

AMONYAK SENTEZİ TEKNOLOJİSİNDE GELİŞMELER

Ersin YILMAZ
Kimya Yük. Müh.
Azot Sanayii Gn. Md.

Giriş :

Yurdumuzda gübre sanayii hızlı bir gelişim göstermiş olmasına rağmen, bugün suni gübreye olan talebi karşılamaktan uzaktır. Üçüncü Plân döneminde gübre sanayine 4.670.000.000 TL. sı yatırım yapılması öngörülmektedir. Azotlu gübre üretiminin ara ham maddesi olan amonyak üretiminde önümüzdeki yıllarda hızlı bir gelişim olacaktır. Bugün yurdumuzda amonyak üretimi Azot Sanayinin Kütahya Fabrikalarında, 119 ton/gün ve 340 ton/gün kapasiteli iki tesiste yapılmaktadır. Yarımca'da İgsaş amonyak-üre tesislerinde, 1000 ton/gün kapasiteli bir amonyak tesisi kurulacaktır. Azot Sanayii tarafından Gemlik'te 950 ton/gün ve Mersin'de 800 ton/gün kapasiteli iki tesisin kurulması plânlanmaktadır. Ayrıca 1000 ton/gün kapasiteye yakın kapasitede diğer bir amonyak tesisinin kurulması gerekecektir. Önümüzdeki yıllarda amonyak tesislerinin kimya sanayimiz içinde önemli yeri olacaktır.

Bu yazı, bugüne kadar amonyak sentezi teknolojisindeki gelişmeleri ve yeni kurulacak amonyak tesislerinde hangi yeniliklerin olabileceğini göstermek amacı ile derlenmiştir.

Amonyak Teknolojisinin Gelişimi :

Amonyak sentezinin tarihi, bu yüzyılın başında Haber ve Bosch'un ilk defa ekonomik olarak hidrojen üretimini, hidrojen ve azottan da direkt olarak NH_3 üretimini gerçekleştirmeleriyle başlamıştır. Geçen on yıl içinde, zaman zaman daha önceki gelişmeleri gölgeleyecek derecede yeni gelişmeler olmuştur. Amonyak teknolojisi geçmişte çok değişik proseslere, özellikle ham maddelere ve sentez gazının temizlenmesine, dayandırılmıştır. Değişik proseslerin tek ortak noktası, amonyakın yüksek basınçta katalitik olarak senteziydi. Amonyak sentezleri 100-250 atm. arasında düşük basınçlı sentez, 250-400 atm.

arasında orta basınçlı sentez ve ancak 1000 atm. de yüksek basınçlı sentez olarak isimlendiriliyordu.

Birçok faktörler sentez basıncı seçimini etkiliyordu. Bunlar arasında katalizör, sentez gazının saflığı, reaksiyona girmemiş gazların -örnek olarak amonyakın- sentez devresinde ayrılması belirtilebilir. Amonyak sentezinde değişik basınçlara rağmen amonyak sentez devresinde büyük farklar yoktur. Modern amonyak sentezi prensipleri, gelişmenin başlangıcındaki prensiplere dayanmaktadır.

Son yıllardaki dikkate değer gelişmeler, amonyak sentez devresinden uzaklaşarak hidrojen üretiminde meydana gelmiştir. Tesis büyüklüğü, makina ve teçhizat seçimi, ısıdan faydalanma ve işletme masraflarında önemli değişimler olmuştur. Günümüze kadar sentez gazı üretimi ve temizlenmesi konusunda olan gelişmeleri gözden geçirelim.

İlk Yıllar :

Hidrojen ilk yıllarda kok kömürün su gazı jeneratöründe su buharı ile gazlaştırılmasından elde ediliyordu. Azot gazı prosese hava şeklinde veriliyordu ve sentez için gerekli hidrojen/azot oranını tutturulması önemli bir sorundu. Bilindiği gibi sıcak bir kok tabakası içinden buhar geçiriliyor, hidrojen ve karbon monoksitten meydana gelen bir gaz elde ediliyordu. Kok endoterm bir reaksiyon vasıtasıyla yeterli derecede soğur soğumaz buhar akımı kesilir ve yanma süresince kok tabakasını yeni süzgeci devresi için gerekli sıcaklığa yükselten hava verilir. Elde edilen süzgecinin temizlenmesi, CO konversiyonu, CO_2 giderme için su ile yıkama ve kalan CO 'in bazik bakır tuzu çözeltisi ile tutularak tamamen uzaklaştırılması işlemlerinden meydana geliyordu. Bu sentez gazı üretim ve temizleme metodu Amerika ve Avrupa'da çeşitli tesislerde ikinci dünya savaşının sonuna kadar kullanılmıştır.

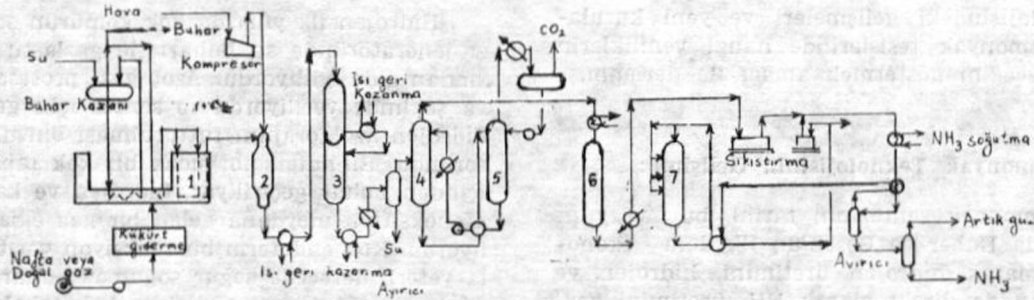
Amonyak sentezi için diğer bir hidrojen kaynağı Avrupa ve Asya'da kok fırını gazları olmuştur. 1922 den 1935 yılına kadar koklaştırma tesislerinin yanında, amonyak tesisleri ile bağlantılı olarak, çok sayıda sıvılaştırma tesisi ortaya çıktı. Kok fırını gazları içinde yaklaşık olarak % 57 oranında olan hidrojen, sıvılaştırma tesislerinde metan, karbondioksit, etilen gibi diğer gazlardan ayrılmaktaydı. Safsızlıklarından dolayı, sıvılaştırma kademesinden önce, kok fırını gazı içindeki katan, benzen ve kükürt tutuluyordu. Bileşiminde % 92 hidrojen ve % 8 azot bulunan gaz, hava ayırma tesisinden alınan azot ile, amonyak sentezi için gerekli 3:1 oranını sağlayacak şekilde karıştırılıyordu.

Kok fırını gazlarından ilk yıllarda diğer bir şekilde de faydalanılmıştır. Mısır'da çalışan bir tesiste kok fırını gazları temizlendikten sonra oksijenle zenginleştirilmiş hava ile ototermik bir prosesle parçalanır. Bu parçalama sırasında hava ve kok fırını gazı sentez için gerekli N_2 : H_2 oranını 3 : 1 olarak sağlayacak şekilde ayarlanmaktadır.

Hidrojen elde etmek için diğer bir metod suyun elektrolizine dayanmaktadır. Bu metod, elektrik enerjisinin ucuza elde edildiği Norveç, İtalya, Japonya gibi ülkelerde kullanılmaktadır.

1930 - 1940 :

1930 larda hidrokarbonların katalitik veya katalitik olmayan yoldan parçalanması (reforming) ile hidrojen üretiminde gelişme



Şekil : 1 Tek hatlı büyük bir amonyak tesisinin akım şeması 1. İlk parçalama, 2. İkinci parçalama, 3. CO konversiyonu, 4. CO_2 absorpsiyonu, 5. CO_2 ayırıcı, 6. Metanatör, 7. Amonyak konverteri

1940 - 1952 :

Tablo I'in birinci bölümü (1940-1952) katalitik parçalanmanın yaklaşık olarak 1 atü'de olduğunu belirtmektedir. Basınç fazlası (atmosfer basıncının üstünde olan kısım) gaz

başladı. Bu gelişme geçen yüzyılın sonlarında Mond ve Langer'in çalışmalarına ve Almanya'da IG Farben firmasının bu gelişmeye yaptığı önemli katkılara dayanır. Katalitik parçalama prosesi önemli ölçüde IG Farben firmasının nikel katalizörlerine dayanmaktadır. Buhar ve hidrokarbonlardan meydana gelen karışım, 730 - 1000°C sıcaklık aralığında ilk parçalayıcıda (Primer reformer) parçalanır. Bu kademedeki katalizörler borular içinde bulunur ve dışardan ısıtılırlar. Azot ikinci parçalayıcıda (secondar reformer) hava şeklinde veya oksijenle zenginleştirilmiş hava şeklinde verilir. Böylece parçalanmamış hidrokarbonlar parçalanır. Katalitik proses doğal gazdan benzine kadar olan bütün hidrokarbonların parçalanması için uygundur.

Hidrokarbonların katalitik olmayan parçalanması, 1100-1500°C aralığında olur. Hidrokarbonlar değişik basınçlarda oksijen ile gazlaştırılır. Temizlenmiş gaz azot ile karıştırılarak sentez devresine verilir.

1940 dan Günümüze Kadar :

1940 yılından sonra amonyak teknolojisindeki gelişmeler işletme ve yatırım masraflarında önemli miktarda azalma ile karakterize edilirler. Tablo : I'de yedi madde olarak bu esaslar belirtilmiştir. Bu gelişme başlıca Kellogg firması tarafından yapılmıştır. 1940 yılından sonra bu firma tarafından 85 tesis kurulmuştur. Bunlardan son 7 yılda kurulan yaklaşık 55 adedi 600-1700 short ton/gün kapasiteli ve tek hatlıdır.*

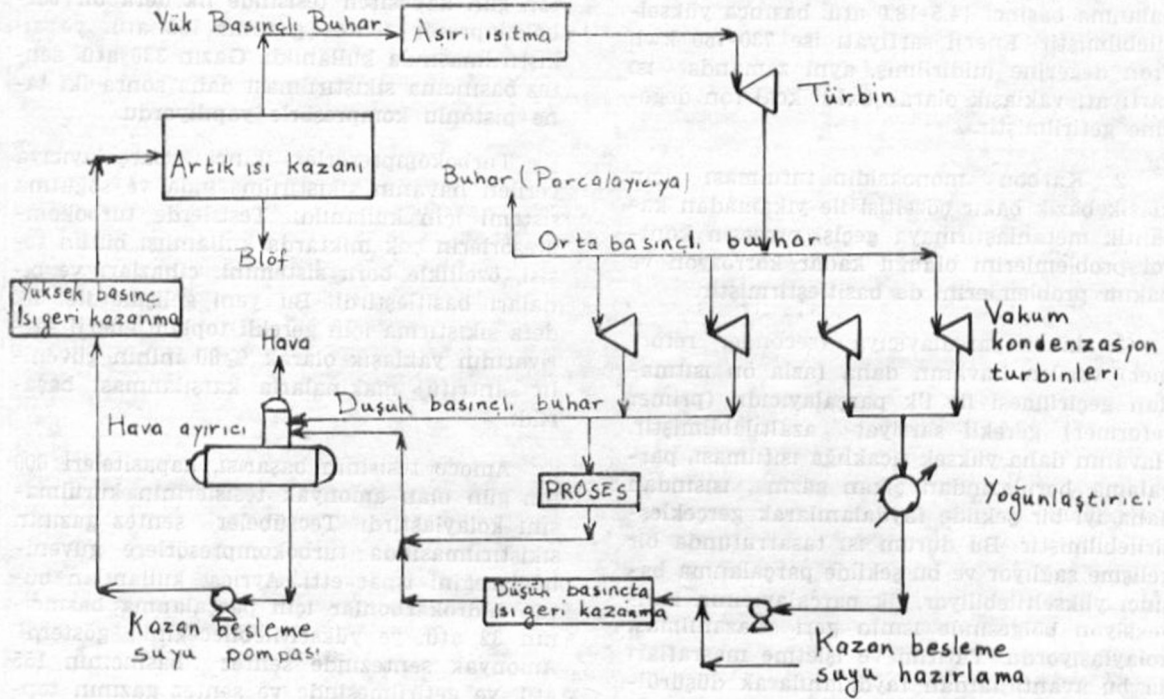
elde etme sistemindeki basınç düşmesini karşılamaya yetmektedir. Parçalayıcılardan (reformer) çıkan gaz atmosfer basıncında bir gazometrede toplanmaktadır. CO_2 , su veya %20 lik metanolamin ile yıkamak suretiyle giderilir. Kalan CO in tutulması, yüksek basınçta

soğuk bazik bakır tuzu çözeltisi ile olmaktadır. Sentez gazı beş kademedede 330 atü'ye sıkıştırılır.

1953 :

Parçalanma (reforming) basıncı 1 atü'den 4,2 atü'ye yükseltilerek amonyak teknolojisinde yeni bir ilerleme gerçekleştirilmiştir. Bu basınç yükseltilmesiyle sıkıştırma için ge-

rekli güç sarfiyatı 1150 kwh/short ton'dan 900 kwh/short ton'a indirilmiştir. Basınç yükseltilmesinin diğer avantajları tesisin yatırım masraflarında, bakım masraflarında azalma ve gaz depolarının küçülmesi sonucu yerden tasarruf şeklinde olmuştur. Daha iyi nikel katalizörlerin geliştirilmesi, parçalanma boruları için malzemenin, makina ve teçhizat için fabrikasyon metodlarının modern gelişmeye uyması, endüstri için genel bir teşvik olmuştur.



Şekil 2 : Bir amonyak tesisinin tipik buhar sistemi

1955 - 1960 :

Tablo-1'in üçüncü bölümünde gösterildiği gibi 1955-1960 devresi amonyak teknolojisinde diğer önemli birkaç gelişmeyi içine almaktadır. Hidrokarbonların parçalanmasında basınç 8,8 atü'ye çıkarılmıştır. Buna bağlı olarak güç sarfiyatında bir düşme sağlanmıştır. Yüksek basınçta geçiş şeklinde olan bu gelişme, doğal gazın herhangi bir sıkıştırma işleminden geçmeden 35-45 atü'de tesise verilebilmesinden dolayı olmuştur. Parçalanma katalizörlerinde gelişme nedeni ile, doğal gazın yanısıra rafineri gazları ve nafta ham madde olarak amonyak teknolojisine girmiştir. Bu gelişmede alkali bir nikel katalizör geliştirmiş olan ICI önemli derecede etkili olmuştur. Bu katalizör yardımı ile elementel karbon ayrılmadan, düşük ve yüksek kaynama noktalı

naftanın düşük bir subuharı/C oranında parçalanması gerçekleştirilmiştir. Katalizöre bütün kullanma süresi içinde yüksek bir aktivite sağlanmıştır. İlk defa bu devrede turbo-kompressörler, CO₂ giderme kademesinden önce, ham sentez gazının sıkıştırılmasında kullanılmıştır. Bu ilerleme ile 300 ton/gün kapasiteye erişilmiştir. Tesis aynı zamanda dünyanın en büyük tek hatlı tesisiydi ve 330 atü. basınçta çalışan amonyak konverteri gerçekleştirilmiştir.

Bu devrede diğer gelişmeler ısı bilançosunun düzeltilmesi ve yüksek parçalanma basıncında su buharının yoğunlaştırılması sağlanmıştır. CO₂ gidermede sıcak potasyum karbonat çözeltisinin kullanılması, enerji sarfiyatını alışılmış MEA yıkamasına göre yaklaşık %50 azaltmıştır.

1960 - 1962 :

Tablo-1'in dördüncü bölümünde 1960-1962 yılları arasında tesirli olan diğer gelişmeler tarif edilmiştir.

1. Malzemelerdeki gelişme daha yüksek bir parçalanma basıncının kullanılmasına imkân vermiştir. Alaşımli çelik üreticileri önce kullanılanlara göre daha yüksek sağlamlık gösteren, % 25 krom ve % 20 nikelli santrifüj dökümle dökülmüş boruları yaptılar.

Geliştirilmiş malzemeye dayanılarak parçalanma basıncı 14,5-18,0 atü. basınca yükseltilebilmiştir. Enerji sarfiyatı ise 730-750 kwh/ton değerine indirilmiş, aynı zamanda ısı sarfiyatı yaklaşık olarak 8×10^6 kcal/ton değerine getirilmiştir.

2. Karbon monoksidin tutulması için klasik bazik bakır çözeltili ile yıkamadan katalitik metanlaştırmaya geçiş, prosesin kontrol problemlerini olduğu kadar korrozyon ve bakım problemlerini de basitleştirmiştir.

3. İkinci parçalayıcıya (seconder reformer) verilen havanın daha fazla ön ısıtmadan geçirilmesi ile ilk parçalayıcıda (primer reformer) gerekli sarfiyat azaltılabilmektedir. Havanın daha yüksek sıcaklığa ısıtılması, parçalanma borularından çıkan gazın ısısından daha iyi bir şekilde faydalanılarak gerçekleştirilebilmiştir. Bu durum ısı tasarrufunda bir gelişme sağlıyor ve bu şekilde parçalanma basıncı yükseltilebiliyor, ilk parçalayıcının konveksiyon bölgesinde ısının geri kazanılması kolaylaşıyordu. Yatırım ve işletme masrafları da bu avantajlardan faydalanılarak düşürülmüştür.

4. Amonyak konversiyonundan çıkan reaksiyon ısı, yüksek sıcaklıkta buhar üretiminde veya kazan besleme suyunun ısıtılmasında pratikçe kayıp verilmeden kullanılabilir. Bu gelişme sentez devresinde ısı değiştiricilerinin basitçe düzeltilmesi ile gerçekleştirilebilmiştir.

5. Bütün sentez gazı üretimi ve temizlenmesi hiçbir ara sıkıştırma işlemi olmadan gerçekleştirildi. Özellikle işletme döneminde bu yolla büyük bir işletme güvenliği sağlandı.

1963 :

1963 yılında Tablo-1'in beşinci bölümünde gösterildiği gibi diğer iki gelişme gerçekleştirildi. Önce parçalanma basıncı 21,0-28,3 atü. aralığına çıkarıldı. Bu şekilde enerji sarfiyatı 715 kwh/ton NH_3 değerine düşürüldü.

Diğer taraftan, CO konversiyonunu düşük sıcaklıkta sağlayan ve konversiyondan sonra kalan CO miktarını minimuma indiren bir konversiyon katalizörü teknik alana girdi. Sonuç olarak metanlaştırma tesisinde metan miktarı azalıyor ve bununla sentez devresi içinde atılan inert gazlar azaltılıyordu.

1964 Yılından Sonra :

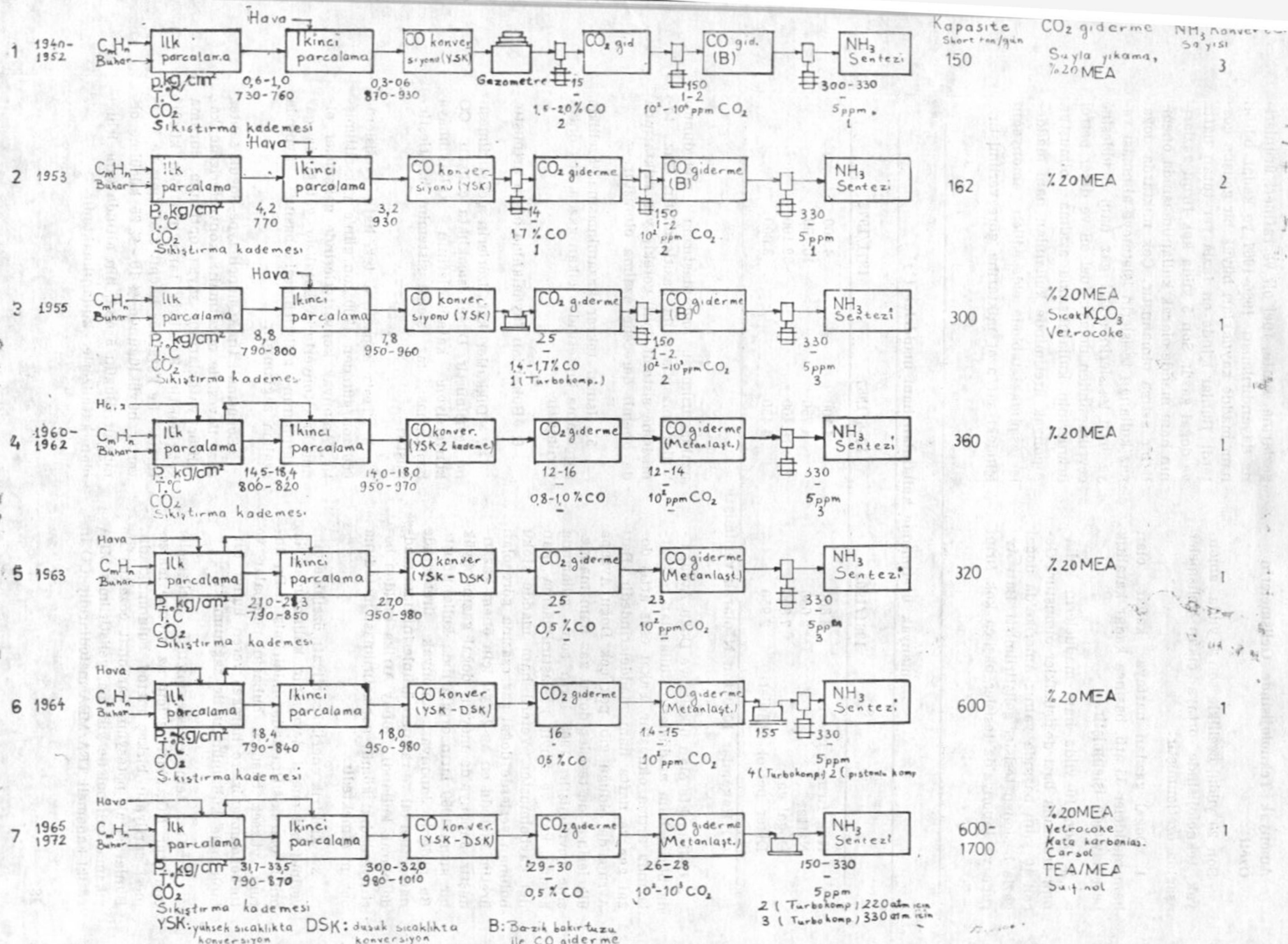
Tablo-1'in altıncı bölümünde gösterildiği gibi 1964 yılında tekrar yeni bir gelişme oldu. Amerika'da Amerikan Oil Company'nin 600 ton/gün kapasiteli tesisinde ilk defa bir turbokompresör sentez gazının 155 atü. ye sıkıştırılmasında kullanıldı. Gazın 330 atü. sentez basıncına sıkıştırılması daha sonra iki tane pistonlu kompresörle yapıyordu.

Turbokompresörler ikinci parçalayıcıya verilen havanın sıkıştırılmasında ve soğutma sistemi için kullanıldı. Tesislerde turbokompresörlerin çok miktarda kullanılması bütün tesisi, özellikle boru sistemini, cihazları ve binaları basitleştirdi. Bu yeni gelişme ile, ilk defa sıkıştırma için gerekli toplam enerji sarfiyatının yaklaşık olarak % 80 ininin güvenilir santrifüj makinelerle karşılanması başarıldı.

Amoco tesisinin başarısı, kapasiteleri 600 ton/gün olan amonyak tesislerinin kurulmasını kolaylaştırdı. Tecrübeler sentez gazının sıkıştırılmasında turbokompresörlere güvenilebileceğini ispat etti. Ayrıca, kullanılan bütün hidrokarbonlar için parçalanma basıncının 32 atü. ye yükseltilebileceğini gösterdi. Amonyak sentezinde sentez basıncının 155 atü. ye getirilmesinde ve sentez gazının toplam sıkıştırılma işleminde turbokompresörler kullanılabilir. Bu şekilde pistonlu kompresörler tesis plânlamasından çıkarılmıştır. Böyle bir tasarlama ile, kompresörlerin çalıştırılmasında elektrik enerjisi kullanımının ortadan kaldırılması mümkündür.

Tesis plânlamasında Amoco tesisine dayanan yeni bir eğilim ortaya çıkmıştır. Tesis içinde ısı enerjisinden en iyi bir şekilde faydalanılarak entegre bir buhar üretim sisteminin kuruluşu mümkün olmuş ve sistemde pompaların ve kompresörlerin buhar türbinleri ile çalıştırılması öngörülmüştür. Bu görüşe uygun olarak aşırı ısıtılmış ve yüksek basınçlı buhar üretimi yapılır.

Tek hatlı bir amonyak tesisi için bütün proses kademelerini içine alan tipik bir akım şeması Şekil-1'de verilmiş. Şekil-2'de ise aynı tesisin buhar dengesi gösterilmiştir.



Tablo:1 AMONYAK SENTEZİ' TEKNOLOJİSİNDE GELİŞMELER

YSK: yüksek sıcaklıkta konversiyon DSK: düşük sıcaklıkta konversiyon B: Bazik bakır tuzu ile CO giderme

2 (Turbokomp) 220 atm için
3 (Turbo komp) 330 atm için

Amonyak Teknolojisinde Gelişmelerin Özeti :

Son 20 yılda, özellikle son 7 yılda, amonyak teknolojisinde ortaya çıkan gelişmeler aşağıda özetlenmiştir:

1. Doğal gazdan naftaya kadar olan ham maddeler 35 atü. basınca kadar katalitik parçalayıcıda işlenmiştir.

2. Son 10 yılda ham maddelerin kullanım oranında bazı değişiklikler olmuştur. Geçen 10 yılın başında yalnız Amerika'da doğal gazla beslenen tesisler geliştirilmişti. Batı Avrupa ve Japonya'da tesisler başlıca kok fırını

gazlarına, nafta, fuel oil ve rafineri ürünlerine dayandırılmıştı. 1966-1967 ye kadar bütün ham madde kaynakları büyük bir gelişim gösterdi. Bunlar içinde en fazla yer tutan nafta ve doğal gazdı. Son 5 yılda kok fırını gazlarının ham madde olarak kullanılmasında önemli bir artma olmamıştır. Çok miktarda doğal gaz kullanan tesislerin işletmeye alınması veya bazı tesislerin doğal gaz ham maddesine çevrilmesinden dolayı, fuel oil ve diğer petrol ürünlerinin kullanımında azalma olmuştur. Amonyak üretiminde kullanılan ham maddeler aşağıdaki tabloda elde edilen amonyakın içindeki saf azot miktarına göre verilmiştir.

Amonyak üretiminde kullanılan ham maddeler (*)

	1961/1962	1966/1967	1971/1972
Kok fırını gazları	2.800	4.100	4.600
Nafta	2.050	4.750	10.700
Doğal gaz	7.800	18.400	32.100
Diğer petrol ürünleri	2.950	4.450	3.600

(*) Rakamlar 1000 ton N olarak verilmiştir.

Gelişmekte olan ülkeler ve Doğu Avrupa'da bütün ham maddelerin kullanılan miktarlarında artma olmuştur. Fakat esas artış doğal gaz ve nafta ham maddelerindedir. Batı Avrupa'da olduğu gibi pek çok Doğu Avrupa ülkelerinde de tesisler doğal gaz ham maddesine çevrilmiştir. 1960 ların son yıllarında kömür, kok ve linyit gazlaştırılmasına olan ilgi kaybolmuştur. Yeterli ham madde stoku bulunan yerlerde doğal gaz esasına göre olan üretim metodu en az 20 yıl için önem kazanmıştır. Japonya'da mevcut doğal gazın büyük bir kısmı 1960 ların ortalarında kullanılmıştı. Bu nedenle Japonya, amonyak üretiminde nafta, fuel oil ve rafineri ürünlerini ham madde olarak kullandı. Güney Afrika eskiden beri uyguladığı kömür gazlaştırılması metoduna devam etmektedir.

3. Elektrik enerjisi sarfiyatı, özellikle tam verimli bir enerji devresinin kullanılmasıyla, pratik olarak sifıra kadar inidirlmiştir. Bu durum, yüksek basınçlı buharın pompalar ve turbokompresörlere hareket veren buhar türbinlerinde kullanılması ile sağlanmıştır.

4. Gaz temizlemede önemli gelişmeler olmuştur. CO₂ giderme için az işletme malzemesi sarfiyatlı birkaç metod bulunmaktadır. Bunlar sıcak potasyum karbonat çözeltisi ile yıkama, sulfinol ile yıkama, geliştirilmiş MEA ve iki kademeli TEA/MEA metodlarıdır. CO in

uzaklaştırılması, metanlaştırma metodunun kullanılmasıyla daha basitleşmiştir. Gaz temizleme sistemi için gerekli yer miktarında da önemli derecede azalma olmuştur.

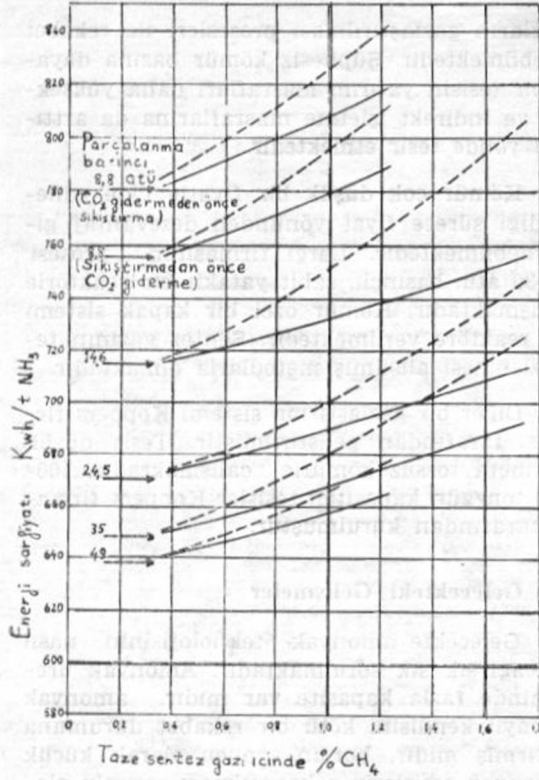
5. Isının tekrar kazanılmasına, özellikle parçalama ünitesinden çıkan gazda, çok önem verilmiştir.

6. Buhardan faydalanma oranı artmıştır.

7. Dikkatler katalizörlerin geliştirilmesine çevrilmiştir. Düşük sıcaklıkta çalışan CO konversiyon katalizörlerinin kullanılmaya başlanması, gaz işleme sistemini basitleştirmiştir.

8. Tesis kapasitesi tek hatlı tesislerde 600 ton/gün'den 1700 ton/gün'e yükseltilmiştir. Amonyak konverterlerinde gelişmeler olmuştur. Konverterin katalizör yatağında gaz dağılımının geliştirilmesi basınç kaybında azalma sağlamıştır.

Soğutmalı tip (Quench type-Soğuk sentez gazı ilâvesiyle soğutmalı) konverterlerde katalizör yataklarının sayısı optimum duruma getirilmiştir. Katalizör tane iriliğinin küçültülmesi ile katalizör hacmi azaltılmış ve konverter büyüklüğünde % 10 - % 25 küçülme olmuştur. Bugün 5 mm. nin altında tane iriliği olan katalizörler kullanılmaktadır.



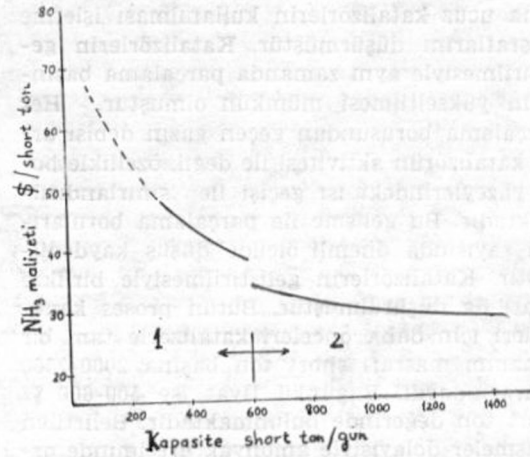
Şekil-3 : Değişik parçalamma basınçları için temizlenmiş sentez gazı içinde kalan CH₄ miktarına bağlı olarak enerji ihtiyacı.

(Düz çizgiler amonyak konverterine verilen sentez gazı içinde %13,6 CH₄ + A bulunması esasına göre-dir. Noktalı çizgilerde inert gaz miktarı % 8,0 dir. Diğer esaslar ise şöyledir: 1. Doğal gaz girişinde basınç 14 kg/cm² dir. 2. Amonyak sentez devresi orta basınçlıdır. 3. Enerji sarfiyatı bütün kompresörler, pompalar ve vantilatörleri kapsamaktadır.)

9. Amonyak tesisinde değişik gazların ısıtılmasında kullanılan turbokompresörlerin konstrüksiyonunda gelişmeler olmuştur. Bugün 330 atü. basınca kadar sentez gazı ve 1700 ton/gün amonyak kapasitesi için turbokompresörler mevcuttur.

10. Ham madde kükürdünü gidermede kullanılan ve nafta kükürdünün H₂S olarak uzaklaştırılmasını içine alan yeni metodların gelişimi ayrı bir görüş getirmiştir. Kobalt-Molibden katalizörler ve ZnO, kullanılan bütün ham maddelerdeki kükürdü, parçalamma (reforming) katalizörünün ömrünü önemli dere-

cede arttıracak şekilde, 0,25 ppm. den daha düşük bir değere düşürebilmektedir.



Şekil-4 : Tesis kapasitesine bağlı olarak NH₃ üretim maliyetinin değişimi (1. bölge: 600 short ton/gün kapasiteye kadar pistonlu kompresörler motorla çalıştırılıyor.

2. bölge: Turbokompresörler buhar türbinleri ile çalıştırılıyor.

Hesaplamanın esasları:

Doğal gaz: 2,0 \$/10⁶ kcal,

Elektrik: 0,01 \$/kwh,

Soğutma suyu: 0,0053 \$/m³,

Buhar: 1,75\$/ton,

Her vardiyada çalışan personel sayısı: 5,

Bakım ve indirekt masraflar: Turbokompresörlerde yıllık %20,5 - pistonlu kompresörlerde yıllık %21,5)

11. Belirtilen gelişmelerle işletme masraflarında önemli düşmeler sağlanmıştır. Bir ton amonyak için enerji sarfiyatı 1150 kwh'den 695 kwh'e düşürülmüştür. Enerji ihtiyacı, temizlenmiş sentez gazı içinde kalan CH₄ miktarına bağlı olarak, 8,8-49,0 atü. parçalamma basıncı aralığı için Şekil-3 de gösterilmiştir. Büyük tesislerde proses ve ısıtma için kullanılan ham madde miktarı 7,2x10⁶-8,4x10⁶ kcal/ton amonyak değerleri arasında bulunmaktadır. Bu değer bir amonyak tesisinde başlıca toplam enerji ihtiyacını göstermektedir.

Kapasiteleri 1000-1500 ton/gün aralığında bulunan büyük tesislerde işletme masrafları (2) numaralı gelişmeye bağlı olarak düşürülebilmektedir. Bugün 2 \$/10⁶ kcal fiyatlı doğal gaz kullanıldığında 28 \$/ton maliyetli amonyak üretilebilmektedir. Amonyak üretim masraflarının düşmesi personel masraflarında olan tasarruf sonucu da ortaya çıkmaktadır. Bugün büyük amonyak tesisleri 4-6 personel tarafından işletilmektedir.

Katalizörlerdeki gelişme kapasitenin artırılmasına önemli derecede etki ettiği gibi, daha ucuz katalizörlerin kullanılması işletme masraflarını düşürmüştür. Katalizörlerin geliştirilmesiyle aynı zamanda parçalama basıncının yükseltilmesi mümkün olmuştur. Her parçalama borusundan geçen gazın debisi artık katalizörün aktivitesi ile değil, özellikle boru yüzeylerindeki ısı geçişi ile sınırlandırılmaktadır. Bu gelişme ile parçalama borularının sayısında önemli ölçüde düşüş kaydedilmiştir. Katalizörlerin geliştirilmesiyle birlikte fiyatı da düşürülmüştür. Bütün proses kademeleri için daha önceleri katalizörle tam bir donanım masrafı short ton başına 2000-2500 \$ arasındaydı. Bugünkü fiyat ise 500-600 \$/short ton değerinde bulunmaktadır. Belirtilen gelişmeler dolayısıyla amonyak üretiminde ortaya çıkan tasarruf Şekil-4'de gösterilmiştir. 100-1500 ton amonyak/gün kapasite aralığında amonyak maliyetinin hesaplanmasında doğal gaz fiyatı 2 \$/10⁶ kcal alınmıştır.

Diğer Sentez Gazı Üretim Teknikleri :

Amonyak üretim teknolojisinin gelişimi yalnız hidrokarbonların katalitik parçalanmasında değildir. Hidrokarbonların katalitik olmayan yoldan parçalanma işleminde de önemli gelişmeler olmuştur. 1940 larda Texaco, Shell ve diğer firmalar yüksek basınçta hidrokarbonların gazlaştırılması prosesini geliştirmişlerdir. Bu metodda oksijen kullanılarak, yarıcılarda 1100-1500°C sıcaklıkta, ham madde küçük molekülü gazlara dönüştürülür. Bu metod doğal gazın ve ağır ısıtma yağlarının ham madde olarak kullanılmasına uygundur. Özellikle ağır hidrokarbonların gazlaştırılmasında başarı ile kullanılmaktadır. Bugün Texaco ve Shell şirketleri 30 atü. den 100 atü basınca kadar çalışan gazlaştırma tesisleri kurmaktadır. Parçalama ünitesinden çıkan gazın temizlenmesi, normal şekilde CO konversiyonunda, CO₂ yıkanmasında ve gazda arta kalan CO in uzaklaştırılması için sıvı azotlu yıkama kademelerinde olmaktadır.

Sıvı veya gaz hidrokarbonları gazlaştırma proseslerinin yanısıra kömür gazlaştırma tesisleri de kurulmaktadır. Doğal gaz ve petrol olmayan ülkelerde ham madde olarak kömür kullanılmaktadır. Doğal gaz veya petrolün mevcut olduğu yerlerde ise bu maddeler amonyak tesisleri için çıkış maddesi olarak tercih edilmektedir. Son zamanlarda sentez gazı üretimi için geliştirilmiş prosesler ortaya çıkarılmıştır. Lurgi firması yüksek basınçta çalışan kömür gazlaştırma tesisleri kurmaktadır ve bunlar firmanın belirttiğine göre modern nafta parçalama prosesleri ve ağır

yağların gazlaştırılması prosesleri ile rekabet edebilmektedir. Şüphesiz kömür bazına dayalı bir tesisin yatırım masrafları daha yüksektir ve indirekt işletme masraflarına da arttırıcı yönde tesir etmektedir.

Kömür çok düşük bir fiyatla elde edilebildiği sürece fiyat yönünden dezavantaj gösterilebilmektedir. Lurgi firmasının prosesi 20-30 atü. basınçlı, sabit yataklı bir reaktörle çalışmaktadır. Kömür özel bir kapak sistemi ile reaktöre verilmektedir. Sentez gazının temizlenmesi alışılmış metodlarla olmaktadır.

Diğer bir gazlaştırma sistemi Koppers firması tarafından geliştirilmiştir. Tesis düşük basınçta tozsuz kömürle çalışmaktadır. 100-400 ton/gün kapasiteli tesisler Koppers firması tarafından kurulmuştur.

Gelecekteki Gelişmeler :

Gelecekte amonyak teknolojisinin nasıl olacağı sık sık sorulmaktadır. Amonyak üretiminde fazla kapasite var mıdır, amonyak sanayii kendisini kötü bir rekabet durumuna getirmiş midir, bunun sonucu olarak küçük amonyak tesislerinin kapatılması zorunlu olacak mıdır? Amonyak taşımada hangi etkiler beklenmektedir ve taşıma imkânları yeni tesislerin projelerini etkileyecek midir?

300 ton/gün kapasiteye kadar dev tesislerin kurulabileceği konusunda bilgiler mevcuttur. Böyle bir projenin ekonomik olup olmayacağı bazı etkenlere özellikle büyük cihazların imal masrafları ile kuruluş yerine kadar olan taşıma masraflarına bağlıdır. Cihazların ve diğer teçhizatın masrafları düşürülemezse dev tesislerin kurulması için pek az olanak bulunmaktadır. Bu görüş unit operasyonlarda devrim yaratacak ve işletme masraflarını önemli derecede azaltacak değişmelerin olmayacağı varsayımı için geçerlidir.

Günümüzde kullanılan teknik için aşağıdaki diğer gelişme olanakları üzerinde durulmaktadır :

1. Karbon teşekkülü olmadan, yüksek sıcaklıkta çalışan ve daha aktif katalizörleri kullanan geliştirilmiş gaz üretim metodları.

Bu tip katalizörler çalışma zamanını azaltmadan aşırı bir şekilde yüklenebilmelidir.

2. Daha yüksek bir parçalanma sıcaklığı ve basıncına olanak veren parçalayıcı boruların malzemesinin geliştirilmesi.

Bu şekilde bir malzeme geliştirilmişse de günümüzde yüksek basınçlarda kullanılmaktadır.

3. Reaksiyon sıcaklığının tekrar düşürülmesi ve böylece CO konversiyonunun geliştirilmesi amacıyla konversiyon katalizörlerinin geliştirilmesi.

Katalizörler aynı zamanda kükürt ve klor gibi katalizör zehirlerine dayanıklı olmalıdır.

4. Düşük sıcaklık derecelerinde ısıdan daha iyi faydalanma metodunun geliştirilmesi.

5. Amonyak sentez katalizörlerinde gelişmeler.

Düşük sıcaklık ve basınçlarda yüksek verimle amonyak üretimi olanağı olursa sentez gazı üretimi ve amonyak sentezi aynı basınçlarda yapılabilecektir. Bu şekilde sentez gazının ara sıkıştırılması işlemi ortadan kaldırılabilecektir.

Böyle bir amonyak konverterinin işletilmesinin izoterme yakın şartlarda yapılması gerekecektir. Bu şartlar katalizör yatağı içinde ısıнын uzaklaştırılmasını gerekli kılacak, bu ise akışkan yataklı bir reaktör ile karşılanabilecektir.

Sentez gazının katalitik olmayan yoldan 100 atm. de elde edilmesi bu sıralarda gerçekleştirilmiş bir durumdur. Alışılmış katalizörlerle amonyak üretimi 100-150 atm. basınç aralığında yapılabilmektedir. Çok yüksek basınçlarda sentez gazı üretiminin düşük bir maliyetle gerçekleştirilip gerçekleştirilemeyeceği büyük ölçüde gazlaştırma tesisi teçhizatının maliyetine bağlıdır. Tesisin ekonomik olup olmadığı sorusu duruma göre dikkatle incelenmelidir.

6. Turbokompresörlerin kullanılmasına bağlı olarak 300 ton/gün kapasiteli küçük tesislerde de büyük ölçüde enerjiden tasarruf sağlanabilmektedir. Fazla miktarda doğal gaz rezervi bulunan, fakat amonyak üretiminde doğal gaz kullanışı az olan ülkelerde tesis büyüklükleri ilgi çekici olabilmektedir. Diğer yandan doğal gaz rezervlerinin yeterli olması durumunda fazla miktarda amonyak talebi bulunan bölgelere amonyakın ekonomik olarak taşınabilme olanağı varsa, 2000 ton/gün

den 3000 ton/gün kapasiteye kadar tesisler kurulabilecektir. Küçük veya büyük kapasiteli tesislerden hangisinin ekonomik olacağı sorusu taşıma olanakları ve taşıma masrafları dikkatle gözden geçirilerek, ekonomik bir analizle araştırılmalıdır. Amonyak bugün 30.000 m³ kapasiteli taşıma araçları ile taşınmaktadır. Daha büyük gemilerin yapılması, düşük maliyetle doğal gaz elde edilecek bölgelerde tekrar büyük kapasiteli tesislerin kurulmasına bağlıdır.

7. Amonyakın gemi ile taşınması yanında borularla bir yerden diğer bir yere basılması dikkati çekmektedir. Amonyak taşınması için Amerika'da iki büyük boru hattı kullanılmaktadır.

Amonyak üretim teknolojisi, hangi ham maddenin yeterli miktarda elde bulunduğu sorusundan etkilenmektedir. Son zamanlarda özellikle Amerika'da kömürün gazlaştırılması dikkatleri üzerine çekmiştir. Amerika'da doğal gaz rezervleri azalmakta ve fazla miktarda kömür rezervi bulunmaktadır. Yeni gazlaştırma teknolojilerinden biri buhar-kömür reaksiyonunun hızlandırılması için ısı taşıyıcı olarak erimiş tuzdan faydalanmaktadır. Bu proseste buhar ve kömür tozu eritilmiş soda banyosuna üflenmekte, H₂+CO karışımı meydana gelmektedir. Erimiş soda yalnız ısı taşıyıcı olarak değil, aynı zamanda katalizör olarak da etki etmektedir.

Kömürün gazlaştırılmasında diğer bir gelişme Gaz Teknoloji Enstitüsü'nün Hy-Gas-Prosesi veya Consolidation firmasının Consol Prosesidir. Dolomit katı ısı taşıyıcı olarak kullanılmaktadır.

8. Son zamanlarda 450 atm. basınçta çalışacak küresel amonyak konverterleri de planlanmaktadır. Belirtildiğine göre küresel konverterler, kullanılan silindir konverterlere göre, maliyet ve ağırlık yönünden % 50 daha avantajlıdır.

9. Son 7 yılda azotlu gübre üretimi ve tüketimi yaklaşık olarak iki katına çıkmıştır. Aşağıda dünya amonyak kapasitesi gelişimi verilmiştir.

	1961/1962	1966/1967	1971/1972
Batı Avrupa	5.200	9.600	13.800
Doğu Avrupa	2.700	6.150	12.250
Afrika	250	350	1.000
Kuzey Amerika	4.800	10.000	13.350
Güney Amerika	250	850	1.600
Asya	2.400	4.600	8.650
Avustralya	25	100	400
Toplam	15.600	31.700	51.000

(Değerler 1000 ton N olarak verilmiştir.)

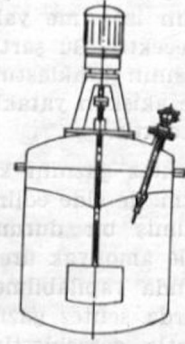
Birçok Doğu Avrupa ve Asya ülkesinde artış olacağı hesaplanmasına rağmen bu endüstri dalının 1965 yılından sonraki hızlı tempo ile gelişeceği beklenmemektedir. Amonyak üretim teknolojisinin tekrar gelişeceği fakat önümüzdeki ilk yıllarda maksimum 2000 ton/gün kapasitenin üzerine çıkılamayacağı tahmin edilmektedir.

Kaynaklar :

- Orlando J. Quartulli, Dietrich Wegener, Erdöl und Kohle No. 4, 192-196, (1973)
Vladimir Vek, Chemie Ingenieur Technik, No. 9-10, 608-610, (1973)
Helmut Wagner, Chemie Ingenieur Technik, No. 5, A203, (1972)
Nitrogen, No. 79,5-7, (1972)
Üçüncü Beş Yıllık Kalkınma Planı.

BRABENDER ULTRA - VİSCOSON

KONTİNÜ VİSKOZİTE ÖLÇÜMÜ, KAYDI ve AYARLANMASI



BRABENDER ULTRA - VİSKOSON özellikle kontinü proseslerde, işletmelerde sıvıların viskozitelerinin işlem anında direkt olarak ölçülmeleri, kayıt edilmeleri ve ayarlanmaları için geliştirilmiştir. Ultra - Viskoson, viskozitesi ölçülerek sıvıya daldırılan ve salınım yaptırılan bir metal dil ile çalışır. Bu salınımların bir kısmı sıvı tarafından (viskozitesine bağımlı olarak) tamponlanır, tamponlanmayan kısım ise elektriki impulslara çevrilerek, elektronik cihazdan viskozite ölçülür. Gereğinde rekordere kayıt ettirilir ve hattâ temperatur kaydı da yaptırılarak temperatur - viskozite eğrileri birlikte elde edilir.

Ölçümün hassasiyeti Newton sıvılarında tamskala değerinin $\pm 2\%$ sinden daha iyidir. Ayrıntılı teknik informasyonları, size memnuniyetle göndereceğimiz Ultra - Viskoson prospectinde bulacaksınız.

brabender
TECHNOLOGIE KG

PROSES TEKNİĞİ
TEKNİK KNOW-HOW
Karaköy, Necatibey C. 110/1.

kisati

Kimyacılar Kimya San. ve Tic.
Ltd. Şti.
Tel : 456745

KİMYA 178

Üç Bileşenli Karışımlar - II

Doç. Dr. Yüksel SARIKAYA

A. Ü. Fen Fakültesi

Burada inceleyeceğimiz üçlü sistemler, iki ayrı tuzun yan yana su içinde çözünürlükleridir. Sabit basınç ve sıcaklıkta bu sistemler üçgen grafik kâğıdı üzerinde diyagramlanır. Bağımsız değişken olarak üç bileşenden herhangi ikisinin konsantrasyonu seçilir. Diyagramda bir, iki ve üç fazlı bölgeler gözlenebilir. İki fazlı bölgedeki denge eğrileri birbirine paralel değildir. Burada, her bir bölgede nasıl hesaplama yapılabileceğini örneklerle göstereceğiz. Ayrıca hidrat ve çifte tuz oluşumunda diyagramların nasıl olduğu-

nu göreceğiz.

H₂O - NH₄NO₃ - NH₄Cl SİSTEMİ. Böyle bir sistemi üçlü diyagramla temsil edebilmek için, bu üç maddeden oluşan farklı bileşimlerde ayrı ayrı sistemler hazırlanır. Elde edilen sistemlerin bir çoğu sıvı faz ve kabın dibine çökmüş ıslak katı fazdan oluşur. Her iki fazdan örnekler alınıp analiz edilerek, her iki fazda bulunan üç maddenin ayrı ayrı kütle yüzdeleri bulunur. Elimizdeki sistem için 25°C ve 1 atm de analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

TABLO — I

Sıvı faz			Islak katı faz		
% NH ₄ NO ₃	% NH ₄ Cl	% H ₂ O	% NH ₄ NO ₃	% NH ₄ Cl	% H ₂ O
67,73	0	32,27	—	—	—
66,27	2,00	31,73	88,20	0,79	11,01
64,73	3,82	31,45	88,00	1,34	10,66
62,24	5,58	32,18	90,25	1,65	8,10
61,68	6,97	31,35	87,65	2,28	10,07
53,49	11,08	35,43	23,31	62,22	14,47
36,99	15,80	47,21	13,63	66,29	20,08
19,05	21,81	59,14	7,09	72,75	20,16
0	28,33	71,67	—	—	—

Tablo - I'de verilen değerler üçgen grafik kâğıdı üzerine işaretlenirse şekil - 1'de görülen üçlü diyagram elde edilir.

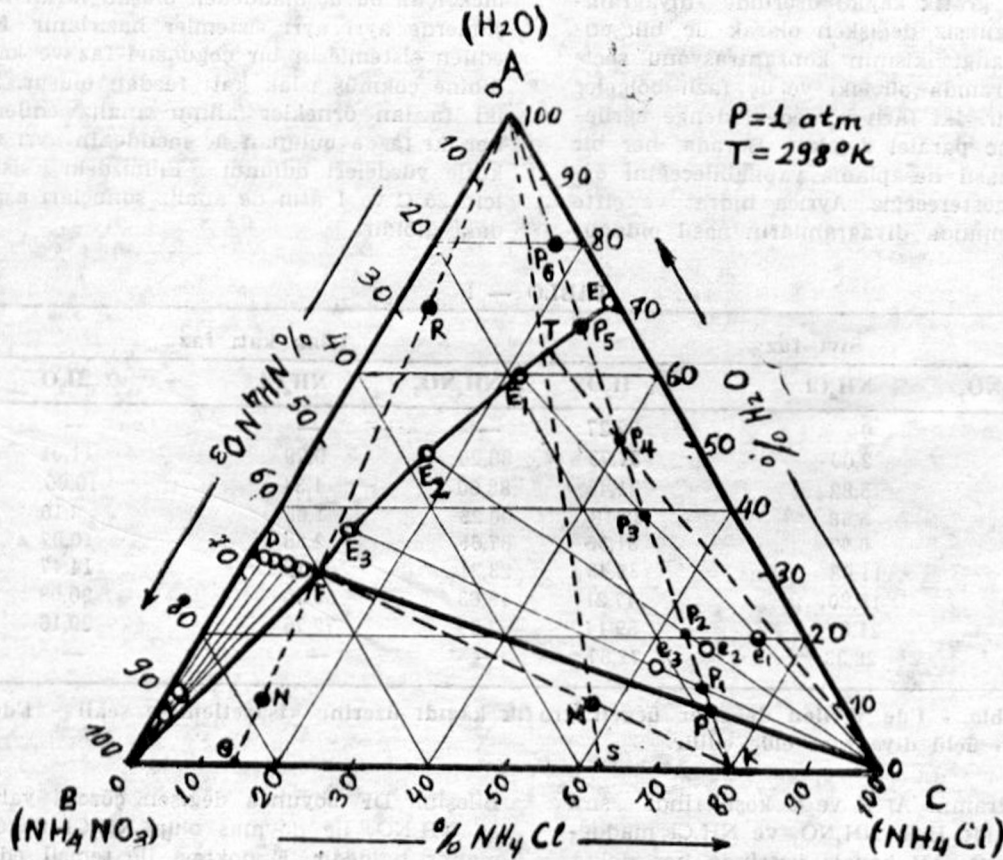
Diyagramın A, B ve C köşelerinde sıra ile saf halde H₂O, NH₄NO₃ ve NH₄Cl maddeleri bulunur. AB kenarı üzerinde her nokta H₂O ile NH₄NO₃ karışımını temsil eder. Bu kenar üzerindeki A ve B nin kütle kesirleri için $A + B = 1$ bağıntısı geçerlidir. Aynı sözler BC ve AC kenarları üzerindeki noktalar ile temsil edilen sistemler için de söylenebilir. Kısaca, BC ve AC kenarları üzerinde her noktada sıra ile kütle kesirleri için $B + C = 1$ ve $A + C = 1$ bağıntıları geçerlidir. AB kenarı üzerindeki D noktası NH₄NO₃ in su içindeki doymuş çözeltisini temsil eder. Eğer H₂O + NH₄NO₃ karışımına NH₄Cl eklenirse D noktası F noktasına doğru kayar.

Bileşimi DF boyunca değişen çözelti yalnızca NH₄NO₃ ile doymuş olup NH₄Cl ile doymamış haldedir. F noktası ile temsil edilen sistemde ise çözelti her iki tuz ile de doymuştur. BDFB bölgesinde iki faz vardır. Birincisi, bileşimi DF ile değişen içinde hem NH₄NO₃ hem de NH₄Cl bulunan, fakat NH₄NO₃ ile doymuş NH₄Cl ile doymuş olmayan sıvı fazdır. İkincisi ise saf haldeki NH₄NO₃ kristallerini içeren ıslak katı fazdır. Bu bölge içinde bir noktada sıvı fazın katı faza oranı DF üzerinde her noktayı B köşesine birleştiren denge doğruları yardımı ile bulunur. Verilen nokta B köşesi ile birleştirilerek uzatılırsa DF eğrisini keser. Verilen noktanın DF ye

uzaklığının, B ye uzaklığına oranı, katı fazın kütlesinin yahut da kütle kesrinin sıvı fazına oranına eşit olur.

AC kenarı üzerindeki E noktası NH_4Cl ün su içindeki doymun çözeltisini temsil eder. Yaklaşık olarak % 28 NH_4Cl içeren çözelti doymundur. Eğer bu doymun çözeltiye NH_4NO_3 eklenirse NH_4Cl ün yüzdesi düşer fakat çözelti hâlâ NH_4Cl ile doymundur. NH_4NO_3 eklendikçe doymun çözeltinin bileşimi E den F ye doğru EF eğrisi boyunca değişir. F noktasında, yukarıda da söylediğimiz gibi, çözelti hem NH_4NO_3 hem de NH_4Cl ile doymundur. Bu nokta sabit basınç ve sıcaklıkta sabit bi-

leşimli bir doymun çözeltiyi temsil eder. Sıcaklık değiştikçe bu noktanın bileşimi değişir. CEFC bölgesinde iki faz vardır. Birincisi hem NH_4NO_3 hem de NH_4Cl içeren, fakat NH_4Cl ile doymun NH_4NO_3 ile doymamış sıvı fazdır. İkincisi ise saf haldeki NH_4Cl kristallerini içeren ıslak katı fazdır. Verilen örnekte bu bölge için sıvı fazların bileşimleri E_1, E_2, E_3 noktaları ile temsil edilirken, bu sıvı fazlarla dengede olan ıslak katı fazların bileşimleri e_1, e_2, e_3 noktaları ile temsil edilmektedir. Bu noktaların karşılıklı birleştirilmesinden elde edilen doğrular C köşesinde keşismektedir.



Sekil — 1

Tablo — 2

Bölge	F	Sistem	S
ADFEA	1	Doymamış çözelti	2
BDFB	2	NH_4NO_3 + DF doymun çözeltisi	1
CEFC	2	NH_4Cl + EF doymun çözeltisi	1
BFCB	3	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{F}$ doymun çözeltisi	0

A D F E A bölgesinde NH_4NO_3 ve NH_4Cl içeren fakat her ikisi ile de doymamış çözelti bulunmamaktadır. Bu bölgede alınan bir nokta ile temsil edilen sistemde çökeltme görülmez ve sistem tek fazlıdır.

B F C B bölgesinde ise üç faz vardır. Birincisi F doygun çözeltisi ikincisi saf B katısı, üçüncüsü ise saf C katısıdır. F, B ve C'nin bileşimleri sabit olduğundan, bu bölgede bağımsız değişebilen değişken yoktur ve serbestlik derecesi sıfırdır.

Her bölgedeki, faz sayısı, sistem ve serbestlik derecesi tablo 2 de özetlenmiştir. Gibbs'in faz kuralı $S+F = B+2$ ye göre S serbestlik derecesi hesaplanmıştır. Burada F faz sayısını B ise bileşen sayısını göstermektedir. 2, sıcaklık ve basınçtan ileri gelen terimdir.

Şimdi bu diyagramdan nasıl faydalanılacağını basit örneklerle anlatmağa çalışalım. Önce AG doğrusu üzerindeki R, F ve N noktalarının kütle yüzdelerini bulalım. R noktası homojen bölgededir. R ile temsil edilen sistemin bileşimi diyagramdan $A = 0,70 = \% 70 \text{ H}_2\text{O}$; $B = 0,04 = \% 4 \text{ NH}_4\text{NO}_3$; $C = 0,26 = \% 26 \text{ NH}_4\text{Cl}$ olarak okunur. Aynı bileşim hesaplama ile de bulunabilir. A'nın yüzdesi G den R ye, (B+C) nin yüzdesi A dan R ye arttığı ve AG doğrusu üzerinde her noktada B/C oranı sabit olduğundan R sistemi için diyagramdan yararlanılarak

$$\frac{A}{(B+C)} = \frac{GR}{AR} = \frac{70}{30} \quad (1)$$

$$\frac{B}{C} = \frac{GC}{GB} = \frac{85}{15} \quad (2)$$

$$A + B + C = 1 \quad (3)$$

bağıntıları yazılabilir. Bu üç bağıntıdan aranan üç bilinmeyen

$A = 0,70 = \% 70 \text{ H}_2\text{O}$; $B = 0,04 = \% 4 \text{ NH}_4\text{NO}_3$; $C = 0,26 = \% 26 \text{ NH}_4\text{Cl}$ olarak bulunur.

F ile temsil edilen, hem NH_4NO_3 hem de NH_4Cl ile doygun çözeltinin bileşimi R noktası için yapıldığı gibi, diyagramdan

$$\frac{A}{(B+C)} = \frac{GF}{AF} = \frac{30}{70} \quad (4)$$

$$\frac{B}{C} = \frac{CG}{CB} = \frac{85}{15} \quad (5)$$

$$A + B + C = 1 \quad (6)$$

eşitlikleri yazılarak bulunur. Son üç denklemin ortak çözümünden $A = 0,30 = \% 30 \text{ H}_2\text{O}$; $B = 0,595 = \% 59,5 \text{ NH}_4\text{NO}_3$; $C = 0,105 = \% 10,5 \text{ NH}_4\text{Cl}$ bulunur. Doğrudan doğruya grafikten de aynı sonuçları okuyabiliriz.

N noktası ile temsil edilen üç fazlı sistemin bileşimini, önce F, NH_4NO_3 ve NH_4Cl cinsinden bulalım. F noktasında (B+C) nin miktarı sıfır, G noktasında da F nin miktarı sıfır olduğundan, (B+C) nin miktarı F den N ye, F nin miktarı ise G den N ye doğru artar. Buna göre F doygun çözeltisinin kütesinin (B+C) kristallerinin kütesine oranı, grafikten:

$$\frac{F}{(B+C)} = \frac{GN}{FN} = \frac{10}{20} \quad (7)$$

bulunur. GA üzerinde her noktada B / C oranı aynı aklacağından N noktası için de

$$\frac{B}{C} = \frac{GC}{GB} = \frac{85}{15} \quad (8)$$

yazılır. Ayrıca her üç fazın kütle kesirleri toplamı :

$$F + B + C = 1 \quad (9)$$

olmalıdır. Son üç denklem ortak çözüldüğünde

$$\begin{aligned} F &= 0,333 = \% 33,3 \text{ doygun çözelti} \\ B &= 0,567 = \% 56,7 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \\ C &= 0,100 = \% 10,0 \text{ NH}_4\text{Cl} \end{aligned}$$

olarak bulunur. F doygun çözeltisinin bileşimi $\% 30 \text{ H}_2\text{O}$, $\% 59,5 \text{ NH}_4\text{NO}_3$ ve $\% 10,5 \text{ NH}_4\text{Cl}$ olarak bilindiğinden $\% 33,3$ F içinde :

$$\begin{aligned} A &= 0,333 \cdot 0,300 = 0,100 = \% 10 \text{ H}_2\text{O} \\ B &= 0,333 \cdot 0,595 = 0,198 = \% 19,8 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \\ C &= 0,333 \cdot 0,105 = 0,035 = \% 3,5 \text{ NH}_4\text{Cl} \end{aligned}$$

oranında vardır. Buradan N noktası ile temsil edilen heterojen karışımdaki maddelerin kütle yüzdeleri son iki sonucun birleştirilmesi ile :

$$\begin{aligned} A &= 0,100 = \% 10,0 \text{ H}_2\text{O} \\ B &= 0,567 + 0,198 = 0,765 = \% 76,5 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \\ C &= 0,100 + 0,035 = 0,135 = \% 13,5 \text{ NH}_4\text{Cl} \end{aligned}$$

olarak bulunur.

Ayrıca N noktası için doğrudan doğruya diyagramdan

$$\frac{A}{(B+C)} = \frac{GN}{AN} = \frac{10}{90} \quad (10)$$

$$\frac{B}{C} = \frac{CG}{BG} = \frac{85}{15} \quad (11)$$

$$A + B + C = 1 \quad (12)$$

eşitlikleri yazılıp ortak çözülür ve bir önceki sonuç elde edilir. AG doğrusu üzerinde her nokta ile temsil edilen sistemlerin bileşimleri, kütle yüzdeleri olarak yukarıda anlatılan yollarla kolaylıkla hesaplanır.

Şimdi B F C B üç fazlı bölgesi içindeki M noktası ile temsil edilen sistemin bileşimini öğrenmeğe çalışalım. M noktasında F doygun çözeltisi ve B katısı ile C katısı bulunmaktadır. (A+B) kütle yüzdesi F noktasında sıfırdır. F sıvısının kütle yüzdesi ise K noktasında sıfırdır. Öyleyse (A+B) yüzdesi F den M ye, F sıvısı yüzdesi ise K dan M ye doğru artar. Grafikten cetvelle ölçüldüğünde FM = 40 mm, KM = 20 mm olarak bulunur. M noktası için diyagramdan

$$\frac{F}{(B+C)} = \frac{KM}{FM} = \frac{20}{40} \quad (13)$$

$$\frac{B}{C} = \frac{CK}{BK} = \frac{20}{80} \quad (14)$$

$$F + B + C = 1 \quad (15)$$

yazılır. Bu denklemler ortak çözüldüğünde M noktası ile temsil edilen heterojen sistemde F,B ve C nin kütle yüzdeleri

$$F = 0,333 = \% 33,3 \text{ doygun çözelti}$$

$$B = 0,133 = \% 13,3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$$

$$C = 0,534 = \% 53,4 \text{ NH}_4\text{Cl}$$

olarak bulunur. Diğer taraftan F doygun çözeltisinin bileşimi % 30 H₂O, % 59,5 NH₄NO₃ ve % 10,5 NH₄Cl olduğundan % 33,3 oranındaki F içinde

$$A = 0,333 \cdot 0,30 = 0,100 = \% 10,0 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,333 \cdot 0,595 = 0,198 = \% 19,8 \text{ NH}_4\text{NO}_3$$

$$C = 0,333 \cdot 0,105 = 0,035 = \% 3,5 \text{ NH}_4\text{Cl}$$

oranlarında bulunur. Son iki sonuç birleştirilirse M noktasının bileşimi kütle yüzdeleri olarak

$$A = 0,100 = \% 10 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,133 + 0,198 = 0,331 = \% 33,1 \text{ NH}_4\text{NO}_3$$

$$C = 0,534 + 0,035 = 0,569 = \% 56,9 \text{ NH}_4\text{Cl}$$

hesaplanır.

Diğer taraftan M noktası A ile birleştirilir ve BC kenarını kesinceye kadar uzatılırsa S noktası bulunur. Buradan

$$\frac{A}{(B+C)} = \frac{SM}{AM} = \frac{9}{78,5} \quad (16)$$

$$\frac{B}{C} = \frac{CS}{BS} = \frac{37}{63} \quad (17)$$

$$A + B + C = 1 \quad (18)$$

yazılıp ortak çözülürse, M nin A,B,C cinsinden kütle yüzdeleri bir önceki sonucun aynı olarak ele geçer.

Bu diyagramdan yararlanılarak karışım halinde olan iki tuzun birbirinden ayrılması hesaplanabilir. Örneğin % 80 NH₄NO₃ içeren 500 kg NH₄NO₃ + NH₄Cl karışımını suda tamamıyla çözüp, sabit basınç ve sıcaklıkta suyu tekrar uçurduğumuzda, iki tuzu belli ölçüde nasıl ayırabileceğimizi düşünelim. % 80 NH₄NO₃ içeren NH₄NO₃ + NH₄Cl karışımı diyagramda K noktası ile temsil edilmektedir. Böyle bir karışıma su eklenirse B/C oranı sabit kalmak üzere karışım önce üç fazlı sonra da tek fazlı hale gelir. Karışıma su ekleyerek P₆ noktası ile temsil edilen doymamış çözeltiyi elde edelim. Grafikten P₆ noktası ile temsil edilen doymamış çözeltinin bileşimi kütle yüzdeleri cinsinden

$$A = \% 80 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = \% 16 \text{ NH}_4\text{NO}_3$$

$$C = \% 4 \text{ NH}_4\text{Cl}$$

olarak okunur.

Bu bileşimli homojen karışımdan sabit basınç ve sıcaklıkta su uzaklaşmağa başlayınca sistemin bileşimi P₆ noktasından P₅ noktasına doğru kayar, P₆ noktasında sistem yalnızca NH₄Cl ile doygun hale gelmiş NH₄NO₃ ile ise doymamıştır. P₅ noktasında bulunan NH₄Cl ile doygun sıvının bileşimi kütle yüzdeleri cinsinden grafikten

$$A = \% 67,5 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = \% 6,5 \text{ NH}_4\text{NO}_3$$

$$C = \% 26,0 \text{ NH}_4\text{Cl}$$

olarak okunur.

Sistemden daha fazla su uzaklaştırıldıkça NH₄Cl kristalleri ayrılmaya başlar. P₅ noktasında katı fazın kütesinin sıvı fazın kütesine oranı sıfırdır. Şekil 1'de görülen P₄ noktasına gelindiğinde bu oran sıfırdan farklı olur. AK doğrusu üzerinde P₄ ile temsil edilen

bir sistem, diyagram yardımı ile incelenebilir. Bunun için önce P_4 noktası C köşesi ile birleştirilip EF eğrisini kesinceye kadar uzatılarak T noktası bulunur. T noktası P_4 noktasında bulunan NH_4Cl kristallerinin dengede olduğu, NH_4Cl ile doymuş sıvıyı temsil eder. T noktasında NH_4Cl kristallerinin miktarı sıfır C noktasında ise T sıvısının miktarı sıfırdır. Bu sebeple T sıvısı C'den P_4 'e doğru artarken, NH_4Cl kristalleri T'den P_4 'e doğru artar. $m(T)$ ve $m(C)$ sıra ile sıvı fazın ve NH_4Cl kristallerinin kütlesi; T ve C_T ise P_4 noktasında bulunan sıvı faz ile NH_4Cl kristallerinin kütle yüzdeleri olsun. Kütlelerin oranı kütle yüzdelerinin oranına eşit olduğundan grafikten yararlanarak

$$\frac{m(T)}{m(C)} = \frac{T}{C_T} = \frac{CP_4}{TP_4} = \frac{56}{15} \quad (19)$$

$$T + C_T = 1 \quad (20)$$

bağıntıları yazılabilir. Bu iki denklem ortak çözüldüğünde P_4 noktası ile temsil edilen sistemin bileşimi iki ayrı fazın kütle yüzdeleri cinsinden

$$T = 0,789 = \%78,9 \text{ doymuş çözelti}$$

$$C_T = 0,211 = \%21,1 \text{ } NH_4Cl$$

olarak hesaplanır.

Yalnızca NH_4Cl ile doymuş olan T çözeltisinin bileşimi kütle yüzdesi olarak diyagramdan

$$A = \%64 \text{ } H_2O$$

$$B = \%13 \text{ } NH_4NO_3$$

$$C = \%23 \text{ } NH_4Cl$$

olarak okunur. Son iki sonuç birleştirilirse P_4 noktası ile temsil edilen sistemin bileşimi üç bileşenin kütle yüzdeleri cinsinden

$$A = 0,789 \cdot 0,64 = 0,505 = \%50,5 \text{ } H_2O$$

$$B = 0,789 \cdot 0,13 = 0,103 = \%10,3 \text{ } NH_4NO_3$$

$$C = 0,789 \cdot 0,23 + 0,211 = 0,392 = \%39,2$$

NH_4Cl

olarak hesaplanır. Sonuçlardan görüldüğü gibi sistemde toplam olarak $\%39,2$ oranında bulunan NH_4Cl den yalnızca $\%21,1$ kadarı kadarı kristal halinde ayrılmıştır. O halde çöken NH_4Cl miktarının, sistemde bulunan toplam NH_4Cl miktarına oranı

$$k = \frac{C_T}{C} = \frac{0,211}{0,392} = 0,538 = \%53,8 \quad (21)$$

olarak bulunur. Örnek olarak aldığımız $\%80$ NH_4Cl içeren 500 kg'lık karışımın $\%80$ 'inin $\%53,8$ 'i kristal olarak ayrılacağından, çöken NH_4Cl 'in kütlesi

$$500 \cdot 0,80 \cdot 0,538 = 215,2 \text{ kg.}$$

dır. Geriye kalan

$$500 - 215,2 = 284,8 \text{ kg.}$$

$NH_4NO_3 + NH_4Cl$ karışımı yalnızca NH_4Cl ile doymuş olan T çözeltisi içinde bulunmaktadır.

B D F B ve C E F C bölgesindeki noktalarla temsil edilen diğer sistemler için de gerekli hesaplar yukarıda anlatılan yoldan yapılır.

Tekrar P_4 noktası ile temsil edilen sisteme dönelim ve sistemden sabit basınç ve sıcaklıkta su uzaklaştırma devam edelim. Bu durumda çöken NH_4Cl miktarı artar. P_3 , P_2 , P_1 ve P noktaları ile temsil edilen sistemlerde katı fazın kütlesinin, sıvı fazın kütlesine oranı

$$\frac{E_1P_3}{CP_3} < \frac{E_2P_2}{CP_2} < \frac{E_3P_3}{CP_3} < \frac{FP}{CP} \quad (22)$$

$$\frac{25}{17} < \frac{42}{32} < \frac{51}{26} < \frac{55}{24}$$

$$0,528 < 1,281 < 1,961 < 2,294$$

eşitsizliğine uyar. Eğer yukarıdaki notlarla temsil edilen sistemlerin katı fazlarının kütle kesirleri hesaplanırsa

$$\frac{E_1P_3}{CE_1} < \frac{E_2P_2}{CE_2} < \frac{E_3P_1}{CE_3} < \frac{FP}{CP} \quad (23)$$

$$\frac{25}{71} < \frac{42}{73} < \frac{51}{77} < \frac{55}{79}$$

$$0,360 < 0,575 < 0,662 < 0,692$$

eşitsizliği bulunur.

Bu eşitsizliğe göre P noktasında NH_4Cl kristalleri yalnız olarak ayrılabilmenin maksimum değerine ulaşmıştır. Bu noktada NH_4Cl kristalleri hem NH_4Cl hem de NH_4NO_3 ile doymuş olan F sıvısı ile dengededir. Bu noktadan sonra NH_4Cl kristalleri yanında NH_4NO_3 kristalleri de ayrılmağa başlar. $m(C)$ ve $m(F)$ sıra ile P noktasında NH_4Cl ve F sıvısının kütlelerini, C_T ve F ise kütle yüzdelerini gösterebilir. Diyagramdan da yararlanılarak

$$\frac{m(C)}{m(F)} = \frac{C_T}{F} = \frac{CP}{FP} = \frac{55}{24} \quad (24)$$

$$F + C_T = 1 \quad (25)$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu iki eşitlik ortak çözüldüğünde P sisteminin bileşimi iki fazın kütle yüzdeleri cinsinden

$$F = 0,304 = \%30,4 \text{ doymuş çözelti}$$

$C_F = 0,696 = \% 69,6 \text{ NH}_4\text{Cl}$
 olarak hesaplanır. F doygun çözeltisinin bileşimi $A = \% 30 \text{ H}_2\text{O}$; $B = \% 59,5 \text{ NH}_4\text{NO}_3$; $C = \% 10,5 \text{ NH}_4\text{Cl}$ olduğuna göre P noktasının bileşimi A, B ve C'nin kütle yüzdeleri cinsinden

$$A = 0,304 \cdot 0,300 = 0,091 = \% 9,1 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,304 \cdot 0,595 = 0,181 = \% 18,1 \text{ NH}_4\text{NO}_3$$

$$C = 0,304 \cdot 0,105 + 0,696 = 0,728 = \% 72,8$$

NH_4Cl
 olarak hesaplanır. Çöken NH_4Cl miktarının toplam NH_4Cl miktarına oranı

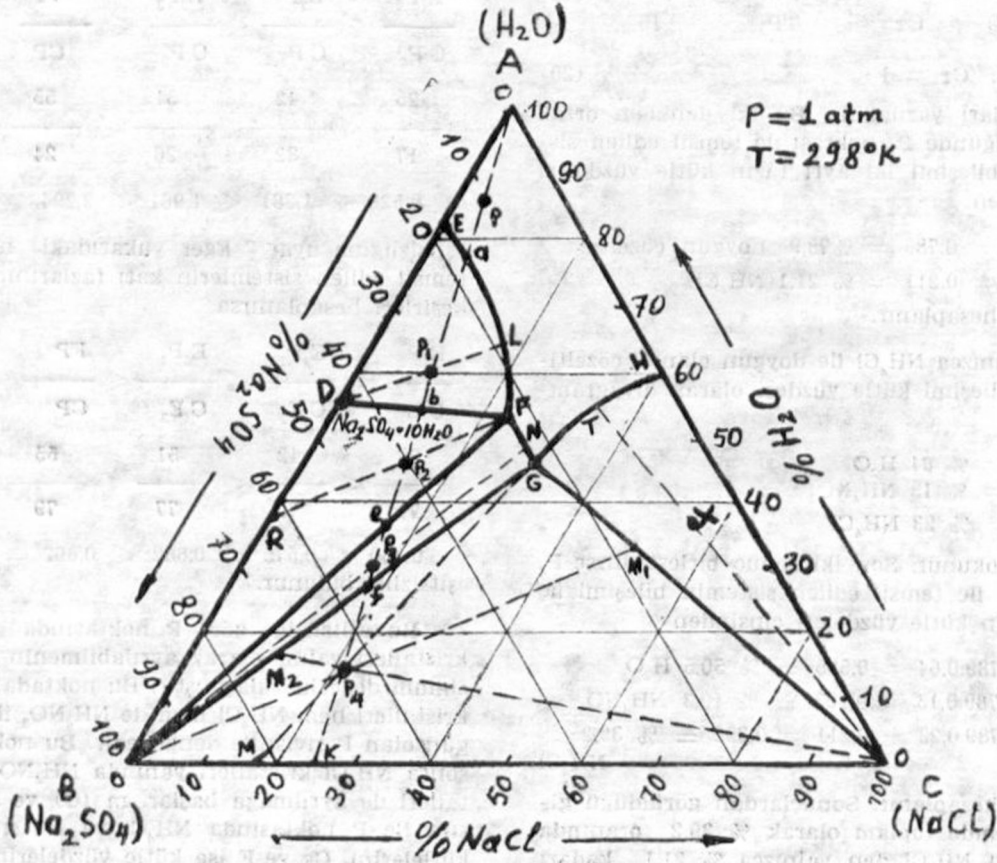
$$k = \frac{C_F}{C} = \frac{0,696}{0,728} = 0,956 = \% 95,6 \quad (26)$$

olarak ele geçer. Yani toplam NH_4Cl için % 95,6'sı saf olarak çözüldüğüden ayrılabilir. Bu duruma göre % 80 NH_4Cl içeren 500 kg'lık $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ karışımı suda çözülüp tekrar kristallendirilirse

$$500 \cdot 0,80 \cdot 0,956 = 382,4 \text{ kg}$$

saf NH_4Cl ele geçer.

$\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ sistemi — Bu sistemin üçlü diyagramı şekilde 2'de gösterilmiştir. Bu sistemin en önemli özelliği Na_2SO_4 ile H_2O 'nun $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ hidratını oluşturmasıdır.



Şekil — 2

Grafikte görülen E noktası yalnızca $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ karışımında doygun çözeltiyi temsil eder. Bu doygun çözeltide bulunan bileşenlerin kütle yüzdeleri grafikten

$$A = \% 83 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = \% 17 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

olarak okunur. Bu doygun çözelti içine daha fazla Na_2SO_4 eklenirse Na_2SO_4 yerine $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ H_2O hidratı kristalleri ayrılır. Bu hidratın yüzde bileşimi grafikten

$$A = \% 56 \text{ H}_2\text{O}$$

$B = \% 44 \text{ Na}_2\text{SO}_4$
 olarak okunur. H_2O ve Na_2SO_4 in formül ağırlıkları sıra ile 18 ve 142 olduğuna göre

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{56}{18} : \frac{44}{142} = \frac{3,0}{0,3} = 10 \quad (27)$$

olarak hesaplanır. Buna göre hidratın formülü

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
şeklinde olmalıdır.

E bileşimli $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ karışımına NaCl eklenmeye başlayınca $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ hidrati ile doymun olan ve içinde doymamış olarak NaCl bulunan çözeltinin bileşimi E F boyunca değişir. F noktasına gelindiğinde hidrat ile doymun olan çözelti Na_2SO_4 ile de doymun hale gelir. Yalnızca Na_2SO_4 ile doymun olan çözeltinin bileşimi FG eğrisi boyunca değişir. H noktası NaCl ün su içindeki doymun çözeltisini temsil eder. Bu doymun çözeltinin bileşimi

A = % 60 H_2O
C = % 40 NaCl

olarak grafikten okunur. Bu ikili karışıma Na_2SO_4 eklendikçe NaCl ile doymun çözeltinin bileşimi HG eğrisi boyunca değişir. G noktası ile temsil edilen çözelti hem B hem de A ile doymundur. E,D,F,G ve H noktalarının yerleri sıcaklıkla değişir.

Bu karışım için her bölgedeki faz sayısı, sistem ve serbestlik derecesi tablo 2A'da özetlenmiştir.

TABLO — 2A

Bölge	F	Sistem	S
A E F G H A	1	Doymamış çözelti	2
E F D E	2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + \text{EF}$ doymun çözeltisi	1
D F B D	3	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{F}$ doymun çözeltisi	0
B F G B	2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{FG}$ doymun çözeltisi	1
B G C B	3	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{G}$ doymun çözeltisi	0
C H G C	2	$\text{NaCl} + \text{HG}$ doymun çözeltisi	1

Diyagramdan faydalanmak amacı ile, önce % 25 NH_4Cl içeren 70 kg $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ karışımı alıp 430 kg suda çözerek homojen bir karışım hazırlayalım. Böyle bir sistemde kütle yüzdeleri hesaplanırsa

$$A = 430 / (430 + 70) = 430/500 = 0,860 \\ = \% 86,0 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = (70 \cdot 0,75) / (500) = 52,5 / 500 = 0,105 \\ = \% 10,5 \text{ NH}_4\text{NO}_3$$

$$C = (70 \cdot 0,25) / (500) = 17,5 / 500 = 0,035 \\ = \% 3,5 \text{ NH}_4\text{Cl}$$

olarak bulunur. Bu sistem diyagramda işaretlenirse P noktası elde edilir.

P noktası ile temsil edilen sistemden sabit basınç ve sıcaklıkta yavaş yavaş su uzaklaştırılırsa a noktasına gelindiğinde $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ kristalleri ayrılmaya başlar. Bu ayrılma da alınan herhangi bir P_1 noktasında sistemde bulunan $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ile doymun sıvının kütesinin, ayrılan $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin kütesine oranı ve kütle kesirleri toplamı b noktasına kadar devam eder, a ile b arasında için

$$\frac{m(\text{L doymun sıvısı})}{m(\text{D katısı})} = \frac{L}{D} \\ \frac{DP_1}{LP_1} = \frac{12,5}{10,5} \quad (28)$$

$$L + D = 1 \text{ yazılıdır.} \quad (29) \\ \text{Son iki denklemin ortak çözümünden}$$

$$L = 0,544 = \% 54,4 \text{ doymun sıvı} \\ D = 0,456 = \% 45,6 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$$

bulunur. Grafikten L soymun sıvısının bileşimi % 64 H_2O , % 18 Na_2SO_4 ve % 18 NaCl olarak bulunduğundan L içinde

$$A = 0,544 \cdot 0,64 = 0,348 = \% 34,8 \text{ H}_2\text{O} \\ B = 0,544 \cdot 0,18 = 0,098 = \% 9,8 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \\ C = 0,544 \cdot 0,18 = 0,098 = \% 9,8 \text{ NaCl}$$

vardır. D hidrati içinde de A ve B nin kütle yüzdeleri göz önüne alınarak yazılan

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}} = \frac{180}{322} = \frac{A}{0,456} \quad (30)$$

$$A + B = 0,456 \quad (31) \\ \text{eşitliklerinden}$$

$$A = 0,255 = \% 25,5 \\ B = 0,201 = \% 20,1$$

şeklinde hesaplanır. Son üç sonuçtan P_1 noktasında A,B ve C kütle yüzdeleri cinsinden bileşim :

$$A = 0,348 + 0,255 = 0,603 = \% 60,3 \text{ H}_2\text{O} \\ B = 0,098 + 0,201 = 0,299 = \% 29,9 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \\ C = 0,098 = \% 9,8 \text{ NaCl}$$

olarak hesaplanır. Aynı sonuçlar grafikten doğrudan doğruya okunabileceği gibi,

$$\frac{A}{(B+C)} = \frac{KP_1}{AP_1} = \frac{54}{36} \quad (32)$$

$$\frac{B}{C} = \frac{CK}{BK} = \frac{75}{25} \quad (33)$$

$$A + B + C = 1 \quad (34)$$

eşitliklerinin ortak çözümünden de elde edilir.

P noktasından P₁ noktasına gelindiğinde sistemden uzaklaşan su miktarını hesaplamak mümkündür. Kütle kesirleri oranı, kütlelerin oranına eşit olacağından, suyun kütle azalması

$$\frac{m(A)_P - m(A)_{P_1}}{m(B) + m(C)} = \left(\frac{A}{B+C} \right)_{P_1} - \left(\frac{A}{B+C} \right)_{P_1} \quad (35)$$

$$\frac{\Delta m(A)}{70} = \frac{0,860}{0,140} - \frac{0,603}{0,397}$$

$$\Delta m(A) = (6,14 - 1,52) \cdot 70 = 323,4 \text{ kg}$$

olarak hesaplanır. Sistemde geriye

430,0 - 323,4 = 106,6 kg su kalır. Bu su, P₁ sisteminde % 60,3 oranında olup % 34,8'i çözücü, % 25,5'i ise hidrat halindedir. Buradan çözücü ve hidrat halindeki su miktarları

$$m(\text{su, hidrat}) = (106,6/60,3) \cdot 25, = 45,1 \text{ kg}$$

$$m(\text{su, çözücü}) = (106,6/60,3) \cdot 34,8 = 61,1 \text{ kg}$$

olarak hesaplanır.

Ayrıca P₁ noktasında bulunan Na₂SO₄·10 H₂O hidratının miktarı, toplam kütle olan

$$106,6 + 70 = 176,6 \text{ kg.}$$

değerinin % 45,6 sı olmalıdır. Buna göre

$$m(\text{hidrat}) = 176,6 \cdot 0,456 = 80,5 \text{ kg}$$

olur.

Sabit basınç ve sıcaklıkta sistemden su uzaklaştırılmağa devam edilirse b noktasına gelindiğinde maksimum miktarda Na₂SO₄·10 H₂O kristalleri ayrılır. Bu kristaller hem Na₂SO₄·10 H₂O hem de Na₂SO₄ ile doymuş olan F sıvısı ile dengededir. Burada ayrılan Na₂SO₄·10 H₂O nun kütlesi yukarıda yapılanlara benzer yolla bulunur. b noktası ile temsil edilen sistemde grafikten

$$D = \frac{Fb}{DF} = \frac{11,5}{22,5} = 0,511 = \% 51,1$$

$$Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O = \frac{Db}{DF} = \frac{11,0}{22,5} = 0,489 = \% 48,9$$

doymuş çözelti olarak hesaplanır.

Sistemden daha fazla su uzaklaştırılırsa D kristalleri yanında B kristalleri de ayrılmağa başlar ve bu kristaller hem B hem de D ile doymuş olan F sıvısı ile dengededir. P₂ noktasında sistemde bulunan D, B ve F fazlarının kütle yüzdeleri, grafikten yazılabilir.

$$\frac{F}{(B+D)} = \frac{RP_2}{FP_2} = \frac{19,5}{14,5} \quad (36)$$

$$\frac{B}{D} = \frac{DR}{BR} = \frac{17,5}{37} \quad (37)$$

$$B + D + F = 1 \quad (38)$$

denklemlerin ortak çözümünden

$$F = 0,573 = \% 57,3 \text{ doymuş çözelti}$$

$$B = 0,137 = \% 13,7 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$D = 0,290 = \% 29,0 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$$

olarak bulunur. F doymuş çözeltisi için diyagramdan

$$A = \% 54 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = \% 23 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = \% 23 \text{ NaCl}$$

denkleminin ortak çözümünden

$$A = 0,160 = \% 16,0 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,13 = \% 13,0 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

bulunur. Son üç sonuç birleştirildiğinde P₂ noktasındaki sistemin A, B ve C cinsinden kütle yüzdeleri

$$A = 0,310 + 0,160 = 0,47 = \% 47,0 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,137 + 0,132 + 0,130 = 0,400 = \% 40,0 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = 0,130 = \% 13,0 \text{ NaCl}$$

olarak hesaplanır. Aynı sonuçlar diyagramdan doğrudan doğruya okunabilir.

Buna göre P₁ den P₂ ye gelindiğinde sistemden uzaklaşan suyun kütlesi

$$\frac{m(A)_{P_1} - m(A)_{P_2}}{m(B) + m(C)} = \left(\frac{A}{B+C} \right)_{P_1} - \left(\frac{A}{B+C} \right)_{P_2}$$

$$\frac{\Delta m(A)}{70} = \frac{0,603}{0,397} - \frac{0,470}{0,530}$$

$$\Delta m(A) = 44,1 \text{ kg}$$

dir. P₁ noktasında sistemdeki suyun kütlesi 106,6 kg olduğundan P₂ noktasındaki suyun kütlesi

$$106,6 - 44,1 = 62,5 \text{ kg}$$

dir. Bu durumda sistemin kütlesi

$$62,5 + 70,0 = 132,5 \text{ kg}$$

olarak hesaplanır.

Sabit basınç ve sıcaklıkta sistemden su uzaklaştırmaya devam edilirse B kristallerinin kütle yüzdesi D kristallerininkine göre artmaya başlar ve e noktasına gelindiğinde D hidrati ortadan kalkar. e noktasında hem D hem de B ile doymun olan F sıvısı ile denge halinde bulunan B kristalleri vardır. e den F ye doğru gidildiğinde sistemde bileşimi FG boyunca değişen ve yalnızca B ile doymun olan çözelti ile B kristalleri denge halinde bulunur. Bu bölgede alınan herhangi bir P₃ noktasındaki sistemi incelemek için önce P₃B köşesi ile birleştirilip uzatılarak FG üzerindeki N noktası elde edilir. P₃ ile temsil edilen sistemde

$$\frac{N}{B} = \frac{BP_3}{NP_3} = \frac{41,5}{26,5} \quad (39)$$

$$N + B = 1 \quad (40)$$

bağıntılarının ortak çözümünden

$$N = 0,61 = \% 61 \text{ doymun çözelti}$$

$$B = 0,39 = \% 39 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

bulunur. N doymun çözeltisi için diyagramdan

$$A = \% 49 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = \% 23 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = \% 28 \text{ NaCl}$$

okunur. Bu durumda % 61 lik N çözeltisi içinde A,B, ve C nin kütle yüzdeleri

$$A = 0,61 \cdot 0,49 = 0,30 = \% 30 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,61 \cdot 0,23 = 0,14 = \% 14 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = 0,61 \cdot 0,28 = 0,17 = \% 17 \text{ NaCl}$$

olarak hesaplanır. Sonuçların birleştirilmesi ile P₃ noktasında A,B ve C nin kütle yüzdeleri

$$A = 0,30 = \% 30 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,39 + 0,14 = 0,53 = \% 53 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = 0,17 = \% 17 \text{ NaCl}$$

olarak bulunur. Aynı sonuçlar diyagramdan doğrudan doğruya okunur veya bir başka yoldan da hesaplanabilir.

P₂ den P₃ noktasına gelinceye kadar sistemden uzaklaştırılan suyun kütlesi daha önce yapıldığı gibi

$$\frac{\Delta m(A)}{m(B)+m(C)} = \left(\frac{A}{B+C} \right)_{P_2} - \left(\frac{A}{B+C} \right)_{P_3} \quad (41)$$

$$\frac{\Delta m(A)}{70} = \frac{0,470}{0,530} - \frac{0,30}{0,70}$$

$$\Delta m(A) = 32,1 \text{ kg bulunur.}$$

Sistemde P₂ noktasında 62,5 kg su varken P₁ noktasında

$$62,5 - 32,1 = 30,4 \text{ kg}$$

su kalmıştır. Bu durumda sistemin toplam kütlesi

$$30,4 + 70,0 = 100,4 \text{ kg olur.}$$

Sistemden sabit basınç ve sıcaklıkta su uzaklaştırmaya devam edersek f noktasına gelindiğinde B kristalleri hem B hem de C ile doymun olan G çözeltisi ile dengeededir. Daha fazla su uzaklaştırılırsa sistemin bileşimi f den K ya doğru kayar. fK üzerinde herhangi bir P₄ noktası ile temsil edilen sistemi analiz etmek için bu nokta hemen G ile birleştirilerek M noktası bulunur. Şekil 1 de M noktası için ne yapılmış ise şekil 2 deki P₄ noktası için de aynı işlemleri tekrarlayabiliriz. Bu maksatla P₄ ile temsil edilen sistemin önce G,B ve C cinsinden kütle yüzdelerini bulalım. Grafikten ölçerek

$$\frac{G}{(B+C)} = \frac{MP_4}{GP_4} = \frac{16,5}{37,5} \quad (42)$$

$$\frac{B}{C} = \frac{CM}{BM} = \frac{82,5}{17,5} \quad (43)$$

$$G + B + C = 1 \quad (44)$$

bağıntıları yazılır. Bu bağıntılar ortak çözümlürse kütle yüzdeleri

$$G = 0,305 = \% 30,5 \text{ doymun çözelti}$$

$$B = 0,573 = \% 57,3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = 0,122 = \% 12,2 \text{ NaCl}$$

bulunur. G doymun çözeltisi için diyagramdan kütle yüzdeleri

$$A = \% 46,5 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = \% 23 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = \% 30,5 \text{ NaCl}$$

olarak okunur. Buradan % 30,5 lik G içindeki

$$A = 0,305 \cdot 0,465 = 0,142 = \% 14,2 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,305 \cdot 0,230 = 0,070 = \% 7,0 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = 0,305 \cdot 0,305 = 0,093 = \% 9,3 \text{ NaCl}$$

olarak hesaplanır. Son üç sonucun birleştirilmesinden P₁ noktası ile temsil edilen sistemde bileşenlerin kütle yüzdeleri

$$A = \% 14,2 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,573 + 0,070 = 0,643 = \% 64,3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = 0,122 + 0,093 = 0,215 = \% 21,5 \text{ NaCl}$$

olarak hesaplanır. Aynı sonuçlar diyagramdan doğrudan doğruya okunabilir veya şekil 1 de izah edilen diğer yoldan bulunabilir.

Benzer çözümler P₄ noktasını B yahut da C köşesine birleştirip M₁ ve M₂ noktalarını bularak da yapılabilir.

P₃ den P₄ noktasına gelindiğinde sistemdeki suyun azalma miktarı

$$\frac{\Delta m(\text{H}_2\text{O})}{70} = \left(\frac{A}{B+C} \right)_{P_3} - \left(\frac{A}{B+C} \right)_{P_4} \quad (45)$$

$$\frac{\Delta m(\text{H}_2\text{O})}{70} = \frac{0,30}{0,70} - \frac{0,142}{0,858}$$

$m(\text{H}_2\text{O}) = 18,4$
olarak bulunur. P_3 noktasında sistemde 30,4 kg su varken P_4 de

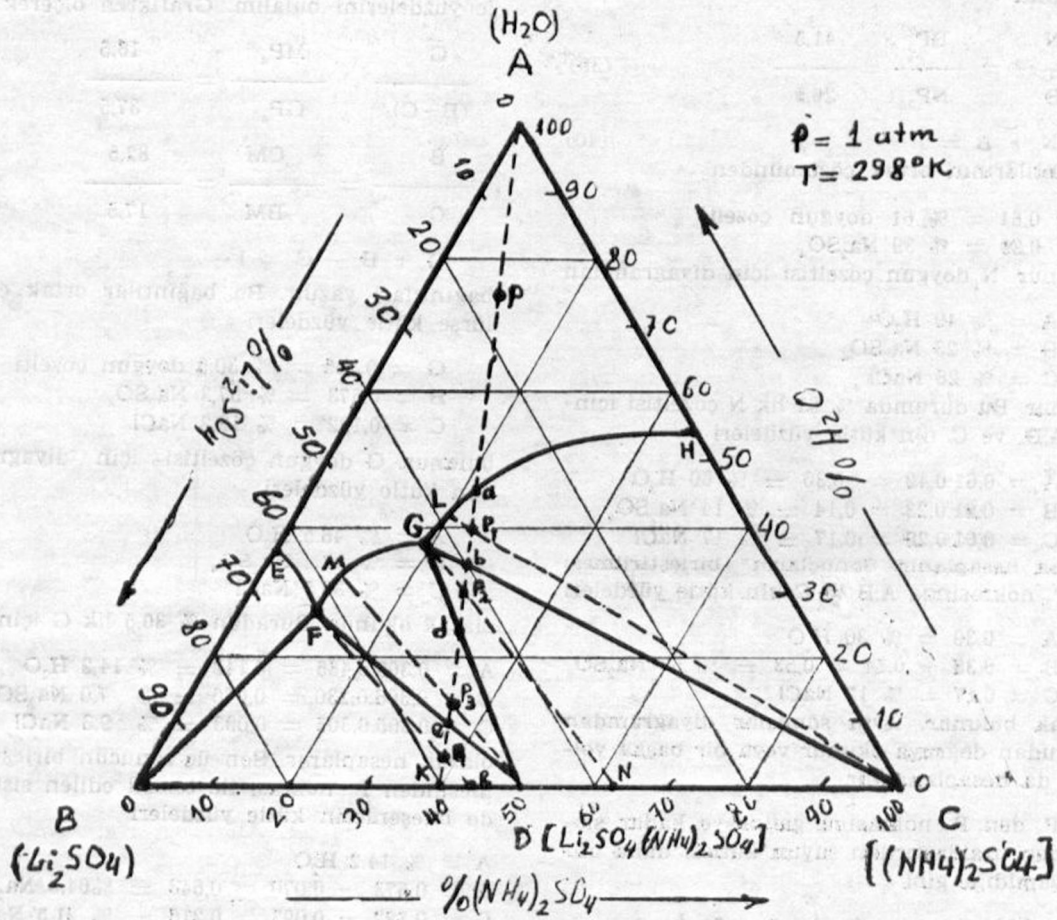
$30,4 - 18,4 = 12,0$ kg su kalmıştır. Bu durumda sistemin toplam kütlesi $12,0 + 70 = 82$ kg dır.

P_4 den K ya doğru gidildikçe sistemdeki su miktarı azalır ve K noktasında % 25 NaCl,

% 75 Na_2SO_4 ihtiva eden ikili karışım arta kalır.

Şekil 2'deki X noktası ile temsil edilen sistemin analizi, X noktası C ile birleştirilip T bulunduktan sonra şekil 1 deki P_4 noktasındaki gibi yapılır.

$\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sistemi. Bu sistemin diyagramı şekil 3'de gösterilmiştir. Bu sistemde en önemli özellik belli bölgede $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çifte tuzunun oluşumudur.



Şekil — 3

Grafikte görülen E noktası Li_2SO_4 in su içindeki doymuluk konsantrasyonunu, H noktası ise $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in su içindeki doymuluk konsantrasyonunu kütle yüzdesi olarak belirtmektedir. Doymun Li_2SO_4 çözeltisine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eklendiğinde çözeltinin bileşimi HG boyunca değişir. Doymun $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltisine Li_2SO_4 eklendiğinde çözeltinin bileşimi HG boyunca

değişir. FG boyunca bileşimi değişen çözelti yalnızca D çifte tuzu ile doymundur. F ile temsil edilen çözelti hem B hem de D ile, G ile temsil edilen çözelti ise hem C hem de D ile doymundur. Sıcaklık değiştiğinde E, F, G ve H noktalarının yerleri de değişir. Bu karışım için her bölgedeki faz sayısı, sistem ve serbestlik derecesi tablo 3 de gösterilmiştir.

Tablo — 3

Bölge	F	Sistem	S
A E F G H A	1	Doymamış çözelti	2
B E F B	2	$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{EF}$ doymun çözeltisi	1
D F G D	2	$\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FG}$ doymun çözeltisi	1
C G H C	2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{HG}$ doymun çözeltisi	1
B F D B	3	$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{F}$ doymun çözelti	0
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$	
C G D C	3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{G}$ doymun çözelti	0

Şekil 2. de homojen bölgede alınan bir P noktası ile temsil edilen sistemin bileşimi diyagramdan kütle yüzdeleri cinsinden

$$\begin{aligned} A &= \% 74,5 \text{ H}_2\text{O} \\ B &= \% 15,0 \text{ Li}_2\text{SO}_4 \\ C &= \% 10,5 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

olarak okunur. Sabit sıcaklık ve basınçta sistemden su uzaklaştırılırsa a noktasına kadar karışım homojen kalır. a noktasında çözelti $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ile doymunlaşacağından $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kristalleri ayrılmaya başlar. P₁ noktasında ayrılan C kristalleri L sıvısı ile dengededir. P₁ sistemini oluşturan fazların kütle yüzdeleri

$$\frac{L}{C} = \frac{CP_1}{LP_1} = \frac{65,5}{3,5} \quad (46)$$

$$L + C = 1 \quad (47)$$

denklemlerinin ortak çözümünden

$$\begin{aligned} L &= \% 94,9 \text{ doymun sıvı} \\ C &= \% 5,1 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

olarak bulunur. L noktası ile temsil edilen sistemin bileşimi diyagramdan kütle yüzdeleri cinsinden

$$\begin{aligned} A &= \% 41,5 \text{ H}_2\text{O} \\ B &= \% 38,0 \text{ Li}_2\text{SO}_4 \\ C &= \% 20,5 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

olarak okunur. Buradan P₁ sisteminin A,B,C cinsinden bileşimi

$$\begin{aligned} A &= 0,949 \cdot 0,415 = 0,394 = \% 39,4 \text{ H}_2\text{O} \\ B &= 0,949 \cdot 0,38 = 0,361 = \% 36,1 \text{ Li}_2\text{SO}_4 \\ C &= 0,949 \cdot 0,205 + 0,051 = 0,245 = \\ &\quad \% 24,5 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

olarak hesaplanır. Aynı bileşim diyagramdan da doğrudan doğruya okunabilir.

Sistemden su uzaklaştırmaya devam edersek b noktasına gelindiğinde, C kristalleri saf olarak maksimum miktarda ayrılmıştır. b noktasında % 90 G sıvısı ve % 10 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kristalleri vardır. b den d ye hareket ederken C kristalleri yanında D çifte tuzu kristalleri de ayrılmaya başlar. b ile d arasında herhangi bir P₂ noktası ile temsil edilen sis-

temde üç faz vardır. P₂ sisteminin bileşimi kütle yüzdeleri cinsinden

$$\frac{G}{(D+C)} = \frac{NP_2}{GP_2} = \frac{31,5}{8,5} \quad (48)$$

$$\frac{D}{C} = \frac{CN}{DN} = \frac{37,5}{13,5} \quad (49)$$

$$G + D + C = 1$$

denklemlerinin ortak çözümünden

$$G = 0,788 = \% 78,8 \text{ doymun çözelti}$$

$$C = 0,056 = \% 5,6 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

$$D = 0,166 = \% 16,6 \text{ Li}_2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

olarak hesaplanır. G sisteminin bileşimi bulunup son sonuçla birleştirilir ve P₂ sisteminin A,B,C kütle yüzdeleri cinsinden bileşimi bulunur. Aynı bileşim diyagramdan

$$A = \% 29,5 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = \% 42,0 \text{ Li}_2\text{SO}_4$$

$$C = \% 28,5 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

olarak okunur.

Sistemden su uzaklaştırmaya devam ederse d noktasında $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kristallerinin hepsi $\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çifte tuzu haline dönüşür. d ile e arasında yalnızca G F doymun sıvısı ile dengede olan D kristalleri ayrılır. d ile e arasında herhangi bir P₃ noktasında M doymun çözeltisinin ve M ile dengede olan D kristallerinin kütle yüzdeleri, diyagramdan yazılabilen,

$$\frac{M}{D} = \frac{DP_3}{MP_3} = \frac{12}{23} \quad (51)$$

$$M + D = 1 \quad (52)$$

denklemlerinin ortak çözümünden

$$M = 0,343 = \% 34,3 \text{ doymun sıvı}$$

$$D = 0,657 = \% 65,7 \text{ Li}_2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

olarak bulunur. P₃ sisteminin A,B,C cinsinden bileşimi hesapla veya diyagramdan

A = % 12 H₂O
 B = % 53 Li₂SO₄
 C = % 25 (NH₄)₂SO₄

olarak bulunur. Sistemden sabit basınç ve sıcaklıkta su uzaklaştırmağa devam edersek e noktasında D çifte tuzu yanında Li₂SO₄ kristalleri de ayrılmaya başlar. e den K ya gelindiğinde su tamamen uzaklaşmış olur. e ile K arasında herhangi bir P₄ sisteminde üç fazın kütle yüzdeleri

$$\frac{F}{(B+D)} = \frac{RP_4}{FP_4} = \frac{5,5}{26} \quad (53)$$

$$\frac{B}{D} = \frac{DR}{BR} = \frac{6}{44} \quad (54)$$

$$F + B + D = 1 \quad (55)$$

denklemlerinin ortak çözümünden

$$F = 0,175 = \% 17,5 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = 0,099 = \% 9,9 \text{ Li}_2\text{SO}_4$$

$$D = 0,726 = \% 72,6 \text{ Li}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

olarak hesaplanır. Ayrıca P₄ sisteminde A,B,C nin kütle yüzdeleri

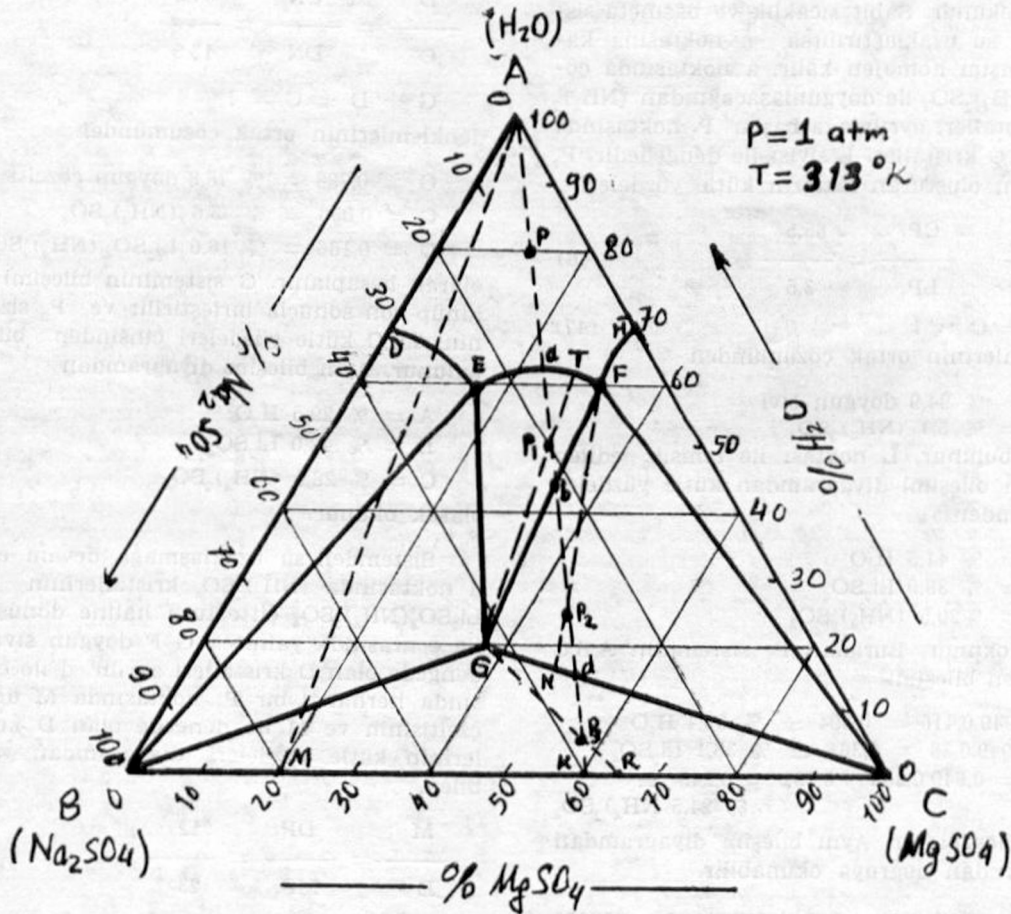
$$A = \% 4 \text{ H}_2\text{O}$$

$$B = \% 58 \text{ Li}_2\text{SO}_4$$

$$C = \% 38 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

olarak diyagramdan okunur.

H₂O — Na₂SO₄ — MgSO₄ sistemi. Bu sistemin üçlü diyagramı şekil 4 de gösterilmiştir. Bu sistemin yukarıda görülen diyagramlardan ayrıcalığı G noktası ile temsil edilen ve üç bileşenden oluşan hidrat halinde yeni bir çifte tuzun varlığıdır.



Şekil — 4

Bu diyagramda görülen D,E,F ve H noktalarının temsil ettikleri sistemler daha önceki örneklerde olduğu gibi açıklanabilir. Grafikten, D ile temsil edilen doymun çözeltinin

% 32,5 Na₂SO₄, H ile temsil edilen doymun çözeltinin ise % 32 MgSO₄ içerdiği görülmektedir. E ile temsil edilen sistemin bileşimi kütle yüzdeleri cinsinden

- A = % 59,5 H₂O
 B = % 25,0 Na₂SO₄
 C = % 15,5 MgSO₄

olarak grafikten okunur. Benzer şekilde F sisteminin bileşimi

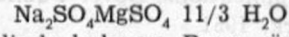
- A = % 60,0 H₂O
 B = % 8,5 Na₂SO₄
 C = % 31,5 MgSO₄

olarak ele geçer. G noktası ile temsil edilen sistemin bileşimi ise kütle yüzdeleri cinsinden

grafikten

- A = % 20 H₂O
 B = % 43 Na₂SO₄
 C = % 37 MgSO₄

olarak okunur. Bu sonuçtan G ile gösterilen hidrat halindeki çifte tuzun formülü yaklaşık olarak



şeklinde bulunur. Buna göre şekil 4 deki sistem için aşağıdaki tablo düzenlenebilir.

Tablo — 4

Bölge	F	Sistem	S
A D E F H A	1	Doymamış çözelti	2
B D E B	2	Na ₂ SO ₄ + D E doygun çözeltisi	1
B E G B	3	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .11/3 H ₂ O + E doygun çözeltisi	0
E F G E	2	Na ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .11/3 H ₂ O + EF doygun çözeltisi	1
C F G C	3	MgSO ₄ + Na ₂ SO ₄ 11/3 H ₂ O + F doygun çözeltisi	0
C F H C	2	MgSO ₄ + HF doygun çözeltisi	1
B G C B	3	Na ₂ SO ₄ + MgSO ₄ + Na ₂ SO ₄ MgSO ₄ . 11/3 H ₂ O	0

diyagramda P ile temsil edilen ve bileşimi kütle yüzdeleri cinsinden % 80 H₂O, % 8 Na₂SO₄ ve % 12 MgSO₄ olan doymamış çözeltiden sabit basınç ve sıcaklıkta su uzaklaştırılırsa PK doğrusu üzerindeki bütün noktaların temsil ettiği sistemlere varılır. Önce a noktasında hidrat halindeki G çifte tuzu ayrılmağa başlar. P₁ noktasında sıvı fazın katı fazın kütle yüzdeleri diyagramdan yazılabilen

$$\frac{G}{T} = \frac{TP_1}{GP_1} = \frac{10,5}{27,5} \quad (56)$$

$$G + T = 1 \quad (57)$$

denkleminin ortak çözümünden

$$G = \% 27,6 \text{ Na}_2\text{SO}_4\text{.MgSO}_4\text{.11/3 H}_2\text{O}$$

$$T = \% 72,4 \text{ doygun çözelti}$$

olarak hesaplanır. Ayrıca P₁ sisteminde

$$A = \% 50 \text{ H}_2\text{O}, B = \% 20 \text{ MgSO}_4, C = \% 30 \text{ MgSO}_4$$

bulunduğu diyagramdan okunur.

Su uçurularak b noktasına gelindiğinde hem G hem de C ile doygun F çözeltisi elde edilir ve G kristalleri yanında b den sonra MgSO₄ ayrılmaya başlar. Herhangi bir P₂ noktasında F, G ve C fazlarının kütle yüzdeleri diyagramdan yazılabilen

$$\frac{F}{(G+C)} = \frac{NP_2}{FP_2} = \frac{7,5}{30,5} \quad (58)$$

$$\frac{G}{C} = \frac{46}{10} \quad (59)$$

$$F + G + C = 1 \quad (60)$$

denklemlerinin ortak çözümünden

$$F = \% 19,7 \text{ doygun çözelti}$$

$$C = \% 14,3 \text{ MgSO}_4$$

$$G = \% 66,0 \text{ Na}_2\text{SO}_4\text{.MgSO}_4\text{.11/3 H}_2\text{O}$$

olarak hesaplanır.

Su uçurularak d noktasına gelindiğinde sıvı faz tamamen ortadan kalkar. G ve C yanında B kristalleri ayrılmaya başlar. K noktasında ise G kristalleri tamamen ortadan kalkar ve B+C karışımı kalır. d ile K arasında herhangi bir P₃ noktasında üç ayrı katı fazın kütle yüzdeleri diyagramdan yazılabilen

$$\frac{G}{(B+C)} = \frac{RP_3}{GP_3} = \frac{7}{18} \quad (61)$$

$$\frac{B}{C} = \frac{CR}{BR} = \frac{35}{65} \quad (62)$$

$$G + B + C = 1 \quad (63)$$

denklemlerinin ortak çözümünden

$$B = \% 9,8 \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$C = \% 18,2 \text{ MgSO}_4$$

$$G = \% 72,0 \text{ Na}_2\text{SO}_4\text{.MgSO}_4\text{.11/3 H}_2\text{O}$$

olarak hesaplanır.

A M doğrusu üzerinde herhangi bir noktanın bileşimi de bulunduğu bölgenin özelliğine göre yukarıda anlatılan şekilde hesaplanabilir.

Kaynaklar

- 1) S.T. Bowden, Phase Rule and Phase Reactions, The Macmillan Company, New York, 1939
- 2) Findlay, Compbell, and Smith, The Phase Rule and Its Applications, Dover Publications, New York, 1951
- 3) J.S. Marsk, Principles of Phase Diagrams, McGraw — Hill Book Company, Inc., New York, 1935
- 4) J. E., Ricci, The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1951
- 5) Prutton, Brosheer. and Maron, J. Am Chem. Soc., 57, 1656 (1935)
- 6) A. W. Francis, J. Am. Chem. Soc., 76,393 (1954)
- 7) D. F. Othmer, R. E. White and E. Trueger: Ind. Eng. Chem; 33:1240 (1941)
- 8) K.A. Varteressian and M.R. Fenske : Ind. Eng. Chem., 29: 270 (1937)
- 9) A.W. Adamson, Understanding Physical Chemistry W.A. Benjamin, Ing., New York 1969
- 10) W. Matz, Die Thermodynamik des Wärme — und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik., Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt (Main) 1949
- 11) W. Guertler, Metall - Technisches Taschenbuch, Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig, 1939
- 12) R.E. Treybal, Liquid Extraction, McGraw — Hill Book Company, Inc. New York 1951
- 13) F. Wetmore and D.LeRoy Principles of Phase Equilibria, McGraw — Hill Book Company, Inc. New York 1951
- 14) Vernon and Brown, Ternary Liquid systems, J. Chem Ed., 14,143 (1937)
- 15) Mason, Rosen and Swift, Phase rule experiments, J. Chem — Ed. 18,437 (1941)
- 16) Sutton, Phase Models for ternary systems, J. Chem. Ed.,19,238 (1942)
- 17) G. Kortüm und H.D. Meisenheimer, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Springer - Verlag, Berlin 1952.

BİLİYORSUNUZ KI,

KİMYASAL ÜRÜNLERİNİZİN KALİTESİ

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI

"Kalite Belgesi",

**İLE BELGELENİR. AYRINTILI BİLGİ İÇİN ODAMIZA
BAŞVURUNUZ.**