

Çözeltiler Ortamından Katı-Sıvı Faz Dengeleri Yardımıyla NaH_2PO_2 ve NaCl Tuzlarının Ayrılması

Vedat ADIGÜZEL¹, Sevilay DEMİRCİ¹, Ömer ŞAHİN²

ÖZET: Sanayi ve geri dönüşüm sistemlerinde en önemli istek, elde edilecek ürünün en uygun ve en ekonomik olarak elde edilmesidir. Katı sıvı faz dengelerine uygulanan fizikokimyasal yöntemlerle yapılan çalışmalarda, istenilen kimyasalın hiçbir kimyasal katkı yapılmaksızın sadece çözünürlük farkına dayanılarak çözeltilerden ayrılması için yöntem geliştirilmektedir. Bu çalışmada NaH_2PO_2 ve NaCl tuzlarını içeren bir çözeltinin, 298.15 K'deki faz dengeleri ve yoğunluk, viskozite, tuzluluk ve iletkenlik gibi fizikokimyasal özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Ötonik noktada (denge halinde) üçlü sistem sırasıyla kütlece %1.83 NaCl , %46.43 NaH_2PO_2 ve %51.74 H_2O içermektedir. Ayrıca ötonik noktada yoğunluk 1373 kg m^{-3} , viskozite 14.12 cP, iletkenlik $664 \mu\text{S cm}^{-1}$ ve tuzluluk 360 g kg^{-1} olarak ölçülmüştür. Katı fazda $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve NaCl tuzları tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ayırma, fizikokimyasal özellikler, katı-sıvı faz dengeleri, sodyum hipofosfit.

A Separating Method For NaH_2PO_2 and NaCl Salts From Their Solutions Using Solid-Liquid Phase Equilibria

ABSTRACT: Obtaining the product that will be taken as the most convenient and the most economical is the most important demand within industrial and recycling systems. The method has been developed to sort the intended chemical out the solution just on the basis of the solubility variance without any chemical additives in the studies done with the physicochemical methods carried out solid and liquid phase equilibria. In this work, the (solid-liquid) phase equilibrium of NaH_2PO_2 - NaCl - H_2O ternary system at 298.15 K was studied experimentally. The solubility of the ternary system was measured using isothermal solubility equilibrium method and the corresponding phase diagrams were plotted. In the phase diagrams, there are two solid phase crystalline zones, which correspond to NaCl and $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The composition of ternary system's invariant point (as a weight) was characterized by as following; 1.83% mass NaCl , 46.43% mass NaH_2PO_2 and 51.74% mass H_2O . The density, viscosity, conductivity and salinity of invariant point are 1373 kg m^{-3} , 14.12 cP, $664 \mu\text{S cm}^{-1}$ and 360 g kg^{-1} , respectively.

Keywords: Sodium hypophosphite, physicochemical properties, separation, solid-liquid equilibria.

¹ Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Kars, Türkiye

² Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Siirt, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Vedat ADIGÜZEL, vedatnursen@gmail.com

GİRİŞ

Sanayi ve geri dönüşüm sistemlerinde en önemli istek, elde edilecek ürünün en uygun ve en ekonomik olarak elde edilmesidir. Fizikokimyasal yöntemlerle yapılan çalışmalarda, istenilen kimyasalın hiçbir kimyasal katkı yapılmaksızın sadece çözünürlük farkına dayanılarak çözümlenmeden ayrılması için yöntem geliştirilmektedir. Tuz endüstrisinde genellikle tuz üretim prosesi kurulan su tuz sistemlerinden elde edilen verilere göre oluşturulmuştur. Örnek olarak; sodyum sülfat üretimi kritik sıcaklık olarak 32.4°C’de $\text{NaSO}_4\text{-NaSO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sistemine göre yapılmaktadır. Silvinitten KCl üretimi $\text{KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ üçlü sistemine göre yapılmaktadır. Karnalitten ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), KCl üretimi 25°C’de kurulan $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemine oluşturulan gibbs üçgeniyle uygulanmaktadır (Civelekoğlu, 1987). Ayrıca kimya endüstrisinde solvay teknolojik süreci adı ile bilinen sodanın (Na_2CO_3) üretiminde son ürünün verimini yükseltebilmek için Na^+ , NH_4^+ / Cl^- , (HCO_3^-)/ H_2O dörtlü karşılıklı su tuz sistemi üzerinde fizikokimyasal yöntemler kullanılarak araştırma gerçekleştirilmiştir (Lu and Zhang, 1994).

Bilindiği gibi anorganik kimyada bazı elementlerin bazı kimyasal bileşiklerinin elde edilmesi çok basamaktır ve bundan dolayı da pahalı olduklarından kullanım alanları pek gelişmemiştir. Hipofosfitler de böyle bileşiklerdendir. Suda hidroksitleri çözünmeyen bileşiklerden hipofosfit tuzlarının eldesi çok basamaklı olduğundan hem pahalı hem de zordur. Fizikokimyasal özellikler kullanılarak bahsi geçen hipofosfit tuzlarının eldesi daha kolay ve ekonomiktir (Karyagin, 1947; Alişoğlu, 2002).

Fizikokimyasal analiz yöntemleriyle birçok göl, deniz ve yeraltı su kaynaklarının ihtiva ettikleri tuzlar esasında kurulmuş olan üçlü, dörtlü ve beşli su-tuz sistemlerinin araştırılması yapılarak çizilen “Bileşim-Özellik” diyagramları esas alınır birçok değerli kimyasal maddelerin elde edilmesi, geri kazanılması, karışımlardan ayrılması ve teknolojik üretimi gerçekleştirilmiştir. Örneğin, Hazar denizi Kara-Boğazgöl sularından mirabilite kristal hidratın $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin ayrılması, Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} // H_2O dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminde çözünürlüğün ve faz dengelerinin fizikokimyasal yöntemlerle araştırılması sonucu mümkün olmuştur (Anosov and Pogodin, 1948).

Günümüzde fizikokimyasal analiz yöntemi kullanılarak göllerde araştırma yapan özel enstitüler

bile kurulmuştur Çin’de bulunan Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Science örnek olarak verilebilir (<http://english.isl.cas.cn/>, 23/08/2013).

Fizikokimyasal yöntemler kullanılmasıyla yapılan çalışmalara ait makalelerin sayısı oldukça çoktur. Ülkemizde bu çalışmalar yeni yeni yapılmaya başlanmıştır.

Fizikokimyasal analiz yöntemiyle son yıllarda yapılmış H_2PO_2 içeren çalışmalara ait yaygın örneklerden bazıları aşağıdaki gibidir:

293.15 K’de $\text{Na, Mn/H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, Ca, Mn/H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, NH}_4, \text{Mn/H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O}$ sistemleri (Dolinina et al., 1990),

273.15 K’de $\text{Na, Ba/H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, Na/Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, Ba/Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, Na, Ba/Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O}$ sistemleri (Erge et al., 2013),

273.15 K’de $\text{Na, Zn/H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, Na/Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, Zn/Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, Na, Zn/Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O}$ sistemleri (Adiguzel et al., 2014),

273.15 K’de ($\text{Na, Mn/NO}_3, \text{H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O}$ sistemi (Alisoglu and Necefoglu, 1997),

298.15 K’de $\text{Na, Mn/Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O}$) sistemi (Alisoglu, 2002),

298.15 K’de $\text{K, Mn/(Br, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O}$ sistemi (Alisoglu, 1998),

278.15 K’de $\text{Na, Mn/(Br, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O}$) sistemi (Alisoglu, 2005),

298.15 K’de $\text{Ca, Na/(Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O}$) sistemi (Tan et al., 2015),

298.15 K’de $\text{Na, Zn/H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, Na/Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O, Na, Zn/Cl, H}_2\text{PO}_2\text{/H}_2\text{O}$ sistemleri (Demirci et al., 2016).

MATERYAL VE YÖNTEM

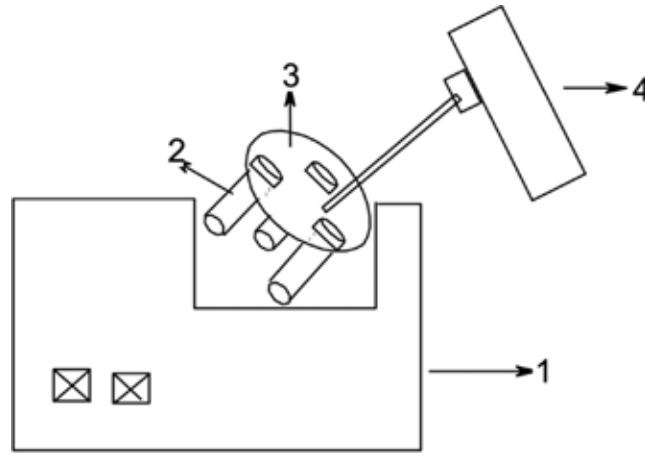
$\text{NaCl-NaH}_2\text{PO}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemini oluşturmak için 298.15 K’de 40 mL saf su ve doygun oluncaya kadar NaCl izole bir tüpler şeklindeki diske yerleştirildi (Şekil 1.) ve artan miktarlarda NaH_2PO_2 tüplere ilave edildi. Bütün tüpler 298.15 K’de stabil hale getirilmiş ısıtmalı soğutmalı sirkülatöre yerleştirilip bir gün süreyle karıştırıldı. Fazlar ayrıluncaya kadar bekletildi. Daha sonra bütün tüplerin sıvı ve katı fazından numuneler alınarak tuz bileşimleri ve fizikokimyasal özellikleri

incelendi. Aynı şekilde doymuş NaH_2PO_2 çözeltisi tüpleri üzerine artan miktarlarda NaCl eklenerek ötonik noktaya kadar devam edildi. Elde edilen verilerden gerekli matematiksel işlemler yapıldıktan sonra grafikler çizilip yorumlandı.

Katı ve sıvı fazın tuz bileşimleri, Cl^- iyonu ve H_2PO_2^- iyonu analizlerine göre incelenip hesaplanmıştır. NaCl miktarı Mohr yöntemiyle klorür iyonu tayini ile tespit edilmiştir. İndikatör olarak potasyum kromat ilave edilerek ayarlı gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilir. Dönüm noktası, koyu kırmızı renkli Ag_2CrO_4 çökeleğinin meydana gelmesi ile anlaşılır (Gündüz, 1999).

NaH_2PO_2 tuzunun miktarı ise asidik ortamda CuCl_2 varlığında 0.025 M ferroun **çözeltisi** indikatör olarak ilave edilerek 0,1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi ile titre edilerek tespit edilir (Alişoğlu, 1973).

Sıvı fazların viskozite ölçümleri Brookfield DV2T marka viskozimetre (accuracy 1%) ile, yoğunlukları Mettler Toledo 30PX marka yoğunluk ölçer (accuracy $\pm 0.001 \text{ g cm}^{-3}$) ile, iletkenlik ve tuzluluk değerleri ise Cond 315I/SET Kondüktometri (accuracy $\pm 0.5 \%$, $\pm 0.1 \text{ K}$) cihazları ile yapılmıştır. Katı fazın kimyasal bileşimi Şreynmahers'in "kalıntı" yöntemine göre hesaplanmıştır (Alişoğlu, 1973).



Şekil 1. Deney düzeneği (1:ısıtmalı soğutmali sirkülatör, 2:izole deney tüpü, 3: disk, 4: mekanik karıştırıcı)

BULGULAR ve TARTIŞMA

$\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ikili sisteminin bileşimi kütlece % 51.96 NaH_2PO_2 ve % 48.04 H_2O olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte yoğunluk 1394 kg m^{-3} , viskozite 17.60 cP, iletkenlik $642 \mu\text{S cm}^{-1}$ ve tuzluluk 350 g kg^{-1} olarak ölçülmüştür. $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ikili sisteminde ise bileşim, kütlece % 26.42 NaCl ve % 73.58 H_2O olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte yoğunluk 1194 kg m^{-3} , viskozite 1.50 cP, iletkenlik $588 \mu\text{S cm}^{-1}$ ve tuzluluk 320 g kg^{-1} olarak ölçülmüştür.

$\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ üçlü sisteminin ötonik noktasında kütlece % 1.83 NaCl , % 46.43 NaH_2PO_2 ve % 51.74 H_2O tespit edilmiştir. Ötonik noktanın fizikokimyasal değerleri ise; yoğunluğu 1373 kg

m^{-3} , viskozitesi 14.12 cP, iletkenliği $664 \mu\text{S cm}^{-1}$ ve tuzluluğu 360 g kg^{-1} olarak gözlemlenmiştir.

$\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ üçlü sisteminin 298.15 K'de çözünürlük değişim değerleri Çizelge 1'de, fizikokimyasal değişim değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 1 verilerine göre çözünürlük değişim grafiği olan Çizelge 3, Çizelge 2 verilerine göre de fizikokimyasal değişim grafikleri olan Çizelge 4 ve Çizelge 5 çizilmiştir. Tüm grafik çizimlerinde Origin 8 programı kullanılmıştır.

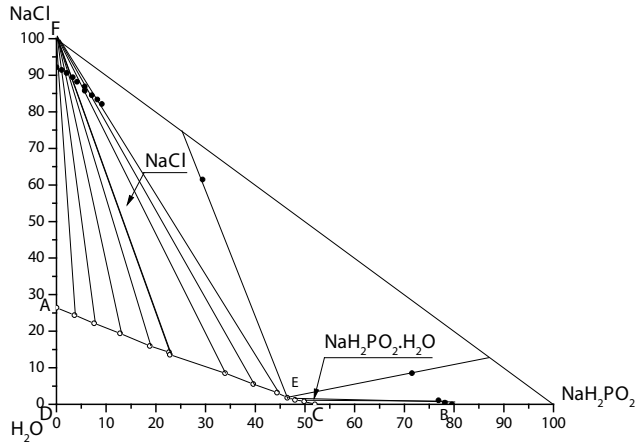
Toplamda 15 test noktası çalışılmış, 11 ve 12.noktalarda ötonik noktaya varılmıştır. Sistemin katı fazında NaCl ve $\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{-H}_2\text{O}$ tuzlarının varlığı tespit edilmiştir.

Çizelge 1: NaCl-NaH₂PO₂-H₂O 298.15K'de çözünürlük değerleri

No	SIVI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE			KATI FAZ BİLEŞİM % KÜTLE		KATI FAZ KİMYASAL BİLEŞİM
	NaCl	NaH ₂ PO ₂	H ₂ O	NaCl	NaH ₂ PO ₂	
1	26.42	0.00	73.58	92.24	0.00	NaCl
2	24.38	3.60	72.02	91.48	1.02	NaCl
3	22.18	7.58	70.24	90.65	2.03	NaCl
4	19.43	12.79	67.78	89.47	3.25	NaCl
5	15.96	18.76	65.28	88.24	4.12	NaCl
6	14.25	22.65	63.10	86.97	5.67	NaCl
7	13.6	22.80	63.60	85.79	6.08	NaCl
8	8.55	33.92	57.53	84.54	7.12	NaCl
9	5.58	39.60	54.82	83.38	8.23	NaCl
10	3.20	44.38	52.42	82.13	9.11	NaCl
11E	1.83	46.43	51.74	61.51	29.40	NaCl+NaH₂PO₂.H₂O
12E	1.83	46.43	51.74	8.54	71.50	NaCl+NaH₂PO₂.H₂O
13	1.22	47.98	50.80	1.12	76.83	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O
14	0.80	49.81	49.39	0.47	78.12	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O
15	0.00	51.96	48.04	0.00	79.56	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O

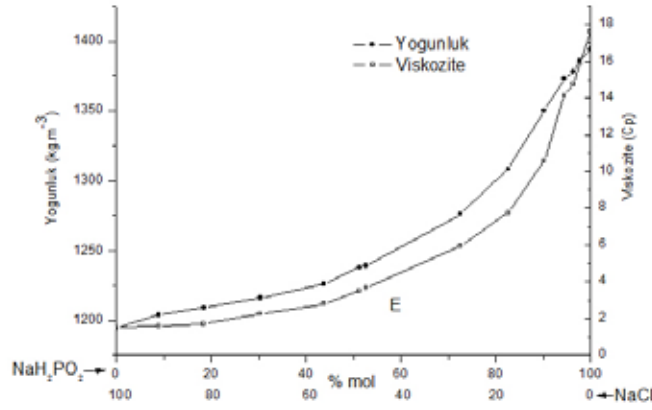
Çizelge 2: NaCl-NaH₂PO₂-H₂O 298.15 K'deki fizikokimyasal değerleri

No	Sıvı Faz (%Kütle)			Yoğunluk (kg m ⁻³)	Viskozite (cP)	İletkenlik (μS cm ⁻¹)	Tuzluluk (g kg ⁻¹)
	NaCl	NaH ₂ PO ₂	H ₂ O				
1	26.42	0.00	73.58	1194	1.50	588	320
2	24.38	3.60	72.02	1204	1.60	597	325
3	22.18	7.58	70.24	1209	1.70	605	329
4	19.43	12.79	67.78	1216	2.25	613	333
5	15.96	18.76	65.28	1226	2.80	621	337
6	14.25	22.65	63.10	1238	3.50	626	340
7	13.6	22.80	63.60	1239	3.67	627	340
8	8.55	33.92	57.53	1276	5.96	640	349
9	5.58	39.60	54.82	1308	7.76	649	354
10	3.20	44.38	52.42	1350	10.60	658	358
11	1.83	46.43	51.74	1373	14.12	664	360
12	1.83	46.43	51.74	1373	14.12	664	360
13	1.22	47.98	50.80	1378	14.75	650	354
14	0.80	49.81	49.39	1386	15.86	645	352
15	0.00	51.96	48.04	1394	17.60	642	350

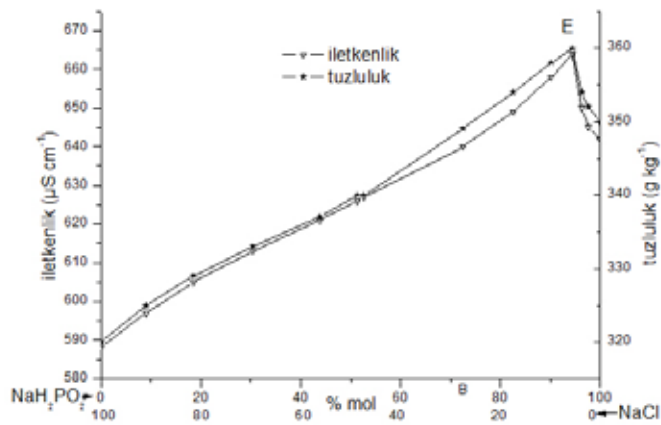


Çizelge 3. $\text{NaCl-NaH}_2\text{PO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminin 298.15K’de faz dengeleri

Çizelge 3’de AFE bölgesi NaCl ’nin kristallenme alanını, EBC bölgesi $\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{.H}_2\text{O}$ tuzunun kristallenme alanını, ADCE bölgesi ise her iki tuz için doymamış bölgeyi temsil etmektedir.



Çizelge 4. $\text{NaCl-NaH}_2\text{PO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminin 298.15K’de viskozite ve yoğunluk değişimi



Çizelge 5. $\text{NaCl-NaH}_2\text{PO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminin 298.15K’de tuzluluk ve iletkenlik değişimi

SONUÇ

298.15K'de NaCl-NaH₂PO₂-H₂O sisteminin deneysel veriler ışığında çizilen grafikler incelendiğinde, deneysel sonuçların anlamlı ve birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Çalışmada herhangi bir ikili tuza rastlanmamıştır.

Doygun NaCl çözeltisinin NaCl-NaH₂PO₂-H₂O üçlü sisteminde ötonik noktaya kadar çözünürlüğünün % 26.42'den % 1.83'e kadar düştüğü, NaH₂PO₂'nin ie % 51.96'dan % 46.43'e ötonik noktada düştüğü gözlemlenmiştir. Bu üçlü sistemde NaH₂PO₂'nin NaCl üzerine güçlü bir salting-out etkisi (çözüldürme)

uzaklaştırma) uyguladığı gözlemlenmiştir. Bu önemli özellik bize bahsi geçen tuzları içeren bir çözelti ortamından NaH₂PO₂ eklenmesiyle NaCl'ün hızla çökeceği sonucunu vermiştir.

Yapılan çalışma verilerine göre bahsi geçen iki tuzun çözelti ortamından ayrılması, bu tuzların saflaştırılması, geri kazanımı için kolay ve ekonomik bir ayırma yöntemi önerilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafında 114Z651 nolu projeye desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Adiguzel V, Erge H, Alisoglu V, Necefoglu H, 2014. Study of the solubility, viscosity and density in Na₂Zn₂+Cl-H₂O, Na₂-Zn₂+-(H₂PO₂)-H₂O, Na₂, Cl₂-(H₂PO₂)-H₂O, and Zn₂+,Cl₂-(H₂PO₂)-H₂O ternary systems, and in Na₂, Zn₂+Cl₂-(H₂PO₂)-H₂O reciprocal quaternary system at 273.15 K, J. Chem. Thermodyn. 75, 35-44.
- Alisoglu V, 1998. Solubility and phase in equilibrium in the K₂Br₂/MnBr₂/Mn(H₂PO₂)₂/H₂O system, J.C.R. Chim. 1, 781-785.
- Alisoglu V, 2005. Study of solubility and of phases in the equilibrium in the Na₂,Mn₂+/Br₂-(H₂PO₂)-H₂O system, J.C.R. Chim. 8, 1684-1687.
- Alisoglu V, Necefoglu H, 1997. Solubility in the Na₂(NO₃)₂/Na₂(H₂PO₂)₂/Mn(H₂PO₂)₂/H₂O system, J.C.R. Chim. 324, 139-142.
- Alisoğlu V, 2002. Analyse Physico-chimique du Systeme Quaternaire Na₂, Mn₂+/ Cl₂, (H₂PO₂)-H₂O, C.R., Chimie 5, 547-549.
- Alişoğlu V, 1973, Potasyum ve Manganın Bromür ve Sülfatlarını İhtiva Eden Karşılıklı Su-Tuz Sisteminin Fizikokimyasal Araştırılması, Doktora Tezi. Bakü.
- Civelekoğlu H, 1987. İnorganik teknolojiler, İTÜ Maden Fakültesi ofset Atölyesi, İstanbul.
- Demirci S, Adigüzel V, Şahin Ö, 2016. The Solubilities and Physicochemical Properties of NaH₂PO₂-NaCl-H₂O, NaH₂PO₂-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O, and NaCl Zn(H₂PO₂)₂-H₂O Ternary Systems and in NaH₂PO₂-NaCl-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O Quaternary System at 298.15 K, Journal of chemical engineering and data, 61, 7 2292-2298.
- Dolinina RM, Aliev VA, Lepeschkov IN, 1990. phase-equilibria in the H₃PO₃-Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O at 25oC, Zh. Neorg. Khim. 34,1625-1626.
- Erge H, Adiguzel V, Alisoglu V, 2013. Study of the solubility in Na-Ba-Cl-H₂O, Na-Ba-H₂PO₂-H₂O, Na-Cl-H₂PO₂-H₂O, and Ba-Cl-H₂PO₂-H₂O ternaries, and in Na₂, Ba₂+Cl₂-(H₂PO₂)-H₂O reciprocal quaternary system at 0 oC, Fluid Phase Equilib. 344, 13-18.
- Gündüz T, 1999, Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- <http://english.isl.cas.cn/>. (Erişim tarihi: 23/08/2013).
- Karyagin YV, Chisty Khimicheskie Reaktivy, 1947. İzd.vo. Khim. Lit., M.L., 290.
- Lu BL, Zhang MJ, 1994. Study on phase-diagram of the Na₂, NH₄+Cl₂, SO₄²⁻, H₂O system at 100-degrees-C- the fundamental of utilization of NaHCO₃ mother liquid of natural soda brines by ammoniation carbonation process, Acta Chimica Sinica, 52, 7, 634-638.
- Tan LN, Wang JM, Zhou H, et al., 2015. Solid-liquid phase equilibria of Ca(H₂PO₂)₂-CaCl₂-H₂O and Ca(H₂PO₂)₂-NaH₂PO₂-H₂O ternary systems at 298.15 K, Fluid Phase Equilib. 388, 66-70.