



Kahramanmaraş Sutcu Imam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 11.08.2023

Kabul Tarihi : 27.09.2023

Received Date : 11.08.2023

Accepted Date : 27.09.2023

HİGROSKOPİK MADDELERİN ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİR SICAKLIK, BASINÇ VE KARIŞTIRMA KONTROLLÜ ULTRASONİK PİLOT REAKTÖR TASARIMI

ULTRASONIC PILOT REACTOR DESIGN: TEMPERATURE, PRESSURE AND ROTARY CONTROL CAN BE USED IN THE PRODUCTION OF HYGROSCOPIC MATERIALS

Sinan KÖSE^{1*} (ORCID: 0000-0002-6224-3388)*Fatma ULUSAL*² (ORCID: 0000-0001-6926-6251)*Salih Hakan YETGİN*³ (ORCID: 0000-0002-6068-9204)¹Tarsus Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Mersin, Türkiye²Tarsus Üniversitesi, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Mersin, Türkiye³Tarsus Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Sinan KÖSE, sinankose@tarsus.edu.tr

ÖZET

Çinko klorür, sodyum hidroksit, magnezyum oksit, kalsiyum oksit gibi maddeler kimyasal yapıları gereği kristalleri içerisine difüzyon/absorpsiyon gibi yollarla su tutarlar. Bu maddeler, higroskopik maddeler olarak adlandırılıp sıvı ve katılar maddelerden su uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Üretimleri amacıyla özel kapalı sistemler kullanılması gerekirken birlikte ortama giren veya maddenin absorpladığı suyun ortamdaki uzaklaştırılması ve kalsinasyon işlemleri için yüksek sıcaklıklarda tepkime odaları gerekmektedir. Higroskopik maddelerin tepkimesi sırasında ortaya çıkan gazların ortamdaki uzaklaştırılması veya ürünün nemlenmesi önlemek için su buharının sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Piyasada yer alan reaktörler incelendiğinde başta topaklanma, hantal yapıları, yüksek enerji gereksinimleri ve paketlenme süreçlerinde havayla temas gibi olumsuzluklar göstermektedirler. Bu çalışma ile kalsiyum oksit ve magnezyum oksit temel alınarak üzere, ilgili kimyasalların üretim prosesinde ve kimyasal tepkimelerinde kullanılmak amacıyla yeni bir pilot reaktör ünitesinin sınır şartlarının belirlenmesi ve 3B tasarımlarının yapılması amaçlanmıştır. Piyasada yaygın kullanımı olan reaktörler incelenerek sınır şartları belirlenmiştir. Belirlenen ihtiyaçlara göre 3 boyutlu tasarımları gerçekleştirilmiştir olup elde edilen verilere göre mevcut sistemlere göre %42 daha hafif, %50 daha küçük yeni bir sistem tasarlanmıştır. Çalışma ile en az %38 daha fazla ürün işleme kapasitesine sahip olup %25 oranında enerji kullanımını azaltan bileşenlerden oluşan yeni bir reaktörün tasarımı gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Higroskopik madde, reaktör tasarımı, higroskopik madde boyutlandırıcısı

ABSTRACT

Substances such-as zinc-chloride, sodium-hydroxide, magnesium-oxide, calcium-oxide retain water in-their crystals by means of diffusion/absorption due-to their chemical structure. These substances're called hygroscopic substances and are-used to remove water from liquids/solids. Although special closed systems're required for their production, reaction chambers at-high temperatures're required for the removal of-water that enters the environment or absorbed by material from environment and for calcination processes. It's necessary to remove gases formed during reaction of hygroscopic-substances from environment or to-remove water vapor from system to-prevent product from getting humid. When reactors in market're examined, they show negative aspects such-as clumping, bulky structures, high

ToCite: KÖSE, S., ULUSAL, F & YETGİN, S. H., (2023). HİGROSKOPİK MADDELERİN ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİR SICAKLIK, BASINÇ VE KARIŞTIRMA KONTROLLÜ ULTRASONİK PİLOT REAKTÖR TASARIMI. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(Özel Sayı), 1171-1176.

energy requirements and contact with air during packaging processes. In this study, it's aimed to determine boundary conditions and 3D designs of new pilot reactor unit to be used in-production process and chemical reactions of related chemicals, based-on calcium/magnesium oxide. Boundary conditions were determined by examining reactors that are widely used in market. 3D designs were made according to determined needs and according to data obtained, new system's designed, that is 42% lighter and 50% smaller than conventional systems. With study, new reactor was designed with components that have at-least 38% more product processing capacity and reduce energy use by 25%.

Keywords: Hygroscopic materials, reactor design, hygroscopic material sizing

GİRİŞ

Katı kimyasal maddelerin bir kısmı kimyasal yapıları gereği daha kararlı hale geçebilmek için kristalleri içerisine difüzyon ve absorpsiyon gibi yollarla su tutarlar. Çinko klorür, sodyum klorür, sodyum hidroksit, magnezyum oksit, kalsiyum oksit gibi maddeler bu kimyasal bileşiklere örnek verilebilir ve bu maddeler, higroskopik maddeler olarak adlandırılıp hem sıvı hem de katılar için ortamdan nemin ve suyun uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Higroskopik maddeler, normal şartlarda hava sıcaklığına ve ortam şartlarına bağlı olarak havada kütlece yüzde 0,2-4,0 kadar bulunan su buharı içeren hava ile temas ettiğinde su buharını absorplayarak nemlenmektedir. Nemlenme işleminin süresi, maddenin kimyasal yapısına ve bünyesine aldığı su miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bazı maddeler bu suyu birkaç günde bünyesine alırken bazı maddeler birkaç saniye süreyle hava ile temas ettiğinde bile nemlenmektedir. Bazı durumlarda bu işlem zararsız olsa da bazen su ile higroskopik maddelerin teması aşırı ısınma, patlama gibi sonuçlarla tamamlanabilmektedir. Haliyle bu olumsuzluklar higroskopik maddelerin üretilmesi, depolanması ve kullanılmasını oldukça zorlaştırarak dezavantajları oluşturmaktadır. Higroskopik maddelerin üretimi amacıyla özel kapalı sistemler kullanılması gerekmele birlikte ortama giren veya maddenin absorpladığı suyun ortamdan uzaklaştırılması ve kalsinasyon işlemleri için yüksek sıcaklıklarda tepkime odaları gerekmektedir (Liang vd., 2021; Deng vd., 2021; Wang vd., 2012; Olalekan ve Simonson, 2006). Higroskopik malzemeler suyu sadece "H₂O" şeklinde bünyesinde kristal suyu veya nem olarak absorplayabilecekleri gibi bazen de bu su ile tepkime vererek başka bir maddeye dönüşmektedir. Eğer madde suyu, kristal suyu veya nem olarak absorplarsa 70-80 °C gibi düşük sıcaklıklarda bile bu su desorplanarak madde eski haline döndürülebilmektedir. Buna örnek olarak sodyum asetat (NaCH₃COO) katısı verilebilir. Sodyum asetat kristal yapısında 3 tane su molekülü bulundurmaktadır ve 130 °C üzerinde kristal suyunu kaybederek susuz formunu oluşturur (Sharma vd., 1991). Ancak kalsiyum oksit (CaO) gibi maddeler su ile ısı vererek tepkimeye girip kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) oluşturmaktadır. Yeni oluşan ürünün fiziksel ve kimyasal birçok özelliği değişerek tamamen farklı bir madde gibi davranabilir.

Higroskopik malzemelerin absorpladıkları suyun uzaklaştırılması için en temel teknik ısıtmadır. Ancak ısıtma sonunda elde edilen susuz ürünün su veya nem ile aniden karşılaşması patlama gibi durumlara neden olabileceği için kapalı sistemlerin kullanılması gerekmektedir (Kallenberger ve Fröba, 2018). Bununla birlikte homojen bir ısıtma ve kurutma sırasında kalıplaşmanın/topaklaşmanın önüne geçebilmek amacıyla mekanik karıştırma sistemi bulunmalıdır. Higroskopik maddelerin tepkimesi sırasında ortaya çıkan gazların ortamdan uzaklaştırılması veya ürünün nemlenmesini önlemek için su buharının sistemden uzaklaştırılması veya inert bir gaz ile sirkülasyon yapılması gerekmektedir. Higroskopik maddelerin hem kristal suyu olarak yapılarına aldıkları hem de tepkime vererek yapılarına kattıkları suyun uzaklaştırılması için silindirik yapıdaki mekanik karıştırma sistemleri ön plana çıkmaktadır. Bu amaçla helis sistemler veya basit çubuklu karıştırıcılar kullanılmaktadır (He vd., 2021). Bu sistemlerin ısıtmalı ve ısıtmasız olanları mevcut olmakla birlikte bünyesine aldığı suyla tepkimeye giren malzemelerin susuzlaştırılması için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Kalsiyum hidroksit gibi bir malzemenin susuzlaştırılması için en az 650 °C, lityum hidroksit 780 °C, sodyum hidroksit için 700 °C üzerine çıkılması gerekmektedir (Kiat vd., 1998).

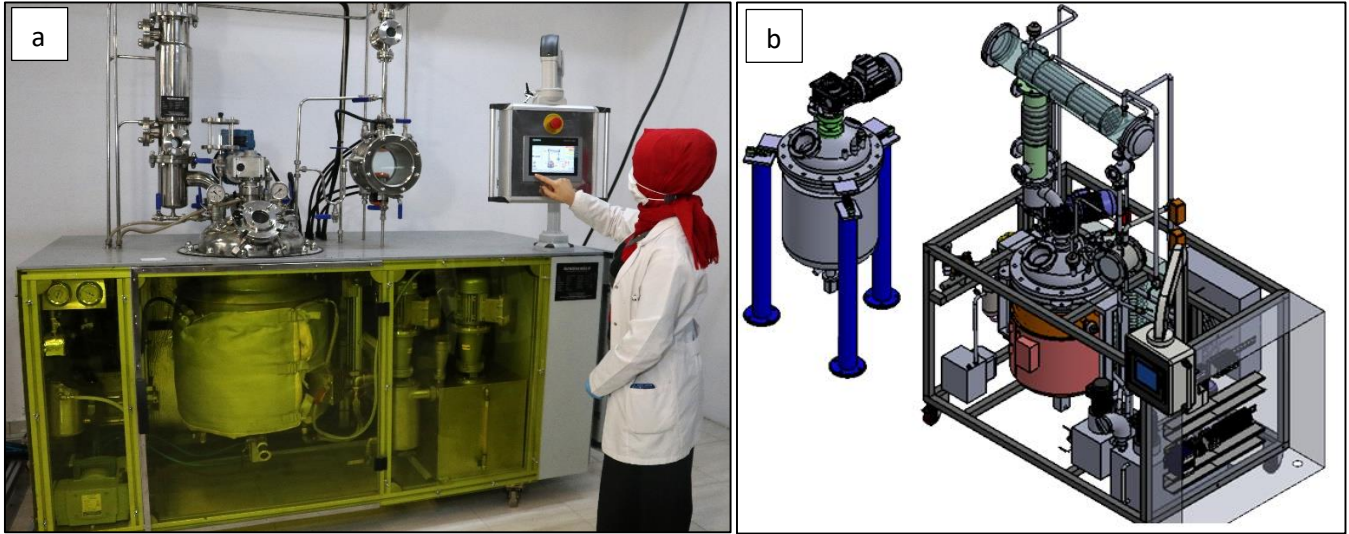
Kimyasal tozların susuzlaştırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. CN218047746 (U) — 2022-12-16 patente helis yapısında geliştirilmiş sistemler kullanılmış, helis sistemde karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir (European Patent Office, 2023a). Ancak kullanılan sistem taneciklerin istenen nem oranına kadar susuzlaştırılması için yetersiz kalmış ve bunun yanında katı tanecikleri topaklanarak istenmeyen boyutlara kadar büyümüştür. CN217662704 (U) — 2022-10-28 patent başvurusunda yapılan çalışmada karıştırma işlemi mekanik bir çubuk ile gerçekleştirilmiş ısıtma modülünün yanında işlem sonrası soğutma modülü de eklenmiştir (European Patent Office, 2023b). Sistemin temelini silindirik bir yapı oluşturmakla birlikte homojen özelliklere sahip topaklanma olmayan tozların üretilmesi için yetersiz olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeni ise mekanik karıştırma sırasında kör cephelerdeki yapışan maddelerin topaklanmasıdır. Örnekleri verilen sistemlerde topaklanma, homojen karışmama, yetersiz oranda susuzlaştırmanın yanı sıra yüksek enerji ve imalat maliyetleri de dezavantajları oluşturmaktadır.

Bu çalışmada higroskopik nano/mikropartiküllerin homojen karışmasını sağlayacak, istenen oranda susuzlaştırma sağlayacak mekanik karıştırmaya alternatif yeni bir yöntemin kullanıldığı silindirik borulardan meydana gelmiş ısıtma bileşenlerinin ortam içerisinde konumlandırıldığı ve bu borulardan yüksek hızla hareket eden hava ile homojen karıştırma sağlayan yeni bir reaktör sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sistem sayesinde topaklanma olmaksızın homojen karışmanın sağlandığı modüler yapıda soğutma, paketleme granülleştirme ünitelerinin yer aldığı prosesler için kesintisiz işlem yapmayı sağlayan bir sistemin tasarımı elde edilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Higroskopik maddelerin üretimi, stoklanması ve tepkimeleri incelendiğinde havadaki su buharının oldukça hızlı bir şekilde tepkime vermesiyle maddenin bozunduğu veya tepkimenin gerçekleşmesini engellediği görülmektedir. Bu amaçla tasarlanan ve kullanılan reaktörler incelendiğinde genelde kapalı ısıtma sisteminin varlığı söz konusudur. Bu sistemlerde 800-950 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışma yapıldığı ve maddenin spesifik özelliğinden kaynaklı tanecik boyutunun ayarlanması ve tepkime süresince mekanik karıştırma proseslerinin topaklanma vb., sorunlara neden olduğu görülmektedir. Ayrıca ülkemizde higroskopik madde tepkimelerinin yapılabileceği bir cihazın üretimi de söz konusu değildir.

Çalışmada piyasada yaygın olarak kullanılan konvansiyonel higroskopik madde reaktörleri incelenmiştir. Çukurova Teknoloji Geliştirme Bölgesinde faaliyet gösteren Kimya Vadisi A.Ş pilot tesisinde yer alan çok fonksiyonlu higroskopik madde üretim reaktörü (Şekil 1) incelenmiştir. Operatörler ve teknik datalar üzerinden sistemin dezavantajlı durumları tespit edilerek tasarlanacak olan yeni reaktörün sınır şartlarının oluşturulmasında bu veriler kullanılmıştır.



Şekil 1. a. Ultra Fonksiyonlu Higroskopik Madde Reaktörü, b. Reaktör Teknik Resmi

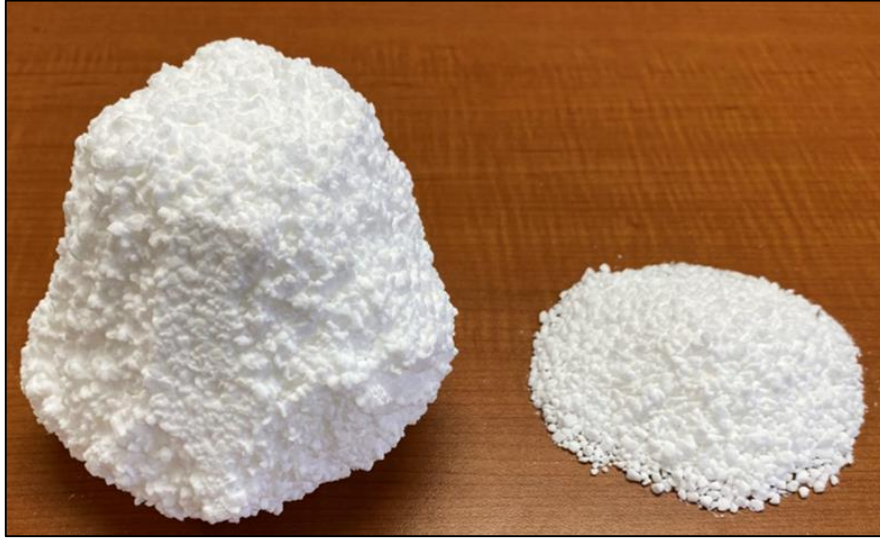
Şekil 1’de yer alan ve Kimya Vadisi A.Ş pilot tesisinde kullanılmakta olan higroskopik reaktörüne karşı piyasada konumlanmış ilgili ürüne rakip reaktörlerde incelenmiştir. GEA Group (Germany) büyesinde üretilen reaktörlerde incelenerek elde edilen veriler dahilinde 3 boyutlu tasarım aşamasına geçilmiştir.

Bilgisayar destekli (Computer Aided Design) programı için Solidworks 2018 (v2018, Groupe Industriel Marcel Dassault SAS, France) katı modelleme yazılımı kullanılmıştır. Katı modelleme programı ile farklı tasarımlar geliştirilmiş olup ön prototip öncesi kullanılacak olan teknik resim detayları elde edilmiştir. Elde edilen veriler ve tasarımların fikri ve sınai mülkiyet haklarının korunabilmesi amacıyla Türk Patent Enstitüsü (TPE- 2023/002235) nezdinde patent başvurusu yapılmıştır.

BULGULAR

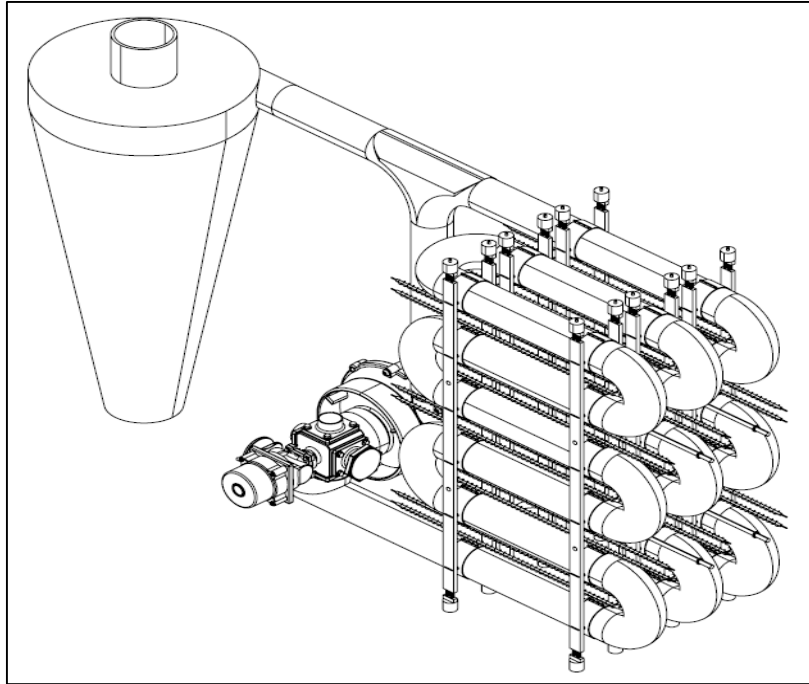
Piyasada kullanılmakta olan ürünler incelendiğinde başta topaklanma (Şekil 2) olmak üzere hantal yapıları, sistemi oluşturan bileşen sayılarının (component) fazlalığı, karıştırmada homojenlik problemi, topaklanma kaynaklı büyük

tanecik boyutları, mekanik karıştırıcıdan kaynaklı ürünün cidarlara yapışma sorunu, yüksek maliyetler, yüksek enerji tüketimi, yetersiz susuzlaştırma oranı, paketlenme ve diğer prosedürler için kısıtlı fonksiyonlar ön plana çıkmıştır.



Şekil 2. Hidratize Olmuş Higroskopik Maddelerin Topaklanması

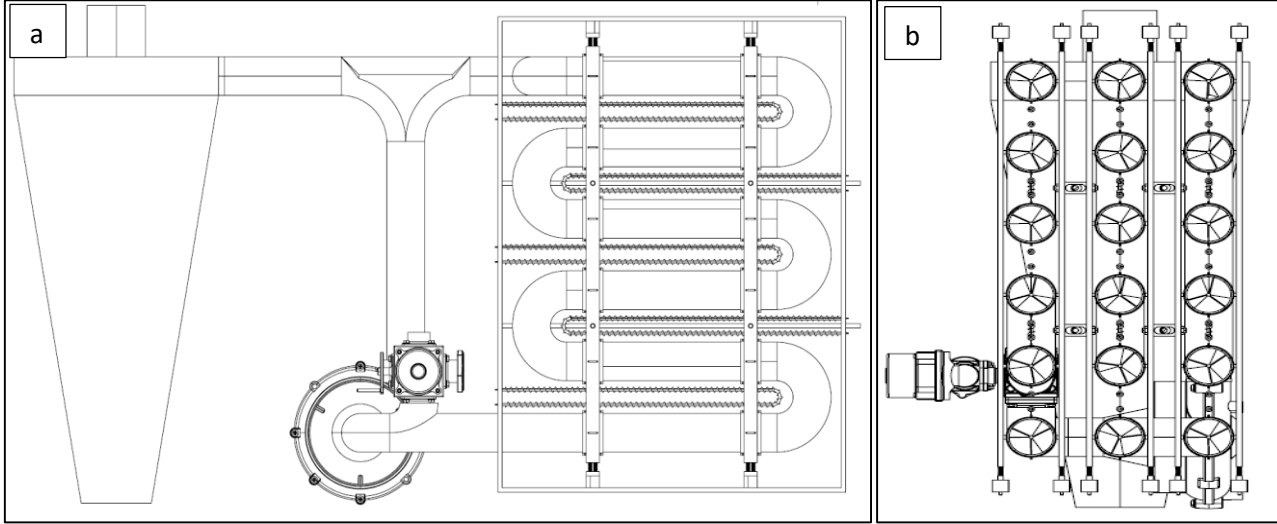
Tasarım öncesi mekanik karıştırma ünitesi yerine sıcak hava kullanılarak higroskopik maddelerin karıştırılması üzerine odaklanılmıştır. Bu amaçla mekanik karıştırma yönteminin aksine sıcak hava ile karıştırma tüpleri içerisinde higroskopik maddelerin karıştırılmasına odaklanılmıştır (Şekil 3). Bu tüpleri AISI 304 paslanmaz çelik malzemelerden tasarlanmış olup, sektörlere bağlı olarak oluşabilecek basınçlara karşı oldukça dirençlidir. Organik kimyasallara, inorganik kimyasallara ve renkli boyalara karşı dayanıklıdır. Karıştırma borularının et kalınlığı 2 mm alınarak sistemin tasarımı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ısıtıcılar konvansiyonel sistemlerdeki gibi dış ünite çerperine yerleştirilmeden karıştırma boruları içerisine konumlandırılmıştır. Mevcut sistemlerdeki bir diğer sorun olan topraklanma için karıştırma boruları tarafına sonikatörler yerleştirilerek titreşim yayları ile sistem içerisinde yer alan tozların birbirleriyle çarpışmaları ve cidara yapışmalarının önüne geçilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 3. Sıcak Hava Karıştırmalı Yeni Tip Higroskopik Madde Üretim Reaktörü

Tasarım süreçlerinde piyasada kullanılan reaktörlerin kapasiteleriyle birebir uyumlu sistem tasarımı gerçekleştirilmiştir. Kimya Vadisi AŞ Pilot Tesiste yer alan 50 litre işleme kapasiteli ürüne göre tasarım çalışması yapılmıştır (Şekil 4 a). Bu tasarım için mekanik sistem yerine kullanılan boru tipi karıştırma ünitesi (Şekil 4 b) sistemin boyutlarının yaklaşık %50'lik küçülmesine imkân sağlamıştır. Karıştırma boruları içerisine

konumlandırılmış metal yapraklar proses süresinde boru içerisinde sıcak hava ile hareket etmekte olan higroskopik tozların birbirlerine çarpmasına ve topaklanmalarının önlenmesine neden olmaktadır. Yapraklar 1mm kalınlıkta paslanmaz çelik malzemelerden olup boruların dirsek bölgeleri dışındaki düz hatlarının içerisinde kendi eksenleri etrafında açı verilerek şekillendirilmiş üç kanatlı yapı formunda konumlandırılmıştır. Bu yapraklar boru içerisinde yüksek hızlarda hareket eden tozların dağınık hareket ederek birbirlerine çarpmasını sağlamaktadır. Böylece topaklanma başta olmak üzere cidara yapışmanın da önüne geçilmektedir. Ayrıca cidara yapışmakta olan tozlar sonikatörler ile sistemin akış hattına dahil edilmektedir.



Şekil 4. a. Yeni Tip Higroskopik Reaktörü Önden Görünüşü, b. Reaktör Yandan Görünüşü, Karıştırma Boruları

Sistemin tasarım süreçlerinde malzeme atamaları yapılarak elde edilen reaktör tasarımının yaklaşık ağırlığı hesaplanmıştır. Sistemde kullanılan bileşenler sadeleştirilerek (vakum pompası ve bileşenleri, koruyucu kabin, mekanik karıştırıcı ve haznesi, inert gaz haznesi ve bileşenleri kullanılmamıştır) sistemin ağırlığı %42 oranında azaltılmıştır. Sistemde kullanılan pompalar, motorlar ve ısıtıcıların enerji tüketimleri hesaplanmış olup konvansiyonel reaktörlere oranla %25 daha az enerji maliyeti ortaya çıkacağı hesaplanmıştır. Mevcut yapıların ürün işleme kapasitelerine (50 litrelik işleme haznesine göre) göre yapılan tasarımlar ayrıca boyutsal denklige göre de gerçekleştirilmiştir. Sistem işleme haznesine konulan tozların tamamı aynı anda prosese dahil edilebilir yapıdadır. Tasarımımızın piyasada kullanılan ve karşılaştırma amacıyla kullandığımız ürünler ile aynı boyutlara sahip olması durumunda ise (mm cinsinden (uzunluk*yükseklik*genişlik), 1906*2450*1069) ürün işleme kapasitesi asgari %38 oranında daha yüksek olduğu hesaplanmıştır.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Higroskopik maddelerin üretimi, stoklanması ve tepkimeleri incelendiğinde havadaki su buharının oldukça hızlı bir şekilde tepkime vermesiyle maddenin bozunduğu veya tepkimenin gerçekleşmesini engellediği görülmektedir. Bu amaçla tasarlanan ve kullanılan reaktörler incelendiğinde genelde kapalı ısıtma sisteminin varlığı söz konusudur. Bu sistemlerde 800-950 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışma yapıldığı ve maddenin spesifik özelliğinden kaynaklı topaklanma, tanecik boyutunun ayarlanması ve tepkime süresince mekanik karıştırma prosesi büyük sorunlara neden olabilmektedir.

Mevcut reaktörler ile karşılaştırıldığında ortaya konan bu çalışma öncelikle karıştırma metodolojisi ile özgünlüğünü ortaya koymaktadır. Piyasada kullanılan konvansiyonel higroskopik madde üretim reaktörlerinin mekanik karıştırma yöntemine bağlı olarak üretilmeleri başta ürün çıktıları üzerine (topaklanma, cidara yapışma, maddeden yeterli düzeyde nem/su uzaklaştırılmama vd..) çeşitli sorunları ortaya çıkarmaktadır. Bu sorunların giderilebilmesi için mevcut sistemlerde iyileştirmelerin yanı sıra higroskopik madde üretimi için alternatif karıştırma ünitelerinin de tasarımı önem kazanmaktadır. Bu çalışma ile özellikle karıştırma ünitesinde yeniliğe gidilmiş bilgisayar ortamında elde edilen veriler ile piyasada kullanılan konvansiyonel reaktörlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Elde edilen karşılaştırma verilerinin doğruluğu için tasarımı ve teknik resimleri oluşturulan yeni tip reaktörün prototip imalatı gerçekleştirilerek bu çalışmadaki sonuçlar ile karşılaştırılması yapılmalıdır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Tarsus Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kapsamında OSB.22.005 proje numarasıyla desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Deng, F., Wang, C., Xiang, C. and Wang, R. (2021). Bioinspired topological design of super hygroscopic complex for cost-effective atmospheric water harvesting. *Nano Energy*, 90, B. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106642>.
- European Patent Office. (2023a). <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/083712025/publication/CN217662704U?q=num%20%3D%20%22CN217662704%22>. Accessed 10.08.23
- European Patent Office. (2023b). <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/083712025/publication/CN217662704U?q=num%20%3D%20%22CN217662704%22>
- He, F., Weon, S., Jeon, W. et al. (2021). Self-wetting triphase photocatalysis for effective and selective removal of hydrophilic volatile organic compounds in air. *Nat Commun*, 12, 6259. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26541-z>
- Kallenberger, P. A., Fröba, M. (2018). Water harvesting from air with a hygroscopic salt in a hydrogel-derived matrix. *Commun Chem*, 1, 28. <https://doi.org/10.1038/s42004-018-0028-9>.
- Kiat, J. M., Boemare, G., Rieu, B. and Aymes, D. (1998). Structural evolution of LiOH: evidence of a solid-solid transformation toward Li₂O close to the melting temperature. *Solid State Communications*, 108, 4, 241-245, [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00346-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00346-9).
- Liang, J., Zhang, X., Ji, J. (2021). Hygroscopic phase change composite material—A review. *Journal of Energy Storage*, 36. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102395>
- Osanyintola, O. F. and Simonson, J. C. (2006). Moisture buffering capacity of hygroscopic. 38, 1270-1282., <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.03.026>.
- Sharma, S. K., Jotshi, C. K., and Kumar, S. (1991). Kinetics of dehydration of sodium salt hydrates. *Thermochimica Acta*, 184(1), 9–23. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80130-b](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80130-b).
- Wang, W., Wu, L., Li, Z., Fang, Y., Ding, J. and Xiao, J. (2013) An overview of adsorbents in the rotary desiccant dehumidifier for air dehumidification. *Drying Technology*, 31, 12, 1334-1345. <https://doi.org/10.1080/07373937.2013.792094>.