiz edilmiş bir kapta gerçekleştirilir. Bu amaçla, kazan taşı oluşumunu önlemek için teknikte bilinen herhangi bir geleneksel kap kullanılabilir. Uygun bir örnek, bu yüzeyleri yeterli

ölçüde birikintisiz tutmak amacıyla silici veya kazıyıcı takılı bir kaptır (yani, bir kazıma soğutmalı duvarlı kristalizatör). En tercihen, soğutma adımı kendi kendini temizleyen akışkan yataklı ısı eşanjörü/kristalizatör içerisinde gerçekleştirilir. "Kendi kendini temizleyen akışkan yataklı ısı eşanjörü/kristalizatör" terimi, dikey gövde-boru tipi ısı eşanjörü anlamına gelir. Isı eşanjörünün borularında çelik parçacıklardan (proses akımında) oluşan bir akışkan yatak muhafaza edilir. Bir akışkan yataklı ısı eşanjörünün/kristalizatörün açık avantajlarından biri, bir kazıma soğutmalı duvarlı kristalizatöre kıyasla önemli ölçüde daha az mekanik parçaya sahip olması, ve dolayısıyla, kazıma soğutmalı duvarlı kristalizatöre göre daha ucuz olmasıdır. Bilhassa büyük ölçekli üretim için, bu durum maliyetlerde önemli bir tasarruf anlamına gelmektedir. Ek olarak, bir akışkan yataklı ısı eşanjörü/kristalizatörün çalıştırma güvenilirliği kazıma soğutmalı duvarlı kristalizatörlere kıyasla daha yüksektir. Ayrıca, geleneksel ısı transferi ekipmanına kıyasla bir akışkan yataklı ısı eşanjörü ile rutin olarak elde edilen önemli ölçüde daha yüksek ısı transferi oranları, belirli bir iş sırasında ısı transferi ekipmanının boyutunun önemli ölçüde düşmesine yol açar. Ayrıca, başlatma ve kontrol de görece kolaydır. Belirtilen akışkan yataklı kristalizatöre duvarları birikintisiz tutmak için ek gereçler takılı olabilir.

Soğutma adımı, tercihen en az 0,3 bar, tercihen en az 0,5 bar, ve en tercihen en az 0,7 bar basınçta gerçekleştirilir. Tercihen, basınç en yüksek 7 bar'dır, ve daha tercihen en yüksek 5 bar'dır. En tercihen, proses, sadece bir sirkülasyon pompası tarafından uygulanan statik

basınç ve dinamik basınç ile yükseltilmiş atmosferik basınç altında gerçekleştirilir.

Mevcut buluşun bir uygulamasında, ham tuzlu suyun yaklaşık 0°C'ye bir ilk soğutma adımı geleneksel yolla gerçekleştirilir. Daha da
5 özellikle, yaklaşık 0°C'ye soğutma bir akışkan yataklı ısı eşanjörü/kristalizatör içerisinde gerçekleştirilebilir, ancak, bu adımın gövde-boru tipi ısı eşanjörü veya plakalı ısı eşanjörü gibi bir geleneksel ısı eşanjörü içerisinde gerçekleştirilmesi daha çok tercih edilir.

- 10 Akabinde, soğutulan ham tuzlu su, bulamaç yoğunluğunu ve/veya ana çözeltinin konsantrasyon derecesini kontrol etmek amacıyla, yeniden çevrime sokulan kristal bulamacı (yani, sodyum dihidrat ve/veya buz kristalleri) veya (ii) adımından elde edilen, tipik olarak yaklaşık -21°C'deki berrak ana çözelti ile karıştırılabilir. Opsiyonel olarak
15 sodyum dihidrat ve/veya buz kristalleri içeren soğutulmuş tuzlu su, daha sonra, bir akışkan yataklı ısı eşanjöründe/kristalizatörde ötektik sıcaklığa, tipik olarak yaklaşık -21°C'ye (aşağıya bakınız) daha da soğutulur, bu esnada sodyum klorür dihidrat (eğer başlangıçtaki ham tuzlu su ötektik karışımda bulunandan daha fazla sodyum klorür
20 içeriyorsa) veya buz (eğer başlangıçtaki ham tuzlu su ötektik karışımda bulunandan daha az sodyum klorür içeriyorsa) kristalize edilir. Ardından, ötektik sıcaklıkta, sodyum klorür dihidrat ve buz, eş zamanlı olarak, bütünüyle ısı eşanjörü duvarından aktarılabilen ısı miktarı tarafından belirlenen bir hızda, sabit bir oranda kristalize olur.
- 25 Isı değişimi koşulları, tercihen, sodyum klorür dihidrat ve buz tarafından üretilen bulamaç yoğunluğu akışkan yataklı ısı

eşanjörünün/kristalizatörün doğru çalışmasını önlemeyecek şekilde seçilir.

Bir (iii) adımında, mevcut buluşa göre prosesin (ii) adımında oluşan sodyum klorür dihidrat, ötektik sıcaklıkta (tipik olarak yaklaşık -21°C)
 5 oluşan buzdan ve opsiyonel olarak, ana çözeltiden geleneksel yollarla ayrılır. Tipik olarak, bu şekilde, sodyum klorür dihidrat açısından zengin bir akım oluşur. Bu ayırma adımı, ötektik dondurma kristalizasyonu adımı sırasında ve/veya ötektik dondurma kristalizasyonu adımından sonra gerçekleşir. Sodyum klorür
 10 dihidrattan farklı olarak, buzun tuzlu su içerisinde yüzdüğü belirtilmiştir. Bundan dolayı, buz ve sodyum klorür dihidrat, tercihen, teknikte bilinen, gravite veya santrifüj kuvvetlerine dayanan herhangi bir ayırma yöntemiyle ayrılır. Tipik olarak, bu tür bir ayırma prosesinde dihidrat açısından zengin akım oluşur, ve tercihen, ayrıca
 15 buz açısından zengin bir akım da oluşur. "Dihidrat açısından zengin akım" terimi, belirtilen ayırma adımına tabi tutulmadan önce akımda mevcut olan tüm sodyum dihidratın ağırlıkça %50'sinden daha fazlasını içeren bir akımı belirtmektedir. Buz açısından zengin bir akım, ayırmadan önce akımda mevcut olan tüm buzun ağırlıkça
 20 %50'sinden daha fazlasını içerir.

Oluşan buz, ana çözelti, ve sodyum klorür dihidratın ayrılması, tercihen, opsiyonel olarak, bir veya daha fazla santrifüj veya filtre ile kombine edilmiş bir veya daha fazla siklon, bir veya daha fazla dekanter, veya buzun yukarıya yüzdüğü ve sodyum klorür dihidratın
 25 zemine çöktüğü bir veya daha fazla ayırma kabı kullanılarak gerçekleştirilir.

Mevcut buluşa göre proste oluşun buz saflaştırılabilir. Bu işlem herhangi bir geleneksel yolla gerçekleştirilebilir, ancak tercihen, yıkama sıvısı olarak karşıt yönlü bir akımda su (erimiş buz) kullanılan bir yıkama kolonu ile gerçekleştirilir. Akabinde buz eritilebilir.

- 5 Tercihen, bir kısmı yıkama kolonunda yıkama sıvısı olarak yeniden çevrime sokulur. Erime adım ile üretilen soğukluk taze ham tuzlu su ve/veya soğutucu akışkanların ön soğutması için kullanılabilir.

- Buzun ana çözeltiden ayrılmaması, ilave bir enerji tasarrufu seçeneğidir. Buzun sıfırın altındaki sıcaklıklarda ana çözelti içerisinde eritilmesi ile, oluşun soğukluk taze ham tuzlu suyu soğutmak ve/veya soğutucu akışkanları sıfırın altındaki sıcaklıklara/sıcaklıklarda yoğunlaştırmak için kullanılabilir.
- 10

- Otektik dondurma kristalizasyonu adımı (ii)'den elde edilen, buz, sodyum klorür dihidrat, ve ana çözelti içeren karışımın ayrılmasıyla elde edilen sodyum klorür dihidrat açısından zengin akım, rekristalizasyon adımı (iv)'e tabi tutulmadan önce saflaştırılabilir. Herhangi bir geleneksel yolla saflaştırılabilir, ancak tercihen, rekristalizasyon adımından elde edilen ana çözeltinin, karşıt yönlü bir akımda yıkama sıvısı olarak kullanıldığı bir yıkama kolonu ile saflaştırılır.
- 15
- 20

- Bir sonraki adımda, opsiyonel olarak, saflaştırılmış sodyum klorür dihidrat, sodyum klorür ve ana çözelti oluşturmak için bir rekristalizatöre beslenir (mevcut proses adım (iv)). Tercihen, rekristalizasyon koşulları, elenmemiş vakum tuzu için standart parçacık boyutu dağılımı elde edilecek şekilde seçilir (yani, kristaller, yaklaşık 100 µm'lik bir elek tarafından tutulacakları ancak 1000 µm'lik
- 25

bir eleği geçecekleri şekilde bir parçacık boyutu dağılımına sahiptirler). Sodyum klorür dihidratın sodyum klorüre dönüşümüne göre sınırlı ajitasyon ve küçük sıcaklık farklılıkları (0,1°C) istenen parçacık boyutu dağılımını sağlayacaktır. Rekristalizasyon, tercihen, rekristalizasyon bölümünün çıkışında rekristalizasyonun tamamen bitmiş olmasını sağlamak üzere piston akımda yürütülür. Piston akımı seri bağlı bir dizi rekristalizatör tarafından da taklit edilebilir, örn. sürekli karıştırılmalı süspansiyon, karma ürün ayırma (CMSMPR) rekristalizatörleri. Bir yıkama kolonu ile bir kristalizatörün tek bir yıkama/rekristalizasyon adımıyla kombine edilmesi daha çok tercih edilir. Rekristalizasyondan elde edilen tuz ana çözeltiden herhangi bir geleneksel yolla, tercihen hidrosiklonlar ve santrifüjlerle ayrılır, ve opsiyonel olarak, daha ileri işleme sokulur. Belirtildiği üzere, ana çözelti daha sonra yıkama kolonunda yıkama sıvısı olarak kısmen yeniden çevrime sokulabilir.

Tuzlu suyun, bir sodyum klorür kaynağının bir yeraltı tuz birikiminde (mağara) su içerisinde çözünmesi yoluyla hazırlandığı tercih edilen uygulamada, soğutma adımıyla elde edilen ana çözelti ve/veya sodyum klorür dihidratın rekristalizasyon adımıyla elde edilen ana çözelti en azından kısmen ilk adımda, yani, bir tuz kaynağının suda çözülmesiyle ham tuzlu suyun hazırlandığı adımda yeniden çevrime sokulur. Tercihen, soğutma adımıyla elde edilen ana çözeltinin en az %50'si, daha tercihen, bu ana çözeltinin en az %75'i ilk adımda yeniden çevrime sokulur, veya sodyum klorür dihidratın rekristalizasyon adımıyla elde edilen ana çözeltinin en az %50'si, daha tercihen, bu ana çözeltinin en az %75'i ilk adımda yeniden çevrime sokulur. Hatta daha da tercihen, hem soğutma adımıyla elde

edilen ana çözeltinin hem de sodyum klorür dihidratın rekristalizasyon adımıyla elde edilen ana çözeltinin en az %50'si, daha tercihen, en az %75'i ilk adımda yeniden çevrime sokulur. Hem soğutma adımıyla elde edilen ana çözeltinin hem de rekristalizasyon adımıyla elde edilen ana çözeltinin yeraltı tuz birikiminde toplam yeniden çevrimi safsızlıkların tümünü çevreye deşarj edilmeden kaynaklarına geri götürür. Tabii ki, bunun sonucunda, ham tuzlu suyun kalitesi bu tür yeniden çevrimin olmadığı duruma göre önemli ölçüde daha kötü olacaktır. Ancak, şaşırtıcı bir şekilde, sodyum klorür dihidratın kristalizasyonu ilave ve yeterli bir saflaştırma adımı işlevi gördüğünden, belirtilen ham tuzlu suyun kalitesinin yüksek kaliteli tuz üretmek için yeterli kaldığı bulunmuştur. Bu durum, kalite nedeniyle, ham tuzlu su içerisindeki safsızlık konsantrasyonlarını mümkün olan en düşük konsantrasyonda tutmak amacıyla ana çözeltilerin ham tuzlu su üretim mağaralarına yeniden çevriminden mümkün olduğunca kaçınıldığı mevcut buharlaştırma proseslerine tezat oluşturmaktadır.

Doğal bir kaynaktan hazırlanan ham sulu sodyum klorür çözeltilerindeki kirlilikler nerederse her zaman sülfat iyonlarıdır. Sülfat iyonlarının varlığı ötektik dondurma kristalizasyonu adımı üzerinde veya rekristalizasyon üzerinde olumsuz bir etki doğurabilir. Bu nedenle, bir sodyum klorür kaynağının suda çözülmesiyle hazırlanan tuzlu suda sülfat iyonlarının ağırlıkça %0,08'den daha fazla olması durumunda, çok yüksek sülfat konsantrasyonuna sahip sodyum klorürün üretilmesini önlemek için önlemler alınır. Daha da özellikle, sülfat iyonları içeren bir tuzlu su soğutulurken, sonunda, bundan böyle Glauber tuzu olarak da adlandırılacak olan katı $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ oluşur. Glauber tuzunun çözünürlüğü, azalan sıcaklıkla birlikte hızla düşer.

Sonuç olarak, ötektikte, Glauber tuzu, tıpkı sodyum klorür dihidrat gibi çözeltiden kristalize olarak uzaklaşır. Bu nedenle, NaCl konsantrasyonunun en az 150 g/l olduğu, bir sodyum klorür kaynağının suda çözülmesiyle hazırlanan tuzlu suda sülfat iyonlarının

5 ağırlıkça %0,08'den daha fazla olması durumunda, belirtilen tuzlu su, tercihen, ötektik dondurma kristalizasyonu adımıyla önce 0 ile -15°C arasındaki bir sıcaklığa soğutulur. Bu soğutma adımı Glauber tuzu, biraz buz veya biraz sodyum klorür dihidrat, ve bir ana çözelti oluşumuna yol açacaktır. Bu işlemlerle çöken Glauber tuzu ve diğer

10 katılar, tercihen, tuzlu sudan filtrasyon gibi bir geleneksel bir katı/sıvı ayırma adımıyla, veya, daha tercihen, bir hidrosiklon kullanılarak ayrılırlar. Akabinde, elde edilen tuzlu suyu, belirtilen tuzlu suyu dolaylı soğutulması yoluyla bir ötektik dondurma kristalizasyonu adımıyla tabi tutulur, ve bu şekilde buz, sodyum klorür dihidrat, ve bir

15 ana çözeltinin oluşmasının sağlanır, ve sodyum klorür dihidrat yukarıda tarif edilen şekilde sodyum klorür ve bir ana çözelti oluşturmak üzere bir rekristalizatöre beslenir. Bu ilave proses adımı, (i) adımıyla hazırlanan tuzlu sudaki sülfat iyonlarının ağırlıkça %0,82'den fazla olması durumunda daha da tercih edilir, ve mevcut

20 prosesin (i) adımıyla hazırlanan tuzlu sudaki sülfat iyonlarının ağırlıkça %1,2'den fazla olması durumunda en çok tercih edilir.

Mevcut buluşa göre proses aşağıdaki örnekler ile daha ayrıntılı şekilde açıklanmaktadır.

Örnek 1

25 Bir karıştırmalı ceketli cam kap içerisinde, ağırlıkça %25'lik bir NaCl çözeltisinden (yani, litrede 300 g NaCl içeren, ve farmasötik saflıkta

demineralize su içerisinde ortam sıcaklığında çözümlere hazırlanan bir NaCl çözeltisi) yaklaşık 1800 g -20°C 'ye soğutuldu. Çözelti bir soğutucu (Syltherm 800, yani, dimetil polisiloksan) ile cam kabın ceketini boyunca dolaylı olarak soğutuldu. Soğutma sırasında sodyum klorür dihidrat kristalize oldu. Bu şekilde oluşan kristal bulamacı, biraz daha soğutularak bir saf sulu sodyum klorür çözeltisinin ötektik sıcaklığının ($-21,3^{\circ}\text{C}$) biraz altında yer alan $-21,8^{\circ}\text{C}$ 'ye getirildi. Akabinde, buz kristalize olmaya başladı ve sıcaklık hızla ötektik sıcaklığa yükseldi. Bu sabit sıcaklıkta, ısı ekstrakte edildi ve hem buz hem de sodyum klorür dihidrat oluştu.

15 dakikanın ardından, karıştırma elemanı kapatıldı. Ötektik noktada bir ayırma adımı gerçekleştirildi. Yerçekimi dolayısıyla proses bulamacı üç faza ayrıldı: kabın zemininde sodyum klorür dihidrat ve doygun tuzlu suda yüzen buz.

15 Aynı deneyde, karıştırma elemanının kapatılmasından önce, proses bulamacından homojen bir numune, aşağıda tarif edilen şekilde yukarıda belirtilen üç faza ayrıldı. Numune bir laboratuvar santrifüjü (tip: Hermle Z300) (filtrat deşarjı olmayan tüpler) kullanılarak, yaklaşık 10 saniye süreyle 2700 rpm'de santrifüj işlemine tabi tutuldu. Bu operasyon sodyum dihidrat ve buz kristallerinin hızlı ve net şekilde ayrılmasıyla sonuçlandı.

Örnek 2

Ham tuzlu sudan yeni sodyum klorür üretim prosesiyle üretilen sodyum klorürün saflığını hesaplamak üzere, sodyum klorür dihidrat oluşumu için (adım ii) ve sodyum klorür oluşumu için (adım iv) ham

tuzlu suda (kaynağı: Hengelo, Hollanda) bulunan safsızlıkların dağılım oranları tayin edildi. Ham tuzlu suda bulunan kalsiyum, magnezyum, stronsiyum, ve bromür miktarları Tablo 1'de gösterilmektedir.

- 5 Sodyum klorür dihidrat oluşumu (adım ii) için safsızlıkların dağılım oranları aşağıdaki prosedüre göre tayin edildi. Ham tuzlu su dolu bir kavanoz bir dondurucuda -21°C sıcaklığa soğutuldu. Oluşan sodyum klorür dihidrat kristalleri, -21°C sıcaklıkta filtrasyon ile ana çözeltiden ayrıldı. Akabinde, sodyum klorür dihidrat kristalleri 0°C 'de
- 10 demineralize su ile bol bol yıkandı. Yıkama suyu ana çözeltiden ayrı olarak toplandı. Son olarak, sodyum klorür dihidrat kristallerinin bir kısmı demineralize su içerisinde çözüldü. Kütle dengesini kontrol etmek ve dağılım oranlarını hesaplamak amacıyla, ilgili fazların kütlesi ve bileşimi doğru olarak tayin edildi.
- 15 Ca, Mg, Sr, ve Br dağılım oranları bu prosedüre göre tayin edildi (birim: bileşen (mg) x sodyum klorür dihidrat kristali kg'ı başına / bileşen (mg) x ana çözelti kg'ı başına). Ca, Mg ve Sr İndüktif Eşlenik Plazma (ICP) ile tayin edilirken, Br İyon Kromatografisi ile (IC) tayin edildi.

Tablo 1

Bileşen	Ham Tuzlu Su (mg/kg)	Ana Çözelti (mg/kg)	Kristal (mg/kg)	Dağılım oranı (-)
Ca	1.254	1.330	41,7	0,031
Mg	39,4	42,0	1,40	0,033
Sr	16,3	17,1	0,56	0,033
Br	16,0	15,6	5,35	0,343

Sodyum klorür oluşumu (adım iv) için safsızlıkların dağılım oranları aşağıdaki prosedüre göre tayin edildi. Su, ham tuzlu sudan, 1,3 büyüklüğündeki bir konsantrasyon faktörüne ulaşılana kadar 30°C'de ve düşük basınç altında buharlaştırıldı. Oluşan sodyum klorür kristalleri ortam sıcaklığında filtrasyon yoluyla ana çözeltiden ayrıldı. Sodyum klorür kristalleri, kristallerin çözünmesini önlemek amacıyla doygun, ultra saf bir sodyum klorür çözeltisi ile (yani, demineralize su içerisinde çözülmüş farmasötik saflıkta sodyum klorür) bol bol yıkandı. Bu çözelti ana çözeltiden ayrı olarak toplandı. Kütle dengisini kontrol etmek ve dağılım oranlarını hesaplamak amacıyla, ilgili fazların kütlesi ve bileşimi doğru olarak tayin edildi.

Bu prosedüre göre ICP ile aşağıdaki dağılım oranları tayin edildi (birim: bileşen (mg) x sodyum klorür kristali kg'ı başına / bileşen (mg) x ana çözelti kg'ı başına).

15

Tablo 2

Bileşen	Ham Tuzlu Su (mg/kg)	Ana Çözelti (mg/kg)	Kristal (mg/kg)	Dağılım oranı (-)
Ca	1.149	1.555	18,0	0,0116
Mg	61,2	80,2	0,60	0,0075
Sr	16,3	21,3	0,25	0,0117

Bu dağılım oranları, ham tuzlu suyun saflaştırma işleminin gereksiz olduğunu göstermektedir. Saflaştırılmamış ham tuzlu suyun sodyum klorür dihidrat üretmek için bir kristalizasyon adımına, ve ardından bir rekristalizasyon adımına tabi tutulmasının ardından, yüksek saflıkta sodyum klorür elde edilir.

20

TARİFNAME İÇERİSİNDE ATIF YAPILAN REFERANSLAR

Başvuru sahibi tarafından atıf yapılan referanslara ilişkin bu liste, yalnızca okuyucunun yardımı içindir ve Avrupa Patent Belgesinin bir kısmını oluşturmaz. Her ne kadar referansların derlenmesine büyük önem verilmiş olsa da, hatalar veya eksiklikler engellenememektedir ve EPO bu bağlamda hiçbir sorumluluk kabul etmemektedir.

Tarifname içerisinde atıfta bulunulan patent dökümanları:

- US 3779030 A [0009]

Tarifnamede belirtilen patentleştirilmemiş literatür:

- | | |
|--|--|
| • AVRAM et al. Technologies for eutectic freeze crystallization. Rev. Chim., 2004, vol. 55 (10), 769-772 [0007] | • STEPAKOFF et al. Desalination, 1974, vol. 14, 25-38 [0011] |
| • HABIB ; FARID. Heat transfer and operating conditions for freeze concentration in a liquid-solid fluidized bed heat exchanger. Chemical Engineering and Processing, 2006, vol. 45, 698-710 [0008] | • DALE W. KAUFMANN. Sodium Chloride, The Production and Properties of Salt and Brine. Hafner Publishing Company, 1968, 547 [0021] |

ŞEKİLLERDEKİ YAZILARIN ANLAMLARI

ŞEKİL 1

A = Sodyum klorür-su sistemi (ölçeksiz)

5 B = Doygun Olmayan Tuzlu Su

C = Tuz ve Doygun Tuzlu Su

D = Sıcaklık (°C)

E = Dihidrat için çözünürlük eğrisi

F = Buz için donma noktası eğrisi

10 G = Dihidrat ve Doygun Tuzlu Su

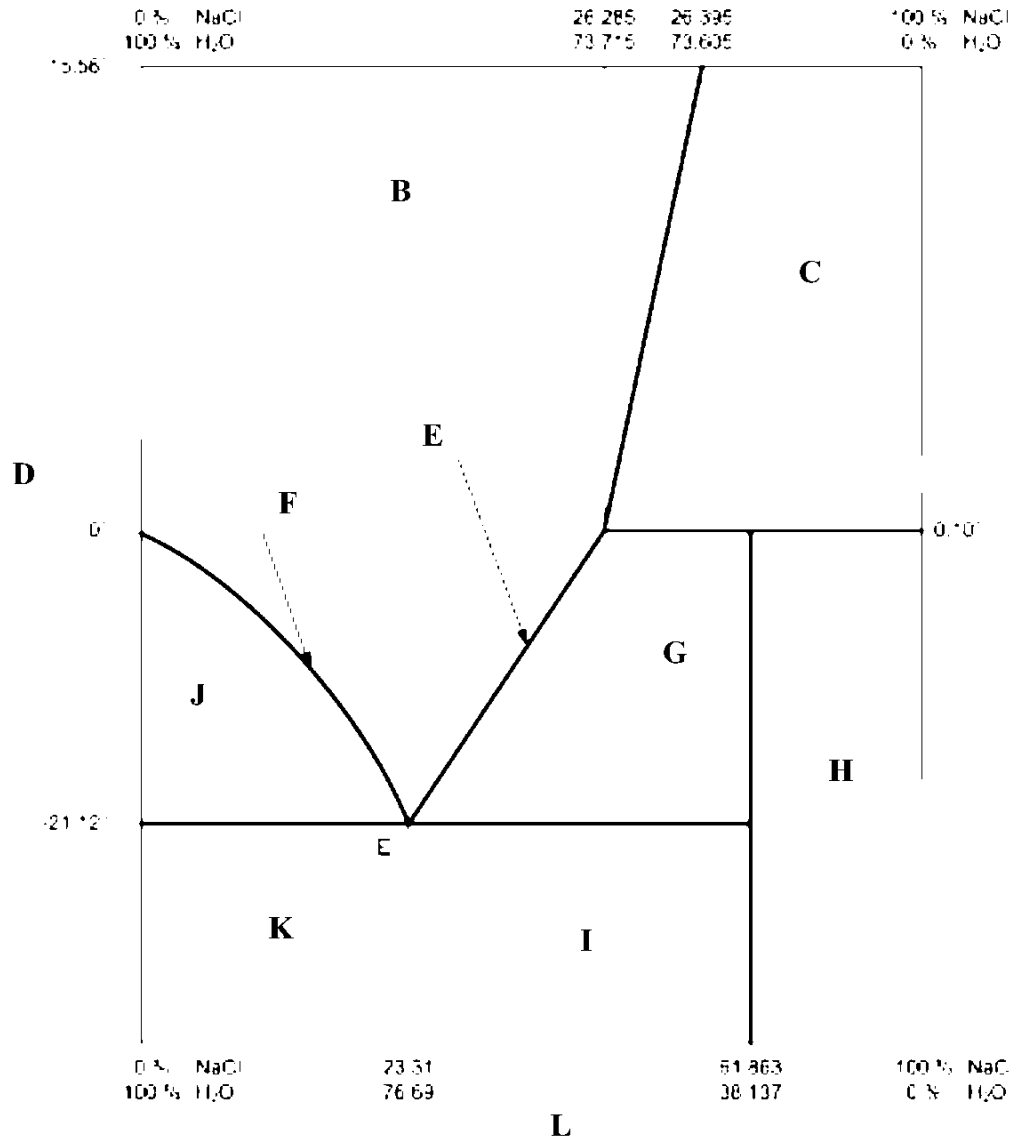
H = Tuz ve Dihidrat

I = Dihidrat ve Ötektik

J = Buz ve Tuzlu Su

K = Buz ve Ötektik

15 L = Bileşim



ŞEKİL 1 A