

BÖLÜM 10

KLOR ALKALİ ENDÜSTRİLERİ Soda Külü, Kostik Soda, Klor



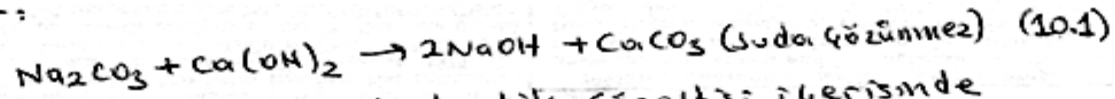
Soda külü, Kastik soda ve klor ağır kimyasal endüstrileri için en önemli kimyasallardır. Bunlar hemen hemen tamamen; sabun-deterjan, suni elyaf-plastik, cam, kağıt hamuru-kağıt, gübreler, patlayıcılar, gözücüler ve diğer kimyasal maddelerin üretiminde kullanılır.

10.1 - Tarihçe

Soda külü, günümüzde "Solvay prosesi" ile üretilmektedir. Bu yöntemden önce LeBlanc (1773) tarafından geliştirilen bir yöntemde; döner bir fırında tuz keki karbon ve kireç taşı ile pizimlenmekte ve suyla ekstrakte edilerek soda külü üretilmekteydi. Bu işlemler sonunda elde edilen ham ürün "siyah kül" olarak adlandırılmıştır. Ortamda bulunan kükürdün hidrolizini önlemek için ekstraksiyon soğuk su ile yapılmıştır. Siyah külün, sodyum karbonata dönüştürülmesi, fırından çıkan karbon dioksit içeren gazlarla etkilendirilmesiyle yapılmıştır. Bu şekilde elde edilen Na_2CO_3 gözeltisi, derişikleştirilerek kristallendirilmiştir.

Ernest Solvay 1861'de amonyak-soda prosesini geliştirmeye başlamıştır. Bu yöntem, esli ve yerleşmiş bir yöntem olan LeBlanc yöntemiyle bızlanpışta rekabet edememiş ancak bir kaç yıl sonra, Solvay prosesi ile elde edilen soda külünün fiyatı, LeBlanc yöntemiyle elde edilen ürüne göre üte bir oranında düşürülmüştür. Bunun sonucu olarak, LeBlanc prosesi Solvay prosesi ile daha fazla rekabet edememiş ve 1915 yılında, amonyak-soda prosesi bu alandaki tek üretim prosesi olmuştur.

Kostik sodanın üretimi, LeBlanc Soda külünün kireç ile parti şeklinde (batch proses) kostikleřtirilmesini iherir:



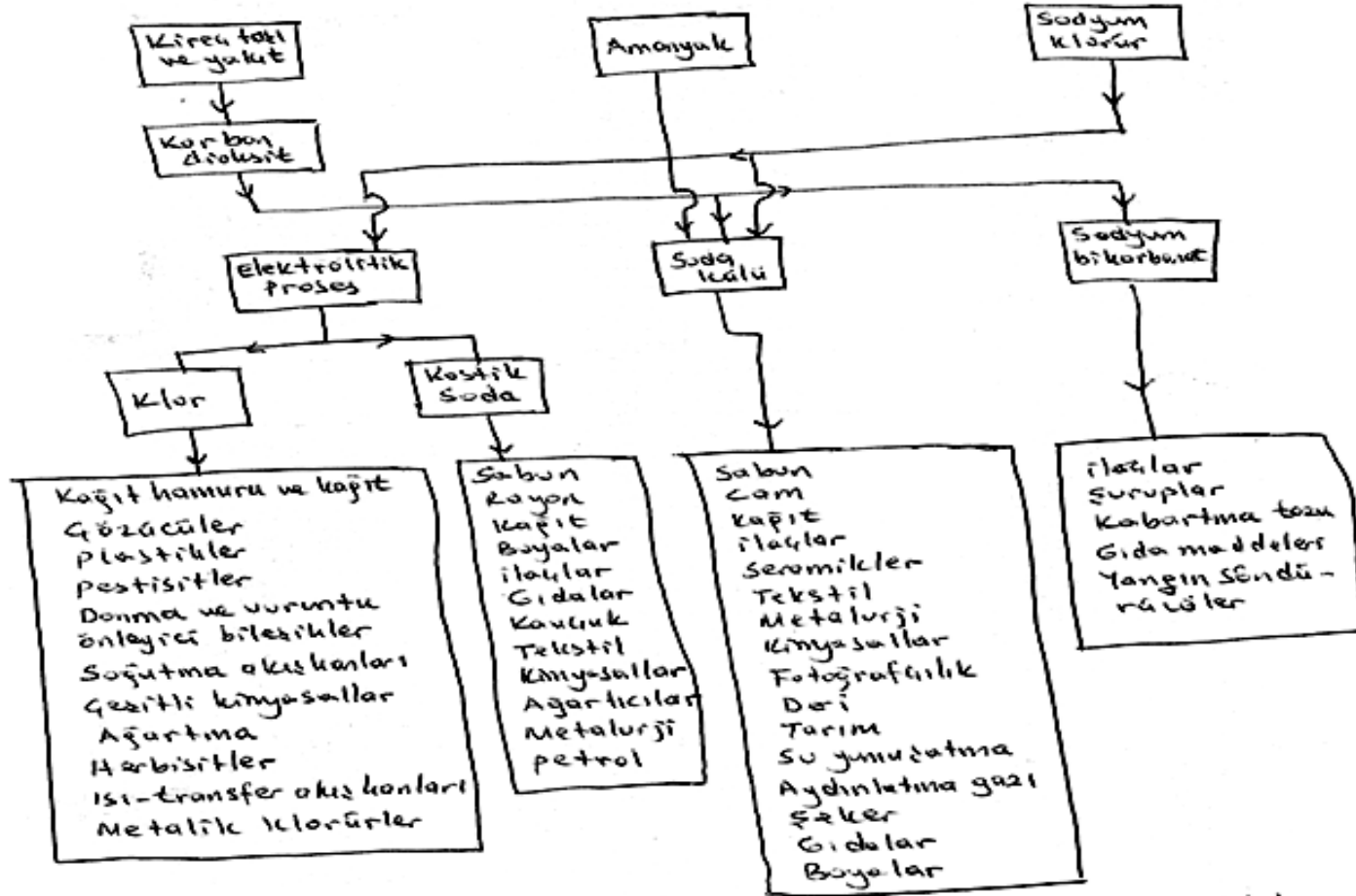
Bu yöntem, CaCO_3 'ün sulu kostik gözeltisi iherisinde hemen hemen hiç gözünmemesi gerçeęi üzerine kurulmuştur.

Kostik sodanın elektroliz ile üretim yöntemi 18.yy'da öğrenilmiş, ancak 1890 yılına kadar, endüstriyel tüketimi karşılamak amacıyla bu yöntemle üretimi yapılamamıştır.

I. Dünya Savaşından kısa bir süre önceye kadar, elektrolitik proses ile klor üretimi sırasında ortak ürün olarak satılan kostik miktarı, soda külünden kireç

10.2. Kullanım ve ekonomi

Soda külü (Na_2CO_3) katıca hafif bir katıdır. Suda çözünürlüğü orta derecededir. Şekil 10.1 ve çizelge 10.1 en önemli kullanım alanları özetlenmiştir.



Şekil 10.1. Klor-alkali endüstrilerinde kullanılan hammaddeler üretim ve kullanıldığı alanlar.

Gizelge 10.1. Soda külünün A.B.D'de kullanıldığı alanlara göre dağılımı

Tüketen endüstriler	Yılda Kilo ton	%
Cam	4150	50
Kimyasal üretimi	1735	18
Sabun - deterjanlar	377	5
Kağıt ve hamuru	226	3
Su ve atık su işlemleri	226	3
Diger	830	21
Toplam	7544	100

Kaynak : chem. week 129(24) 68 (1981)

Günümüzde, doğal trona kaynaklarından soda külü üretimi, amonyak - soda prosesi üretimini geçmiştir. sentetik üretim prosesi, yüksek fiyat ve hava kirliliği problemleri sebebiyle önemi yitirmiştir.

• Saf kostik soda (NaOH), kırılga yapıda beyaz bir katıdır. Havadaki nemi ve CO_2 'i absorbe eder. Deriyi tahriş

ettiği için, yaygın olarak "sud kostik" şeklinde adlandırılır. Gizelge 10.2'de yaygın olarak kullanım alanları gösterilmiştir.

Geleneksel kullanım alanları olan; sabun, tekstil ve petrol rafinasyonundaki tüketimi hala devam etmektedir. Kimyasal üretim alanlarındaki kullanımı ise gün geçtikçe artmaktadır.

Gizelge 10.2. Kostik sodanın kullanım alanlarına göre dağılımı (A.B.D. için verilmiştir)

Tüketen endüstri	Yılda Kilo ton	%
Kimyasal üretimi - - - - -	5.783 - - - - -	50
Kağıt ve kağıt hamuru - - - - -	2.534 - - - - -	20
Temizlik ürünleri - - - - -	733 - - - - -	6
Rayon ve merserize pamuk - - - - -	500 - - - - -	4
Yağ ve gaz işleme - - - - -	570 - - - - -	5
Diğer - - - - -	1.676 - - - - -	15
Toplam - - - - -	11.636 - - - - -	100

Klor, başlangıçta sadece ağartma amacıyla kullanılırken, önemi ve kullanımı hızla bir şekilde artmıştır. Bu artışın en önemli sebebi, organik kimyasal üretiminde klorla duyulan taleptir. Bu reaksiyonların çoğunda klor son ürün olmayıp, ara basamaklarda reaksiyona katılır. Gizelge 10.3'de klor tüketim alanları gösterilmiştir.

Gizelge 10.3. Klorun tüketildiği alanlardaki dağılımı (A.B.D'de)

Tüketen endüstri	Kilo ton/yıl	%
Vinil klorür - - - - -	1500 - - - - -	17
Kloratanlar - - - - -	1200 - - - - -	14
Kağıt - - - - -	1100 - - - - -	13
Anorganik kimyasallar - - - - -	900 - - - - -	10
Fluorokarbonlar - - - - -	800 - - - - -	9
Propilen oksit - - - - -	800 - - - - -	9
Metilen klorür - - - - -	300 - - - - -	3
Atık su arıtma - - - - -	500 - - - - -	6
Geçirli organikler - - - - -	800 - - - - -	9
Diğer - - - - -	800 - - - - -	9
	8700 - - - - -	99

Metallurji alanındaki kullanımı, yalnızca cevher-lem ve eritkenlerin (akışkanların) iyileştirilmesini değil aynı zamanda; bakır, nikel, kurşun ve altın ile platin gibi metallerin ekstraksiyonunu da içerm.

10.3. Soda külü üretimi

Bu amaçla kullanılan "Solvay prosesinde" hammadde olarak tuz, kireç taşı ve kok veya doğal gaz kullanılır. Amonyak, dönüşümlü reaktif (döngülü = cyclic reagent) olarak görev alır. Prosesin başarısı; kullanılan gazetide gözünmeyen NaHCO_3 oluşturmak üzere, NH_3 , CO_2 ve NaCl 'ün doğru oranlarda hazırlanmasına bağlıdır. Elde edilen NaHCO_3 , süzülerek ayrılır ve soda külü elde etmek için pizirilir. Reaksiyon sırasında oluşan NH_4Cl , kireç ile reaksiyona sokularak tekrar NH_3 'a dönüştürülür. Oluşan CaCl_2 bu prosesdeki başlıca kirliliktir.

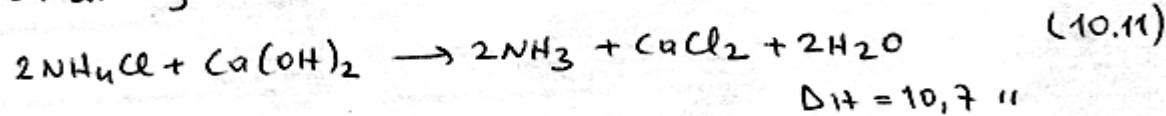
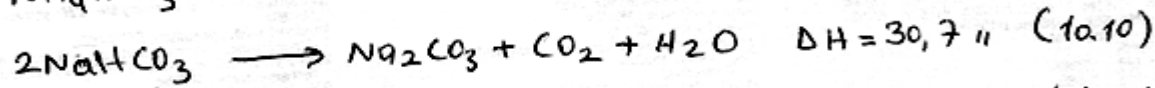
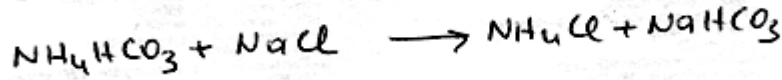
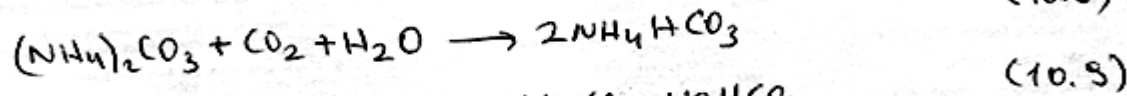
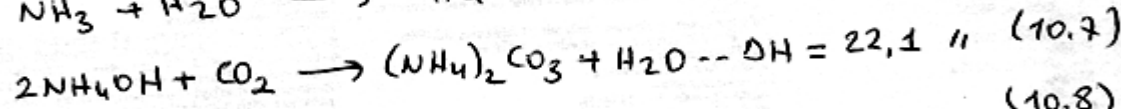
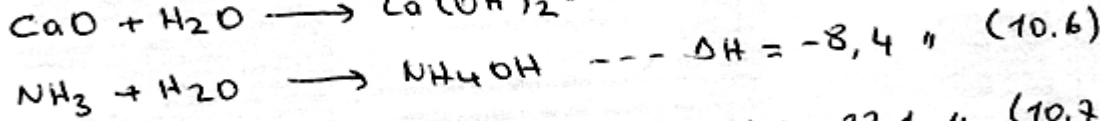
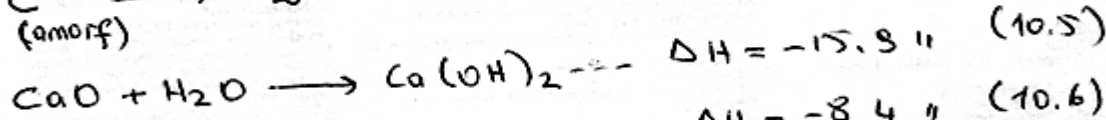
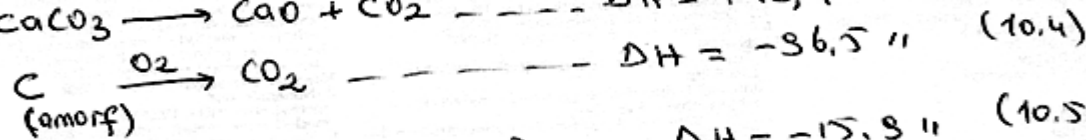
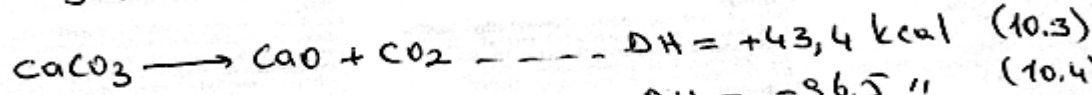
- A. B. D'de güney-doğu Wyoming'deki Yezil nehir havzası büyük trona yatakları içermektedir. Trona; doğal olarak oluşmuş sodyum seski karbonattır ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Solvay prosesine göre "Trona" daha avantajlıdır. İşleme (üretim) için büyük prosesler gerekmez. Gazetiyi, berraklaştırma, süzme, kristallendirme, kurutma ve kalsinasyon işlemleri uygulanarak soda külü elde edilir. Sıcaklık ve CO_2 derişimine bağlı olarak

Trona

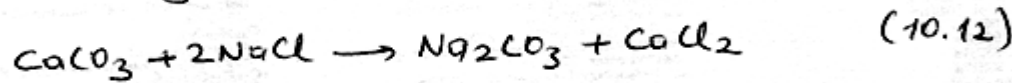


Son ürün olarak; seshikarbonat, sodyum karbonat mono hidrat veya sodyum bikarbonat elde edilebilmektedir.

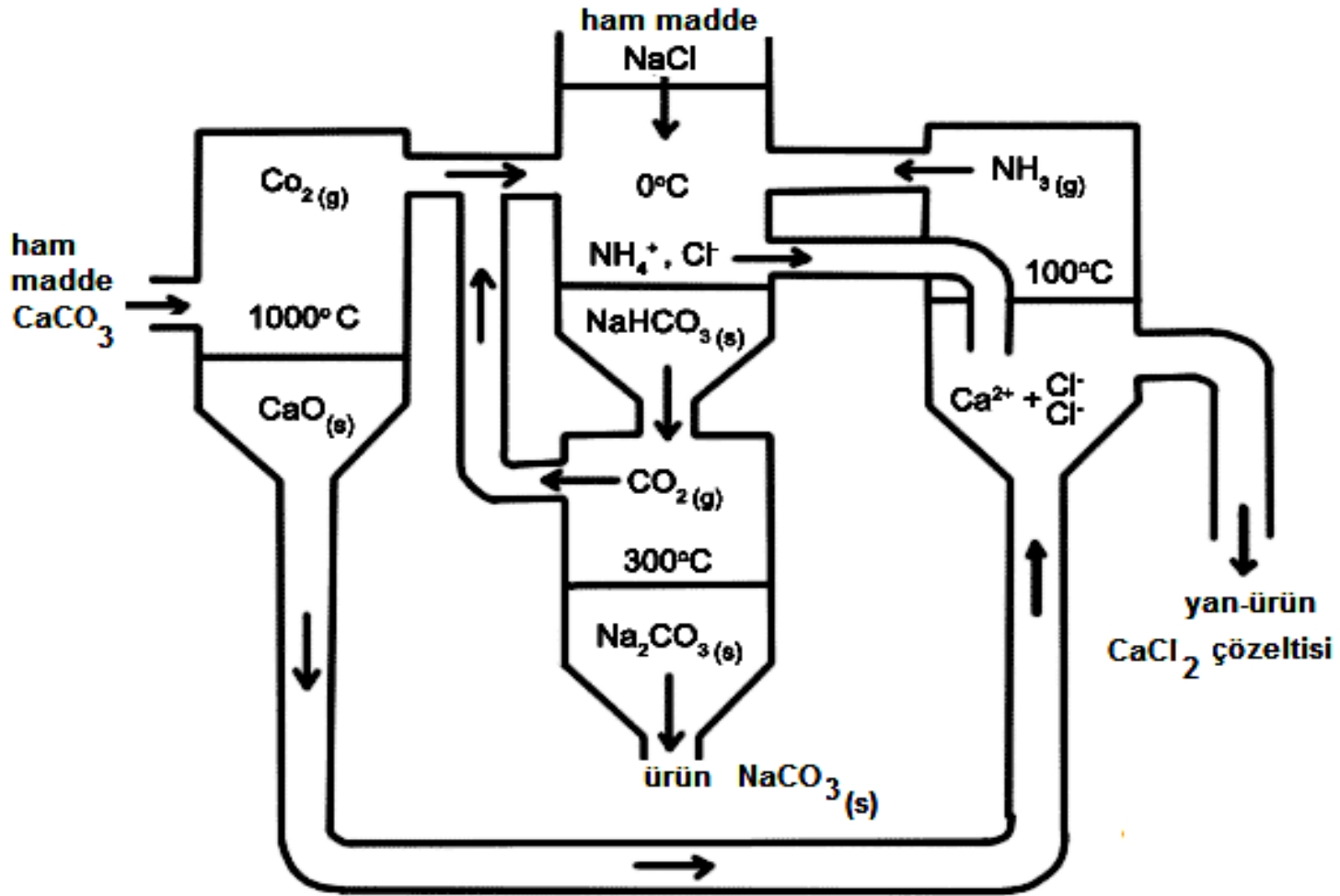
• Solvay prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar



Toplu reaksiyon;

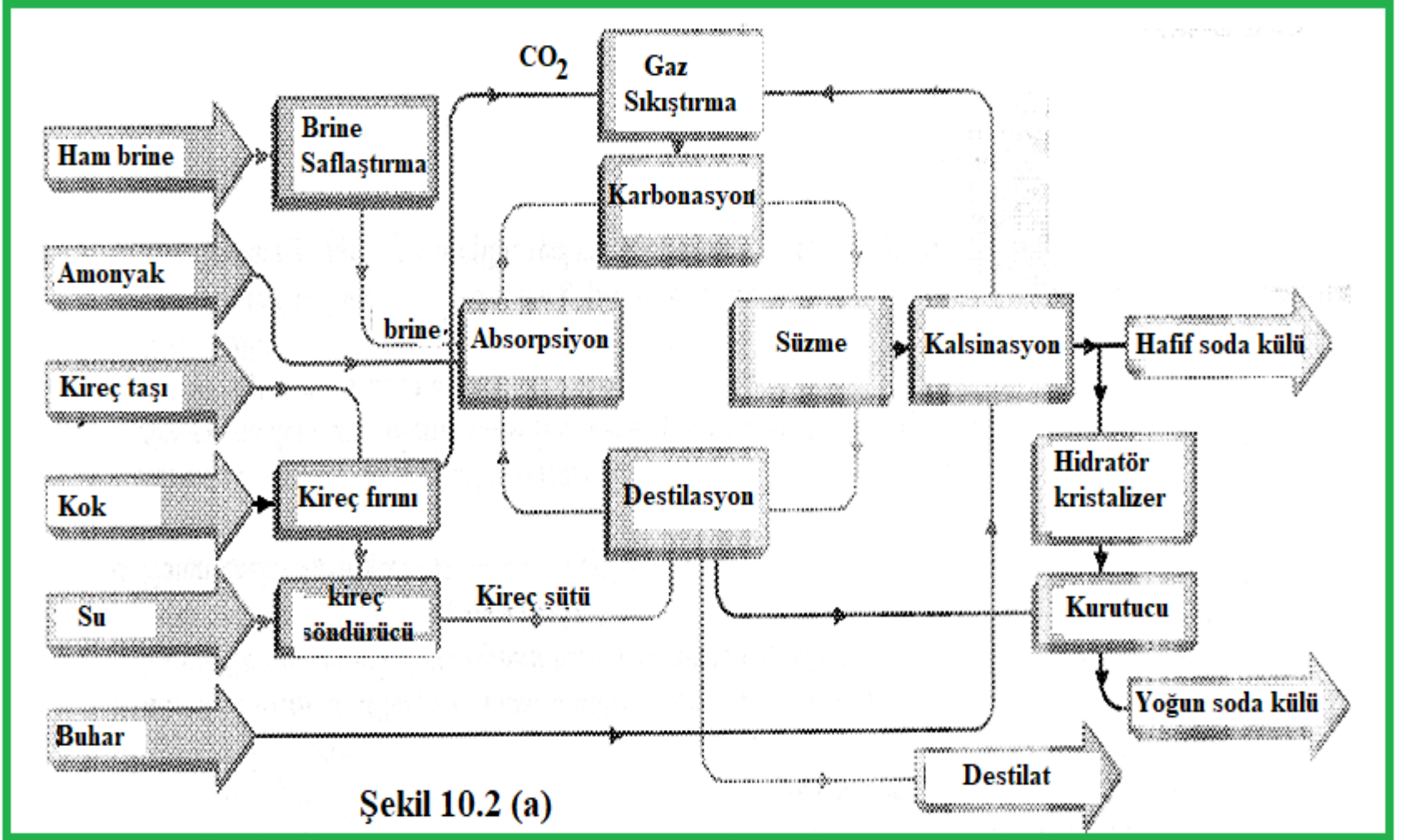


Bu reaksiyon doğrudan olmaz, (10.3) ve (10.11) nolu reaksiyon basamaklarını izler.

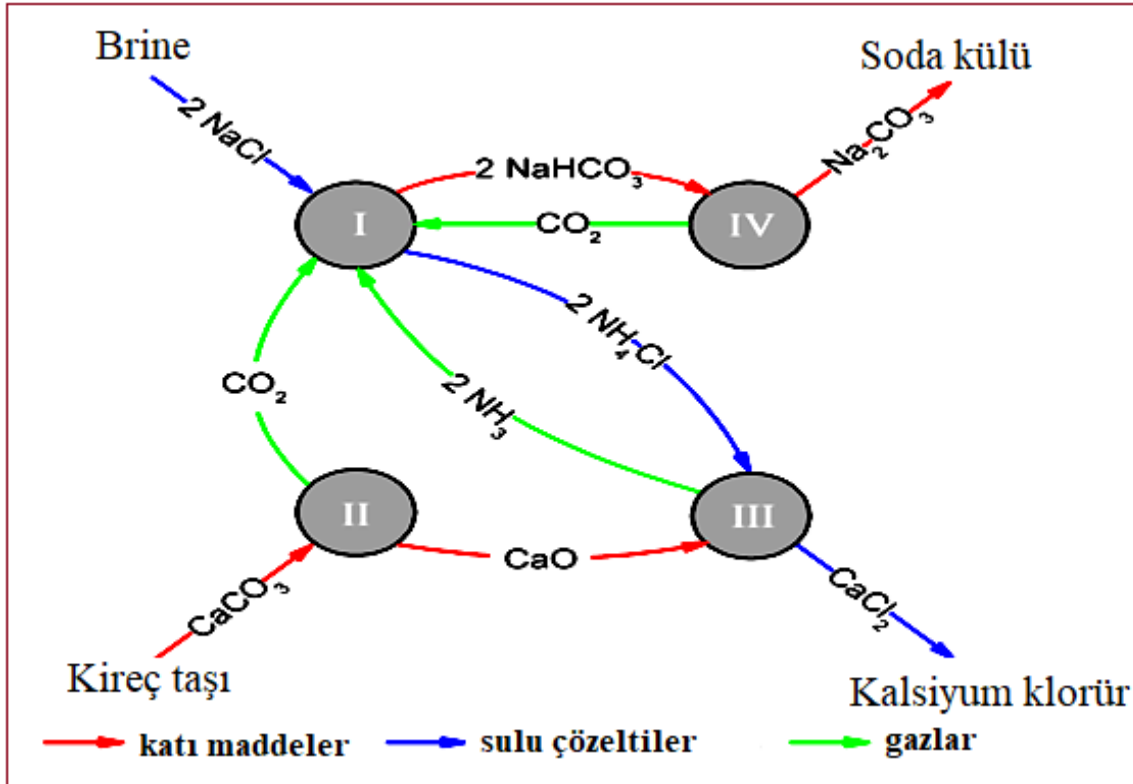


Şekil 10.2. Solvay Prosesi akım çizelgesi

Solvay Prosesi akım çizelgesi



Solvay Prosesi özet



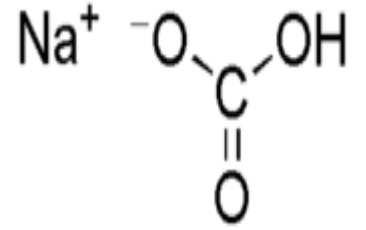
Trona Tesisi



10.4. Sodyum bikarbonat üretimi

Sodyum bikarbonat (kabartma sodası, baking soda); soda külünün doymuş bir çözeltisinin etkilendirilmesi ile elde edilir. Yaklaşık 40°C'de CO₂ ile etkilendirilmesiyle elde edilir. Süspansiyon şeklinde ortamda bulunan NaHCO₃ kullanan alt kısmından alınır, döner mekanikli filtre üzerinde yıkanır ve süzülür. Kek şeklindeki süzüntü, santrifüjle (conveyor) nerek, sürekli çalışan yürüyen bant üzerinde 70°C'de kurutulur. Bu şekilde elde edilen NaHCO₃, %99,9 saflıktadır.

Sodyum bikarbonat; yaygın olarak gıda endüstrisinde, lastik ve kauçuk yapımında, eczacılıkta antasit, yangın söndürücülerde, sabun ve deterjanlarda, halı-kilim-battaniye temizliğinde, hayvan yemi, tekstil, deri ve kağıt üretiminde, baca-gazı yıkayıcılarında ve diğer pek çok alanda kullanılmaktadır.



10.5. Çeşitli alkaliler

Çeşitli alkaliler, içerdikleri NaOH , Na_2CO_3 veya NaHCO_3 miktarına göre değişik kuvvetlerde ticari olarak tüketilmektedir. Şişe yıkamada ve metal temizlemede kullanılan kostikleştirilmiş soda külü (%10-50 kostik içeren soda) ve deri endüstrisinde, orta derecedeki bazı ihtiyaçları için kullanılan modifiye (değiştirilmiş) edilmiş soda (%25-75 NaHCO_3 içeren soda) mekanik karışımlardır.

Sodyum seslikarbonat veya doğal trona minerali çok kararlıdır ve değiştirilmeden kullanılabilir. Yün temizlemede ve çamaşırhanelerde kullanım alanı vardır.

Sol Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) yıkama sodası veya kristal soda olarak bilinir. Saklama sırasında açık havada kalırsa suyunu kaybeder ve görünüşü bir hayli değişir.

10.6. Klor ve kostik soda üretimi

Klor ve kostik soda, hemen hemen tamamen alkali metal klorürlerinin veya ergitilmiş klorürlerin sulu çözeltilerinden elektrolitik (elektroliz) yöntemle elde edilir. Tuzlu suların elektrolizinde, klor anotta, hidrojen alkali hidroksitleri ile birlikte katotta üretilir.

Anot ve katotta oluşan ürünlerin birbirine karışmasını önlemek için, genellikle diyaframli elektroliz hücresi kullanılır. Bu konuda, pratik kullanım için pek çok hücre tasarımı geliştirilmiştir. Günümüzde, bunlardan başlıca üç tanesi etkin olarak bu alanda kullanılmaktadır. Bunlar; diyaframli, membranlı ve sıvalı hücrelerdir.

10.6.1. Bozunma potansiyeli ve potansiyel verimi

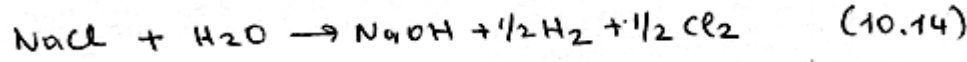
Tuzlu suların elektrolizinde harcanan enerji; hücre potansiyeli ve akım akısının bir fonksiyonudur. Proses için gerekli olan potansiyel; sistemin reaksiyon ısı ve elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi ifade eden Gibbs-Helmholtz eşitliğinden teorik olarak hesaplanabilir.

$$E = \frac{-\Delta H}{nF} + \frac{TdE}{dT} \quad (10.13)$$

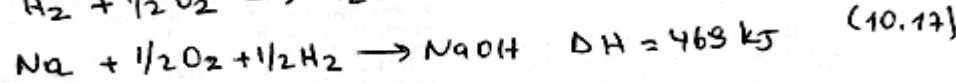
Burada;

- E : Teorik bozunma potansiyeli, V
- ΔH : Reaksiyonun entalpi değişimi, cal
- J : Isının elektrik eşdeğeri, J/cal
- T : Mutlak sıcaklık
- F : Faraday Sabiti (96487 C)
- n : Eşdeğer-gr sayısı

Elektroliz edilen tuz için reaksiyon ısısı, tüm reaksiyon-
da yer alan bileşenlerin oluşum ısılarından bulunabilir.



Bu reaksiyondaki bileşenlerin oluşumu aşağıdaki gibi
gösterilebilir:



Toplam reaksiyon için net ΔH :

$$+407 + 286 - 469 = 224 \text{ kJ}$$

Bu değer (10.13) nolu eşitlikte yerine konur ve potansiyelin sıcaklıkla değişimi ihmal edilirse, hücre potansiyeli E , 2,31 V olarak bulunur. (10.13) nolu eşitlikteki

TdE/dT ihmal edilmesi pek çok hücre için %10'dan daha az bir hataya sebep olur. İşte potansiyel verimi teorik olarak hesaplanan bu değer, deneysel olarak gözlenen değere oranıdır:

$$\% \text{ potansiyel verimi} = \frac{\text{Teorik olarak bulunan pot. (E)}}{\text{Deneysel olarak gözlenen pot. (E)}} \times 100$$

Genellikle potansiyel verimleri, % 60-75 arasında değişir.

Faraday yasalarına göre, anotta veya katotta elde edilen her 1 eşdeğer-gr madde üretmek için 96487 Coulomb (C) elektrik enerjisine ihtiyaç duyulur. Ancak, pratikte ana reaksiyonların yanında yan reaksiyonlarda olur ve akımın bir kısmı bu yan reaksiyonlar için tüketilir. Bu sebeple bu değerden daha fazla elektrik enerjisi tüketilir. Buna göre, bir elektrokimyasal reaksiyonda, akım verimi; teorik değerle, gerçekte gözlenen (tüketilen) akım değeri oranı olarak ifade edilir:

$$\% \text{ Akım verimi} = \frac{\text{Teorik olarak harcanan akım } (i)}{\text{Deneysel olarak harcanan akım } (i)} \times 100$$

Akım şiddetinin, elektrot alanına bölünmesi, akım yoğunluğu ile belirtilir:

$$\text{Akım yoğunluğu} = \frac{i \text{ (A)}}{S \text{ (cm}^2\text{)}} = I \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

potansiyel verimi ve akım verimi, hücrenin enerji verimini oluşturur. Diğer bir terim de, bozunma verimidir. Bu, elektroliz edilmek üzere hücreye yüklenen maddelerin eşdeğer-gramlarının, elde edilen ürünlerin eşdeğer-gramlarına oranı şeklinde tanımlanır. Ticari hücrelerde, yaklaşık değeri % 60-65, geniş membranlı hücrelerde ise % 75-80 arasındadır.

10.6.2. Hücre türleri

10.6.2.1. Diyaframlı hücreler

Diyaframlı hücreler, genellikle asbest fiberlemeden yapılıms bir diyafram içerir. Bu diyafram ile anot ve katot b l nleri birbirinden ayrılır. Bu diyafram, elektrolit içinde bulunan iyonların elektriksel gücüne izin verirken, elektroaktif madde ve ürünlerin difüzyonunu engeller. Grafit "anot" ve dökme demir "katot" olarak genellikle tercih edilir. Hücre tasarımımda, anot ve katot b l nleri birbirine çok yakın olacak şekilde ince bir diyaframla ayrıldı ından, hücre direnci çok çok azaltılmıştır. Kullanılan diyaframlar zamanla tıkanaca ından geni i ile değiştirilmesi gerekir.

Diyafram, tuzlu suyun anottan katoda akışına izin verdiğinden, hipoklorit   z n  gibi yan-reaksiyonlar   lenir.

Nadir toprak elementleri oksitleri ile kaplanmış titanyum, platin /soy metaller veya oksitleri gibi metal katotlar kullanıldığında; 12 ile 24 ay diyafram değiştirilmeden  alısınmak mümkün olmaktadır. Diyaframların asbest yerine korozyona dayanıklı plastik malzemelerden yapılması, hem servis   mr n   zatacak hem de asbestin   z re çok zararlı etkililerini   leyecektir.

Diyaframli hücrelerin en büyük avantajı, oldukça saf-
sızlık içeren seyreltik (%20) tuzlu su çözeltisiyle
elektroliz yapılabilmesidir. Elektroliz ürünü olarak; seyreltik
NaOH (do11 NaOH ile do15 NaCl) elde edilir. Elde edilen
elektroliz ürünü olan NaOH'ın hem denzikleştirilmesi
hem de yan-ürün olan NaCl'den ayrılması gerekir. Den-
zikleştirme işlemi, Gok-etihli evaporatörler kullanılarak
yapılır, bu da enerji tüketimi dolayısıyla işletim
maliyetini artırır. Denzikleştirme işleminde; NaOH
derişimi %50 olana dek, ortamdaki su buharlaştırılır.
NaOH denzikleştirilmiş çözeltisi içinde NaCl'in Gok gözün-
memesi dolayısıyla ortamda bulunması bazı endüstri
kolları için oldukça mahzurludur (örneğin; rayon üretimi).
Elde edilen kostik; giğerim üretimi, pentaeritritol, Sodyum
Sülfat, Sodyum hidrosülfat, selofan gibi diğer bazı
kimyasalların üretiminde kullanılacaksa, ortamda
Sodyum perkloratın bulunması istenmez. Bu durumda,
hidrojen ile katalitik indirgenme yapılarak Sodyum
per-klorat ortamdan uzaklaştırılır.

10.6.2.2. Membranlı hücreler

Bu tür hücrelerde anot ve katot; yarı-geçirgen bir membran (zar) ile ayrılmıştır. Diyaframlı hücrelerde, iyon yolları, membrandan geçen çözelti akışı hızını kontrol ederek yapılır ve bu düzenli olarak hücredeki sıvı seviyesinin kontrol edilmesini gerektirir. Membranlı hücrelerde, anot ve katot bölümleri, sodyum iyonlarını geçiren ancak hidroksil iyonlarını geçirmeyen poröz plastik membranlar kullanılır. Bunun için geçirli polimerik malzemeler geliştirilmiştir. DuPont tarafından geliştirilen "Nafion" (perflorosülfonik asit), Ashai tarafından kullanılan; bir tarafı perflorokarboksilik asit kaplı "çok-katlı perflorasülfonik asit polimer membranları".

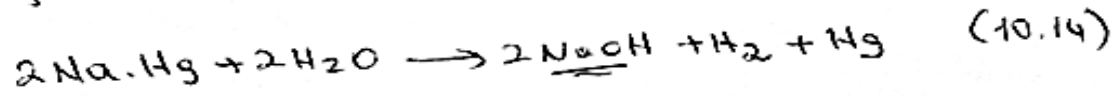
Membran, anot bölgesinde bulunan Cl^- ve OH^- iyonlarının geçmesini engeller, bunun sonucunda tuz oluşumu diyaframlı hücreye göre daha düşük seviyede kalır.

Membranlı hücrelerde, daha derişik tuzlu su ile çalışılabilir ve oldukça derişik (%28 NaOH yanında 50 ppm NaCl) ve saf ürün elde edilir. Son yıllarda %40 NaOH üretimi bu hücre ile gerçekleştirilebilmiştir. Derişikleştirme işlemi için böyle bir proseste yalnızca 715 kg su evapore edilmiştir.

Membranlı hücre kullanılarak yılda 240 t klor üretilmektedir. Enerji tüketimi; sıvı ve diyaframlı hücrelere göre daha düşüktür. Bipolar hücre üniteleri kullanılarak 20000 t/yıl üretim yapılabilir (akım yoğunluğu 4 kA/m^2).

10.6.2.3. Cıvalı hücreler

Cıvalı hücrelerin çalışma prensibi diğer hücrelerden tamamen farklıdır. Anot olarak, grafit veya modifiye edilmiş titanyum kullanılırken; katot olarak akışkan cıva havuzu kullanılır. Elektroliz sonunda, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (amalgam) oluşur. Amalgam, bir ayırma kabında aşağıdaki reaksiyona göre bozundurulur:



Eğer su oranı doğru ayarlanırsa, çok düşük tuz (30 ppm) içeren %50 NaOH elde edilir. Ancak, ağır ağır akan metalik cıva ciddi çevre problemleri oluşturur.

Diyaframlı hücreler ve membranlı hücreler yaklaşık aynı miktarda elektrik enerjisi harcarken, cıvalı hücrelerde daha çok harcanır.

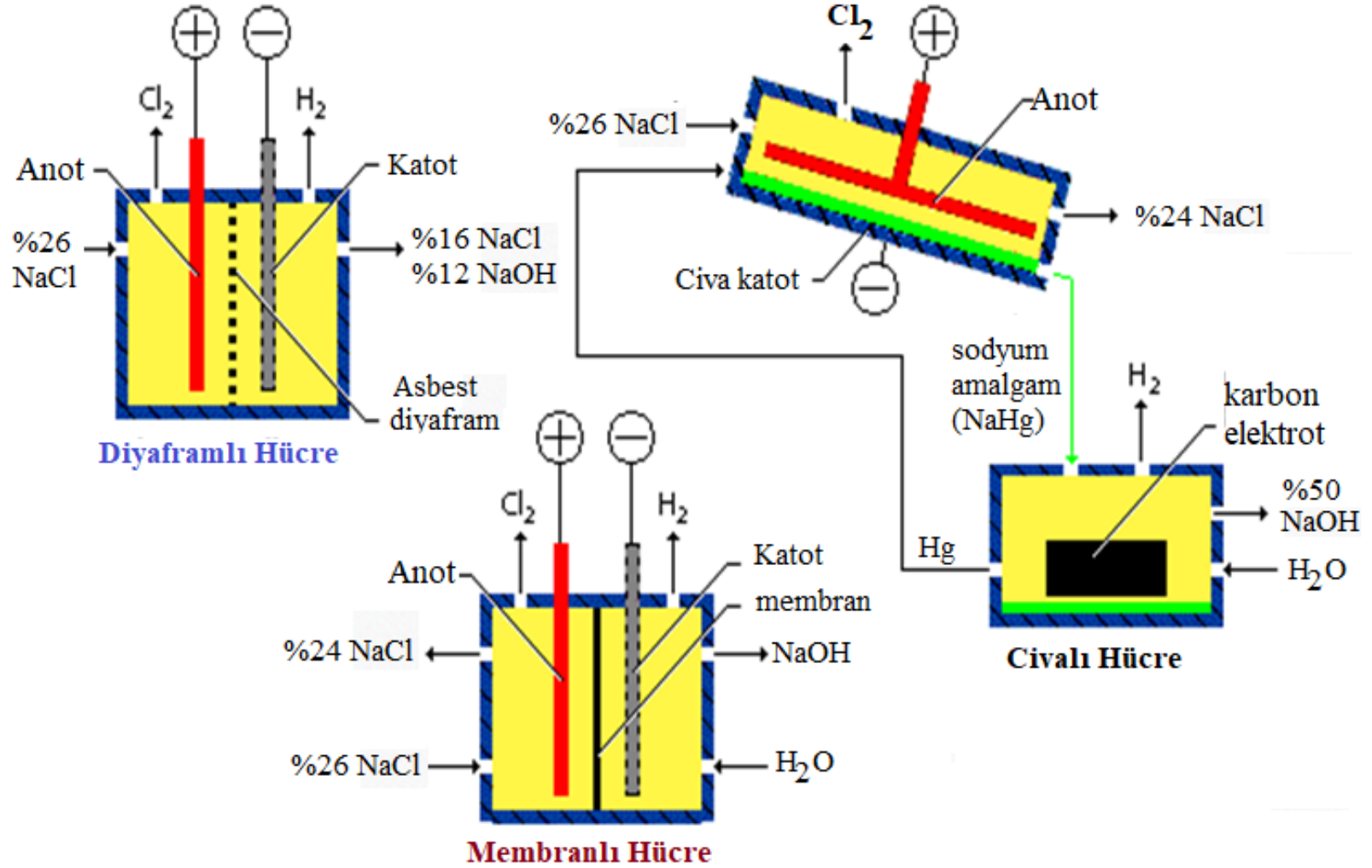
Klor-alkali Hücre prosesleri

Klor-alkali elektrolizi, tuzlu sudan (soda tuzunun (sodyum klorür) endüstriyel olarak klor ve kostik soda (sodyum hidroksit)  retimi için kullanılan bir tekniktir.    işlem kullanılır: diyafram hücre işlemi, membran hücre işlemi ve cıva hücre işlemi.

Diyafram hücre işleminde, gözenekli bir diyafram, tuzlu su içeren elektrolitik hücreyi anot bölmesi ve katot bölmesi olmak üzere ikiye ayırır. Tuzlu sudan elektrik akımı geçtiğinde, tuzun klor iyonları ve sodyum iyonları elektrotlara hareket eder. Anotta klor gazı üretilir ve katottaki sodyum iyonları suyla reaksiyona girerek kostik soda oluşturur. Çözeltide kostik soda ile birlikte bir miktar tuz kalır ve daha sonraki bir aşamada uzaklaştırılabilir.

Membran hücre işleminde ise bölmeler diyafram yerine bir membranla ayrılır. Anot bölmesine tuzlu su pompalanır ve saf su içeren katot bölmesine yalnızca sodyum iyonları geçer. Böylece üretilen kostik soda çok az tuz kirliliğine sahiptir. Cıva hücreli işleminde, elektrolitik hücrenin tabanı boyunca akan cıva, katot görevi görür. Tuzlu sudan elektrik akımı geçtiğinde, anotta klor üretilir ve sodyum cıva içinde çözünerek bir sodyum ve cıva amalgamı oluşturur. Amalgam daha sonra ayrı bir kaba dökülür ve burada sodyum ve cıvaya ayrılır. Sodyum, kaptaki suyla reaksiyona girerek en saf kostik sodayı üretirken, cıva elektrolitik hücreye geri döner.

 ekilde, klor-alkali hücre prosesleri toplu olarak gösterilmiştir.

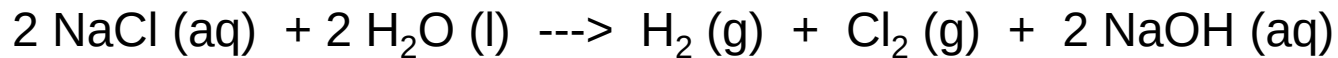
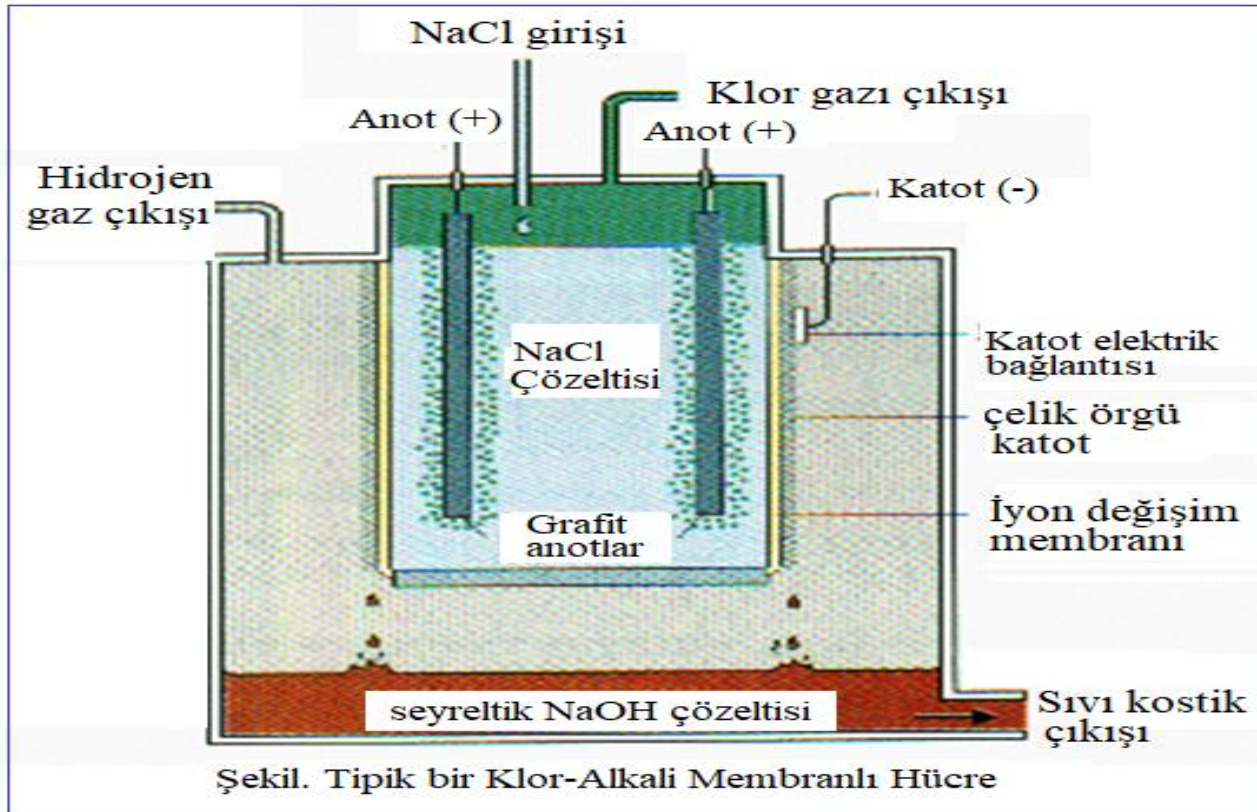


Şekil. Klor-Alkali Hücre Prosesleri

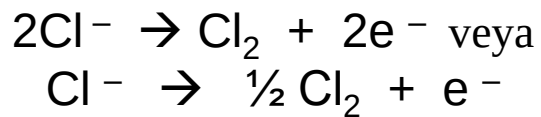
Klor-Alkali Membran Hücreleri

Kostik soda (NaOH) ve klor, sulu bir sodyum klorür (tuzlu su) çözeltisinin elektrolizi ile üretilir. Klor-alkali işleminde kullanılan önceki teknolojiler arasında cıva ve diyafram hücrelerinin kullanımını içeriyordu. Ancak, eski diyafram hücrelerinde asbest kullandığından, kirlilik ve sağlık endişeleri sebebiyle Yeni membran hücreleri geliştirilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır.

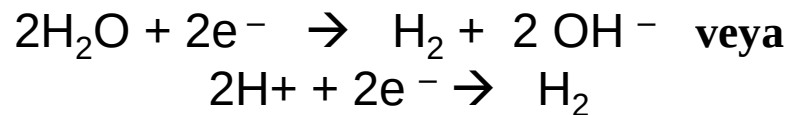
En yeni klor-alkali prosesleri; sodyum klorürün, sodyum ve klorür iyonlarını ayırmak için bir iyon değişim membranı içermesine dayanır. İyon değişim membranları tipik olarak floropolimer bazlı ve sülfonik asit grupları içerebilir. ***Şekilde*** tipik bir membran hücre örneği görülmektedir.

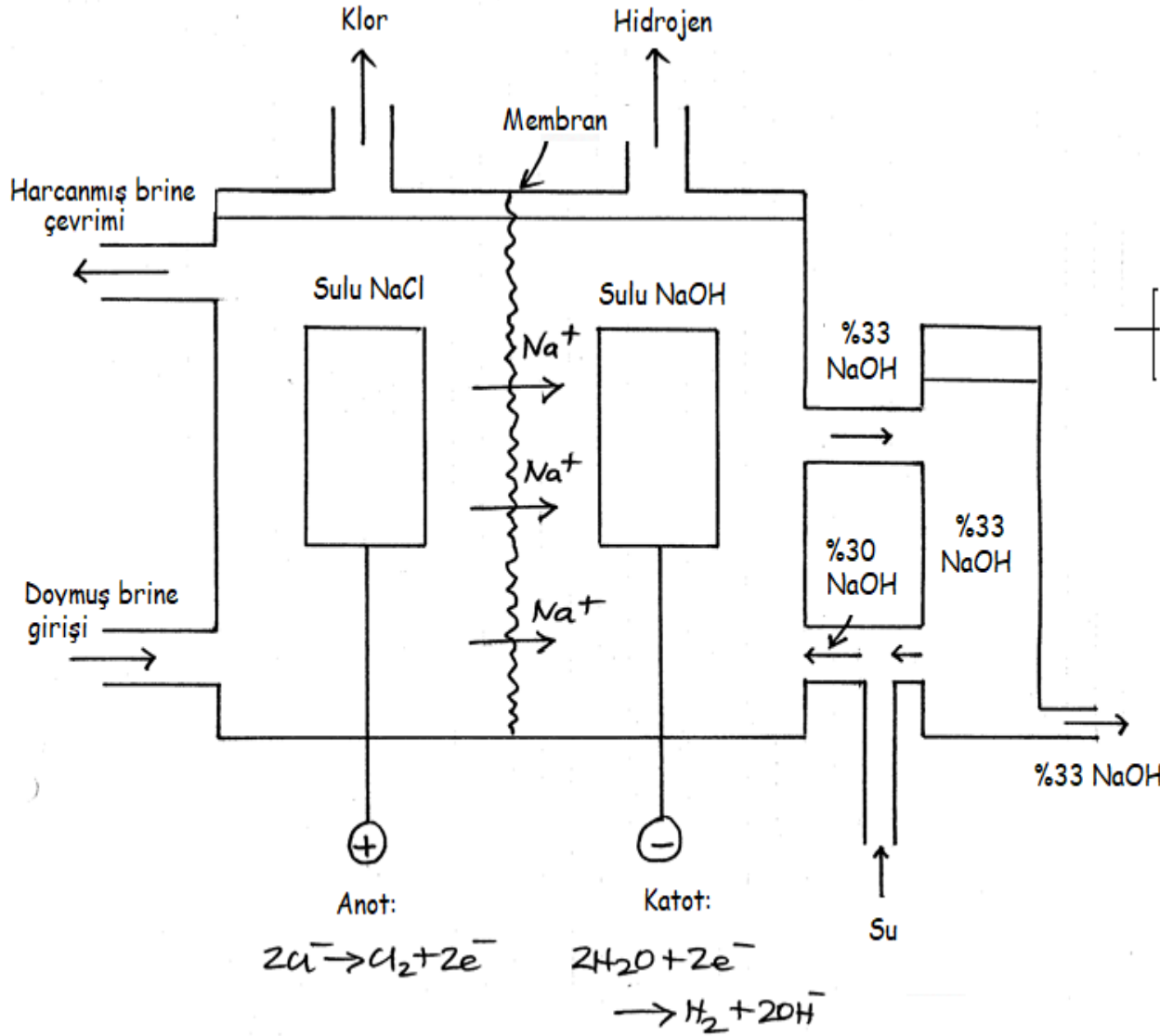


Anot bölmesinde:



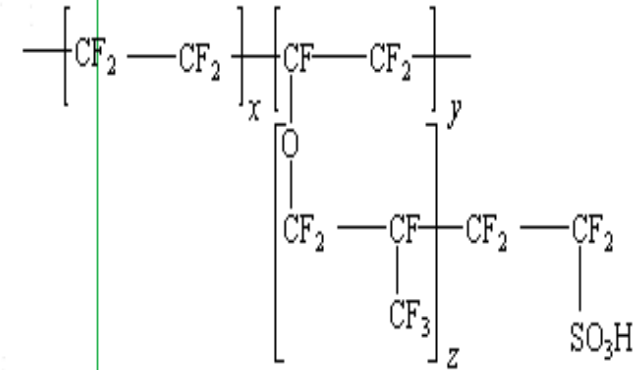
Katot bölmesinde:





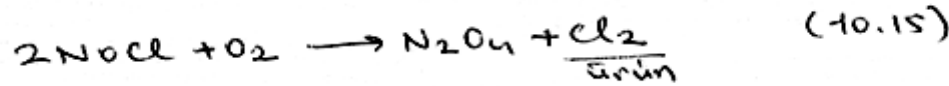
Şekil. Klor-Alkali membran prosesinin basitleştirilmiş akım-gezelişi

Membran malzemesi:
PTFE (PoliTetraFlora
Etilen (Nafyon-du Pont
polimer)

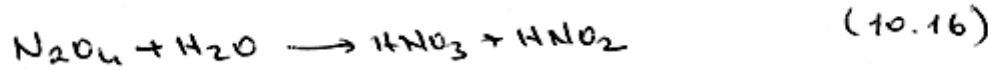


10.7. Diğer Prosesler

Klor elde etmek için "Downs hücreleri" de kullanılmaktadır. Bu hücre ile; kostik potas (KOH) üretimi, HCl bozundurulması, nitrozil klorür prosesi gerçekleştirilebilir. Klor üretim sürecinde; tuz, HNO_3 ile $NaNO_2$ ve klor vermek üzere reaksiyona sokulur. %4-10 azot tetraoksit (N_2O_4) içeren nitrozil klorür ($NOCl$) yan-ürün olarak oluşur. $NOCl$ buharları oksijen ile etkilendirilerek N_2O_4 yan-ürünü beraberinde klor elde edilir:

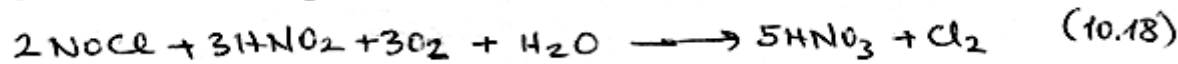
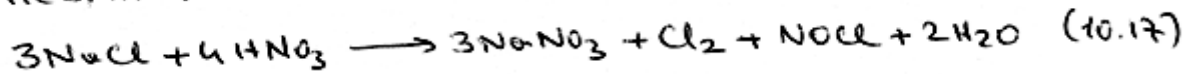


Elde edilen gaz karışımının sıvılaştırılmasını takiben yapılan destilasyonla klor ortamdan alınır. N_2O_4 , su ile nitrik asit ve nitroz asit vermek üzere etkilendir:



Bu sürecin avantajı, klorun başlıca ürün olarak kostik soda oluşmadan elde edilmesidir.

Prosesleri yürüten toplam reaksiyonlar aşağıdaki gibi verilebilir:

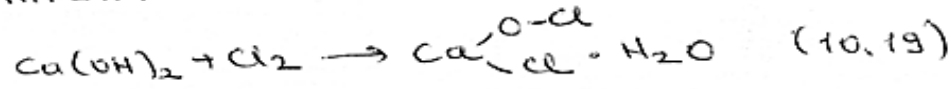


DuPont firması, "Kel-chlor" prosesi ile HCl'den günde 550 t klor elde edebilmektedir. Bu proses, "Deacon prosesi" temelleri üzerine kurulmuştur ancak katalizör olarak NOHSO_4 (nitrozil sülfürik asit) kullanılmaktadır. Döşet basamaklı bir prosedir, gaz veya sulu HCl ile gerçekleştirilmektedir.

Bir diğer "termal proses", NaCl 'in elektroliz edilmesiyle klorür tuzlarından elde edildiği prosedir. Bu prosede, HCl oksijen ile $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ katalizörü kullanılarak (katalizör üzerinden oksijen geçirilerek) klor gazı elde edilir.

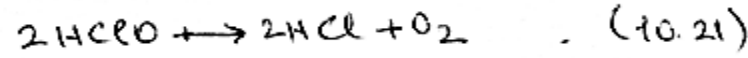
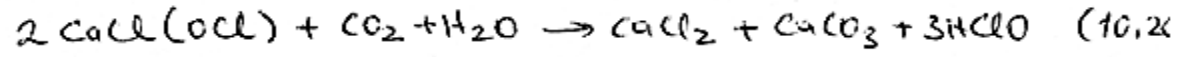
10.8. Ağartma Tozu (Kireç Kaymağı)

Klor gazının harcandığı alanlardan birisi, ağartma tozu üretimidir:

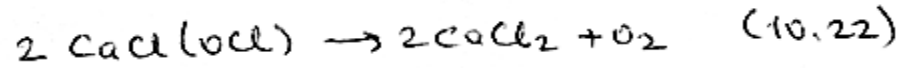


Bu reaksiyon, 50°C 'nin altındaki sıcaklıklarda ve zıt akım prensibine dayalı olarak gerçekleştirilir. Proses, döner çelik silindirin içinde yapılır. Silindirin içindeki pervane katı kütleyi gaz almasıyla sürekli püskürtür. Bu karışım havayla temas ettirildiğinde, havadaki CO_2 'i absorplar. Bu sırada diğer anorganik asitler de salınır (HOC gibi).

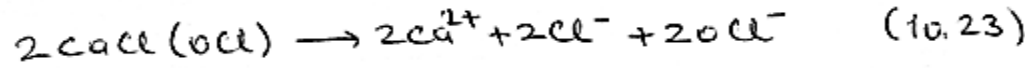
Prosesle gelişen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:



Beklemekte de aşağıdaki bozunma reaksiyonu olur:



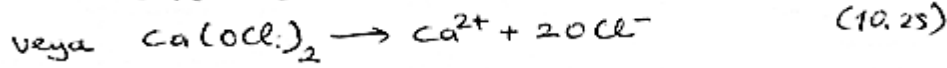
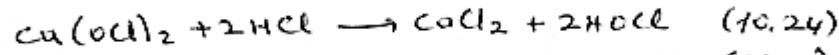
Suda çözüldüğünde; iyonize türler oluşur:



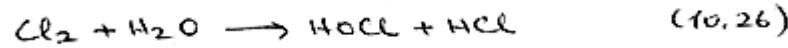
OCl^- iyonu bozunupunda oksijen ağıra çıkar yeni ağartma tozu yükseltgen bir maddedir. Ancak, etkinliği "sağlanabilir klor" termi ile ifade edilir. Ağartma tozunda (CaOCl_2), sağlanabilir klor (veya ağıra çıkar) klor ile aynı oranda iken; kalsiyum hipokloritte $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ sağlanabilir klor yaklaşık iki kat daha fazladır. Başka bir deyişle, 1 mol klorün yükseltgenme gücü 1 mol HOCl veya OCl^- iyonunun yükseltgenme gücüne eşdeğerdir. Yeni hazırlanmış bir ağartma tozundan, yaklaşık %35 veya biraz daha az sağlanabilir klor elde edilebilir.

"Sağlanabilir klor" ifadesi aşağıdaki reaksiyonlarla daha iyi anlaşılabilir:

Kalsiyum hipoklorit i.r.m.;

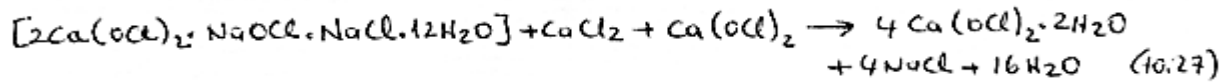


klor i.r.m.;



10.8. Kalsiyum Hipoklorit

Gesitli şekillerde elde edilebilir. Örneğin, ağırtma tozu eldesinde olduğu gibi; kalsiyum hidroksidin klorlanması ve takiben tuzlu karışımından NaOCl'ün uzaklaştırılmasıyla $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 'in oluşmasıdır. Ayrıca, soğukta hazırlanmış $\{\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{NaOCl} \cdot \text{NaCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}$ tuzun (NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımının klorlanması ile elde edilen bir tuz) klorlanmış kireç çamuru ile etkilendirilmesiyle de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ elde edilebilmektedir. Reaksiyon sonunda, oluşan tuz süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. Geride kalan ürün kurutulur. 1/0.65-70 oranında $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ elde edilir (oldukça karardır). En son gerçekleşen reaksiyon;



$\text{Ca}(\text{OCl})_2$ nm en büyük avantajı belirtilmeli ve bozunmayacak kadar kararsız olmasıdır (ağırtma tozundan üstünlüğü). Ayrıca, higroskopik değildir ve ağırtma tozuna göre iltihaf kat daha kuvvetlidir.

AĞARTMA TOZU

Genellikle, kalsiyum klorür ve hipoklorit, $\text{CaCl}(\text{OCl})$ karışımı olan beyaz bir toz; kalsiyum hipoklorit, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$; ve kalsiyum klorür, CaCl_2 . Bazen kireç klorür olarak adlandırılır, kalsiyum hidroksit veya sönmüş kireç, klor gazı, ile reaksiyona girerek hazırlanabilir. Güçlü bir ağartma maddesi, dezenfektan olarak ve Javelle su yapımında kullanılır. Ağartma tozu ilk olarak 1799'da İskoçya'nın Glasgow kentinde Charles Tennant tarafından üretilmiştir.

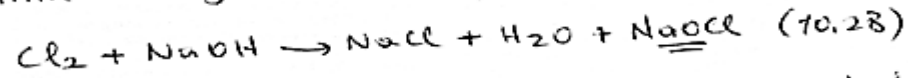
Javelle veya Cavel suyu

Javelle suyu veya cavel suyu, Fr. Eau de Javelle, sulu sodyum veya potasyum hipoklorit çözeltisidir. Başlangıçta Fransız kasabası Javelle (şimdi Paris'in bir parçası) yakınında yapıldı ve ilk kimyasal çamaşır suyu idi, ilk olarak 1785'te C. L. Berthollet tarafından kullanılmıştır. Klor gazının, sulu potas (potasyum karbonat) çözeltisinden geçirilmesiyle elde edildi. Ağartma tozu icatından sonra, bazen ağartma tozunun sulu potas veya soda külü (sodyum karbonat) ile reaksiyona girmesiyle de üretildi. Günümüzde ağartıcı ve dezenfektan olarak genellikle artık sodyum hipoklorit çözeltisi kullanılmaktadır.

10.9. Sodyum Hipoklorit

Sodyum hipoklorit dezenfektan olarak; mandrolarda, su kaynaklarında, kanalizasyon atıkları ve evlerde ağartıcı olarak da Gamazirhanelerde kullanılır. 3. dünya savaşı sırasında izotonik çözeltisi yaraların tedavisinde kullanılmıştır. Pamuk, keten, rayon, kumaş, kağıt hamuru ve turuncu renge ağırlanması gibi alanlarda ağartma maddesi olarak yararlanılır.

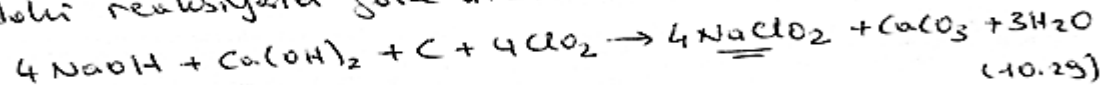
Üretimi için en yaygın ve bilinen yöntem, NaOH çözeltisinin klor gazı ile etkilendirilmesidir:



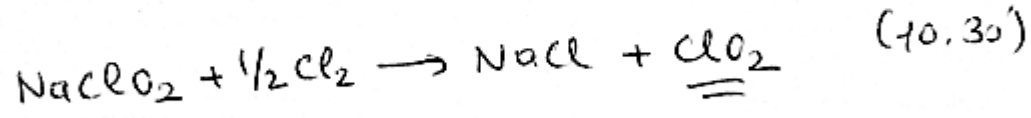
Diğer bir yöntem, derişik tuz çözeltisinin elektroliz edilmesidir. Elektroliz hücresinde, diyafram veya membran kullanılmaz ve nötral çözelti yüksek akım yoğunluklarında elektroliz edilir. Elektroliz düşük sıcaklıklarda yapılır, anotta oluşan klor gazı, katotta oluşan kostik ile etkilendirilerek NaOCl elde edilir.

10.10. Sodyum Klorit

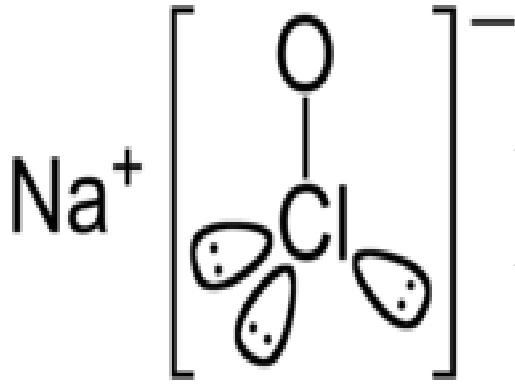
1940 yılında Matheson Chemical Co. (şimdiki adı olan Corp.) kuruluşu tarafından bulunmuştur. %80'ler ticari madde yaklaşık %125 sağlanabilir klor içerm. Aşağıdaki reaksiyona göre üretilir:



Reaksiyon sonunda; CaClO_3 süzülerek ayrılır, NaClO_2 çözeltisi evaporatöre edildikten sonra kurutulur. Gacalı ve karavrılı bir yükseltgendir. Selülozik maddelerin ağartılmasında, kağıt ve tekstil endüstrisi gibi alanlarda kullanılır. Bunun dışında, çok gacalı bir ağartıcı olan klor dioksit üretiminde kullanılır.

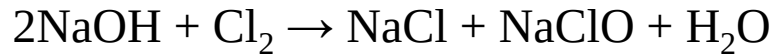


Klor dioksit, klor-dan 2,5 kat daha fazla ağartma ve yükseltgeme gücüne sahiptir. Su softlaştırma da, koku kontrolu ve kağıt hamuru ağartmada kullanılır.



Sodyum hipoklorit, NaClO, formülü ile gösterilen kimyasal bir bileşiktir. Sodyum hipoklorit çözeltisi, sıklıkla dezenfektan ve ağartma maddesi olarak kullanılır; Genellikle halk arasında basitçe "çamaşır suyu" olarak bilinir ve adlandırılır.

Sodyum hipoklorit, soğuk ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden, klor gazı geçirilerek hazırlanabilir :



Sodyum hidroksit ve klor ticari olarak klor-alkali elektroliz prosesleriyle üretilir ve sodyum hipoklorit hazırlamak için onları izole etmeye gerek yoktur. Bu sebeple, NaClO, anot ve katot arasında herhangi bir membran olmadan, sodyum klorür çözeltisinin elektrolizi ile endüstriyel olarak üretilir. Sodyum klorat oluşumunu önlemek için çözelti 40 ° C'nin altında (soğutma bobinleri) tutulmalıdır

BÖLÜM SONU