



**ACIGÖL'DEN
POTASYUM - MAGNEZYUM TUZLARI VE LİTYUM
ÜRETİM OLANAKLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mahmut ESER

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül 2019

Bu tez çalışması 17.FEN.BİL.61 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ACIGÖL'DEN POTASYUM - MAGNEZYUM TUZLARI VE
LİTYUM ÜRETİM OLANAKLARININ İNCELENMESİ**

Mahmut ESER

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Mahmut ESER tarafından hazırlanan “Acıgöl’den Potasyum, - Magnezyum Tuzları ve Lityum Üretim Olanaklarının İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 27/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

İmza

Başkan : Prof. Dr. Hülya ALÇİÇEK
Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Tülay ALTAY
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi



Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım
bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

27/09/2019

İmza
Mahmut ESER



ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**ACIGÖL'DEN POTASYUM - MAGNEZYUM TUZLARI VE LİTYUM ÜRETİM
OLANAKLARININ İNCELENMESİ**

Mahmut ESER
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

Türkiye'nin ekonomik öneme sahip göllerinden Acıgöl'de genel itibarı ile Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} katyonları ve SO_4^{-2} , Cl^- anyonları mevcuttur. Gölde faaliyet gösteren firmalar tarafından göl alanı içinde yapay olarak oluşturulan havuzlarda, doğal ve teknolojik yöntemlerle sodyum sülfat ve sodyum klorür üretimi yapılmaktadır. Acıgöl'ün yüksek oranda sodyum klorür ve sodyum sülfat tuzları içermesinin yanısıra magnezyum ve potasyum gibi tuzlar ile eser miktarda lityum ihtiva ettiği yapılan analizlerde dikkat çekmiştir.

Bu çalışmada; sodyum klorür ve sodyum sülfatın göl suyundan elde edilmesinin ardından göle deşarj edilen tuz üstü solüsyonu içerik bakımından incelenerek Acıgöl'ün ihtiva ettiği potasyum, magnezyum ve lityum tuzlarının üretilme olanakları araştırılmıştır. Çalışma sonunda potasyumun 30-31 Bome'lik 1 m³ çözelti içerisinde 20-25 kg KCl olduğu ve kainit çift tuzu halinde çöktüğü, magnezyumun ise 33 Bome'de %5 ile başlayan çökelişi 37 bome'de %44 oranına ulaştığı tespit edilmiştir. Solüsyon bome'si 37 bomeden 38,7 bome'ye getirildiğinde %40-41 oranında sıvı MgCl_2 elde edilmiştir. Bu ürünlerin katma değeri yüksek ürüne dönüştürülmesinin mümkün olduğu ancak lityum değerinin 38,8 Bome değerinde 0,588 ppm olarak kalması nedeniyle günümüz koşullarında üretilmesinin ekonomik olmadığı sonucuna varılmıştır.

2019, xiii + 114 sayfa

Anahtar Kelimeler: Acıgöl, Potasyum, Magnezyum, Lityum

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

INVESTIGATION OF POTASSIUM-MAGNESIUM SALTS AND LITHIUM PRODUCTION POSSIBILITIES FROM ACIGÖL

Mahmut ESER

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Zehra Ebru SAYIN

Acıgöl Lake which has economical importance in Turkey, contains Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} cations and SO_4^{-2} , Cl^- anions. Sodium Sulphate and Sodium Chloride are produced in ponds which are created unnaturally side of the lake by companies that uses lake brine by using natural and technological methods. Besides high amount of sodium sulphate and sodium chloride salts, it is proven by analyses that Acıgol contains magnesium and potassium salts and trace amount of lithium.

In this study, after obtaining sodium sulphate and sodium chloride from lake brine, it is investigated that balanced solution which is sent back to the lake was examined that whether it is possible to produce potassium, magnesium and lithium salts or not from balanced solution. At the end of the study it has been seen that potassium which precipitated as kainite double salt is exist 20-25 kg as KCl in 1 m³ 30-31 Bé solution. Magnesium started to precipitate % 5 at 33 Bé and precipitation ratio of magnesium reached 44% when the solution boume degree became 37 Bé. When solution boume degree was reached 38.7 Bé, 40-41% MgCl_2 solution was obtained. In the light of these studies, it can be said that it is possible to produce these salts which mentioned, however because of that lithium ratio in 38.7 Bé solution was 0.588 ppm it is not feasible economically to produce in current conditions.

2019, xiii + 114 pages

Keywords: Acıgöl, Potassium, Magnesium, Lithium

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN'a, tez çalışmamda maddi destek sağlayan 17.FEN.BİL.61 numaralı proje ile Üniversitemiz BAPK birimine, desteklerini esirgemeyen değerli patronlarım Sayın Mehmet Reha KORA ve Sayın Adem Haluk KORA'ya, her konuda öneri ve yardımlarını gördüğüm, analizlerde yardımcı olan mesai arkadaşlarım Önder SÜNGÜ ve Meryem Nur ATABAY'a, desteklerinden dolayı Ünal ARIK ve Necati DEMİREL'e teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca manevi desteğinden dolayı eşim Ayşegül ESER'e ve çocuklarıma teşekkür ederim.

Mahmut ESER
Afyonkarahisar 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Tuzlu Artık Çözeltilerden Potasyum Tuzlarının Üretimi	12
2.2 Tuzlu Artık Çözeltilerden Magnezyum Hidroksit, Magnezyum Oksit ve Magnezyum Klorür Üretimi	20
2.2.1 Magnezyum Hidroksit Üretimi	20
2.2.2 Magnezyum Oksit Üretimi.....	22
2.2.3 Magnezyum Klorür Üretimi.....	22
2.3 Lityum Üretimi	23
2.3.1 Türkiye’de Lityum Rezervi.....	24
2.4 Acıgöl ve Özellikleri.....	25
2.4.1 Lokasyon	25
2.4.2 Acıgöl ve Civarının Genel Özellikleri	26
2.4.3 Acıgöl ve Çevresinin Genel Jeolojik ve Hidrojeolojik Özellikleri	30
2.4.4 Havzadaki Potasyum (K^+) Kaynakları	32
2.4.5 Havzadaki Magnezyum (Mg^{+2}) Kaynakları.....	33
2.5 Acıgöl'den Sodyum Sülfat ve Sodyum Klorür Üretimi	34
2.5.1 Alkim Alkali Kimya AŞ.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM	43
3.1 Numune Alma ve Hazırlama Çalışmaları	43
3.2 Kimyasal Analiz Yöntemleri	46
3.2.1 % Ca^{+2} İyonu Tayini Deneyi.....	47
3.2.2 % Mg^{+2} İyonu Tayini Deneyi.....	48

3.2.3 Na ₂ SO ₄ Tayini Deneyi	49
3.2.4 Katıda ve Sıvıda % NaCl Tayini Deneyi	50
3.2.5 Alev Fotometresi ile Na ⁺ Tayini Deneyi	50
3.2.6 Alev Fotometresi ile K ⁺ Tayini Deneyi	51
3.2.7 Alev Fotometresi ile Li ⁺ Tayini Deneyi.....	51
3.3 SEM - EDS Analizi.....	52
3.4 Stereo Mikroskop Çalışması.....	52
3.5 Mineralojik Bileşim.....	53
4. BULGULAR	54
4.1 NaCl'nin Kademeli Üretimi	54
4.2 Flotasyon ile İyonların Kazanılabilirliğinin Araştırılması.....	56
4.2.1 Flotasyon ile İyonların Köpürtücü İlavesiz Ortamda Kazanılabilirliğinin..... Araştırılması	56
4.2.2 Flotasyon ile İyonların Köpürtücü İlaveli Ortamda Kazanılabilirliğinin..... Araştırılması	57
4.3 Göl Suyu ve Tuz Üzeri Solüsyonların İncelenmesi.....	59
4.4 Kademeli Buharlaştırma ile Çöken Tuzların Tayinleri ve SEM Analizleri.....	62
4.4.1 25,8 - 29,8 Bome Aralığında Çöken Tuzların Kimyasal Analizleri	63
4.4.2 29,8 - 30,8 Bome Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi.....	64
4.4.3 30,8 - 32,0 Bome Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi.....	67
4.4.4 32,0 - 33,3 Bome Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi.....	70
4.4.5 33,3 – 34,3 Bome Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi.....	73
4.4.6 34,3 – 35,2 Bome Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi.....	76
4.4.7 35,2 - 36,0 Bome Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi.....	79
4.4.8 36,0 - 37,0 Bome Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi.....	82
4.4.9 37,0 – 38,7 Bome Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi.....	85
4.5 Mineralojik Analiz Bulguları	91
4.6 Tuz Üzeri 33,0 Bome Solüsyonun Soğutulması ve Sonrasında Tekrar Kademeli .. Buharlaştırılması.....	98
4.7 36,0– 37,0 Bome Aralığında Çöken Tuzdan Magnezyum Sülfat Üretilmesi ...	102
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	106
6. KAYNAKLAR.....	110
ÖZGEÇMİŞ.....	114

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Bé	Bome
Na ⁺	Sodyum
SO ₄ ⁻²	Sülfat
Mg ⁺²	Magnezyum
K ⁺	Potasyum
Ca ⁺²	Kalsiyum
Cl ⁻	Klor
Li ⁺	Lityum
KCl	Potasyum klorür
K ₂ SO ₄	Potasyum Sülfat
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
MgCl ₂	Magnezyum Klorür
Li ₂ CO ₃	Lityum Karbonat

Kısaltmalar

ÖBH	Ön Buharlaştırma Havuzu
SOP	Potasyum Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
XRD	X Işınları Kırınım Cihazı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bazı tuz bileşiklerinin (Saf Na_2SO_4 , NaCl , KCl , K_2SO_4 , MgSO_4 , MgCl_2) çözünürlük diyagramı.....	4
Şekil 2.2 Na_2SO_4 'a ait çözünürlük diyagramı	5
Şekil 2.3 25 °C'de Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} , H_2O çözelti sistemine ait Löwenherz tipi diyagram	6
Şekil 2.4 30°C'de Na_2SO_4 . MgSO_4 . H_2O sistemine ait faz diyagramı.....	9
Şekil 2.5 25°C'de Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} , H_2O çözelti sistemine ait faz diyagramı	11
Şekil 2.6 Doygun Na_2SO_4 . MgCl_2 . H_2O solüsyonunun sıcaklığa bağlı faz diyagramı	12
Şekil 2.7 Deniz suyundaki tuzların su yoğunluğuna bağlı konsantrasyon değişimleri	13
Şekil 2.8 Deniz suyunun buharlaştırılmasıyla oluşan minerallerin kristallenme sırası.....	13
Şekil 2.9 Acıgöl havzası yer bulduru haritası.....	25
Şekil 2.10 Acıgöl'ün uydu görüntüsü	25
Şekil 2.11 Göl alanı ve su hacmi arasındaki ilişki	27
Şekil 2.12 Acıgöl'ün yıllara göre maksimum su seviyeleri ve bu seviyelere ait bome değerleri	28
Şekil 2.13 Acıgöl'ün uydu görüntüsü ve sodyum sülfat ve sodyum klorür üretim havuzları	28
Şekil 2.14 Sodyum Sülfat ve Sodyum Klorür üretimleri genel akım şeması.....	40
Şekil 2.15 Havuzlara alınan Acıgöl suyunun üretim aşamaları boyunca aylara göre konsantrasyon değişim grafiği.....	41
Şekil 3.1 Çalışmaya ait genel akım şeması	46
Şekil 4.1 NaCl bakımından zengin solüsyonun kademeli buharlaştırılması ile elde edilen farklı bomelerdeki tuzlu solüsyonların K^+ , Mg^{+2} , SO_4^{-2} konsantrasyonları.....	56
Şekil 4.2 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüsü.	65
Şekil 4.3 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X ve 200X büyütmede SEM görüntüsü	65
Şekil 4.4 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 350X ve 850X büyütmede SEM görüntüsü	66
Şekil 4.5 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 200X büyütmede EDS analiz görüntüsü.....	66
Şekil 4.6 30,8 - 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüleri	68
Şekil 4.7 30,8 - 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X ve 350X büyütmede SEM görüntüleri	68
Şekil 4.8 30,8 - 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 400X büyütmede SEM	

görüntüsü	69
Şekil 4.9 30,8 - 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 5000X büyütmede EDS analizi ve görüntüsü.....	69
Şekil 4.10 30,8 - 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 5000X büyütmede EDS analizi ve görüntüsü.....	70
Şekil 4.11 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüsü	71
Şekil 4.12 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X, 300X ve 350X büyütmede SEM görüntüsü	72
Şekil 4.13 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS analizi ve görüntüsü.....	72
Şekil 4.14 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüleri	74
Şekil 4.15 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X, 350X ve 800X büyütmede SEM görüntüleri	75
Şekil 4.16 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS analizi ve görüntüsü.....	75
Şekil 4.17 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüsü	77
Şekil 4.18 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X büyütmede SEM görüntüsü	77
Şekil 4.19 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 350X büyütmede SEM görüntüleri	78
Şekil 4.20 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS görüntüsü ve analizi.....	78
Şekil 4.21 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüleri	80
Şekil 4.22 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X, 350X ve 500X büyütmede SEM görüntüleri	81
Şekil 4.23 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS görüntüsü ve analizi.....	81
Şekil 4.24 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüler	83
Şekil 4.25 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X ve 350X büyütmede SEM görüntüleri	83
Şekil 4.26 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 350X ve 800X büyütmede SEM görüntüleri	84
Şekil 4.27 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS görüntüsü ve analizi.....	84

Şekil 4.28 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stero mikroskop görüntüleri	86
Şekil 4.29 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X ve 350X büyütmede SEM görüntüleri	86
Şekil 4.30 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede SEM görüntüleri	87
Şekil 4.31 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS görüntüsü ve analizi.....	87
Şekil 4.32 29,8 – 38,7 Bome aralığında çöken tuzların sıralaması	90
Şekil 4.33 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.....	91
Şekil 4.34 30,8 - 32,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.....	92
Şekil 4.35 32,0 - 33,3 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.....	93
Şekil 4.36 33,3 - 34,3 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.....	94
Şekil 4.37 34,3 - 35,2 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.....	95
Şekil 4.38 35,2 - 36,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.....	96
Şekil 4.39 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları	97
Şekil 4.40 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları	98
Şekil 4.41 Tuz üretiminden sonraki sulardan Mg-K-Li türevlerinin üretimini gösteren akım şeması.....	104
Şekil 4.42 36,0 - 37,0 Bome aralığında çöken karışık tuzdan $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ üretimini gösteren akım şeması.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bome - dansite ilişkisi.....	3
Çizelge 2.2 25°C’de Na^+ , K^+ , Mg^{+2} / Cl^- , SO_4^{-2} // H_2O çözelti sistemine ait mol/1000 mol H_2O çözünürlük verileri.....	7
Çizelge 2.3 25°C’de Na^+ , K^+ , Mg^{+2} / Cl^- , SO_4^{-2} // H_2O çözelti sistemine ait g/Kg H_2O çözünürlük verileri.....	8
Çizelge 2.4 Deniz suyunun kademeli buharlaştırılması ile elde edilen salamuranın iyon analizi ile bileşik tayini.....	10
Çizelge 2.5 Deniz suyunun kademeli buharlaştırılması ile çöktürülen tuzların analizleri ve bileşik tayini.....	11
Çizelge 2.6 Suda çözünen potas mineralleri ve K_2O yüzdeleri.....	19
Çizelge 2.7 Suda çözünmeyen potas mineralleri ve K_2O yüzdeleri.....	19
Çizelge 2.8 Doğada bulunan magnezyum mineralleri ve MgO yüzdeleri	22
Çizelge 2.9 Başlıca lityum pegmatit mineralleri	23
Çizelge 2.10 Son yıllarda Acıgöl’de aylara göre gerçekleşen yağış miktarları	27
Çizelge 2.11 Türkiye’de tuz üretimi yapılan göllerin ve deniz suyunun içerik ve özellik bakımından karşılaştırması	29
Çizelge 2.12 Yaygın sodyum sülfat mineralleri	32
Çizelge 2.13 NaCl üretiminden sonra Acıgöl’e deşarj edilen artık çözeltilerin anyon katyon analizleri.....	42
Çizelge 4.1 Sodyum sülfatı ayrılmış tuzlu Acıgöl suyunun kademeli buharlaştırılması ile elde edilen farklı bomelerdeki çözeltilerin anyon ve katyon analizleri ile çöken tuz miktarları	55
Çizelge 4.2 Köpürtücü ilavesiz flotasyon uygulaması sonuçları	58
Çizelge 4.3 Köpürtücü ilaveli flotasyon uygulaması sonuçları.....	58
Çizelge 4.4 1, 2 ve 3 no’lu solüsyonların ICP analiz sonuçları.....	60
Çizelge 4.5 4 no’lu örnek (çöken karışık tuzlar) analiz sonuçları.....	61
Çizelge 4.6 ALKİM kalite kontrol laboratuvarı analiz sonuçları.....	62
Çizelge 4.7 25,8 Bome doygun tuzlu solüsyon analizi	63
Çizelge 4.8 29,8 Bome tuz üstü solüsyon analizi.....	63
Çizelge 4.9 25,8 – 29,8 Bome aralığında çöken tuz analizi	63
Çizelge 4.10 25,8 - 29,8 Bome aralığında kütle balansı.....	63
Çizelge 4.11 30,8 Bomeye yükseltlen solüsyon analizi	64
Çizelge 4.12 29,8 – 30,8 Bome aralığında çöken tuz analizi	64

Çizelge 4.13 29,8 – 30,8 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri	64
Çizelge 4.14 29,8 - 30,8 Bome aralığında kütle balansı.....	64
Çizelge 4.15 32,0 Bomeye yükseltlen solüsyon analizi	67
Çizelge 4.16 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz analizi	67
Çizelge 4.17 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri	67
Çizelge 4.18 30,8 – 32,0 Bome aralığında kütle balansı	67
Çizelge 4.19 33,3 Bomeye yükseltlen solüsyon analizi	70
Çizelge 4.20 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz analizi	70
Çizelge 4.21 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri	70
Çizelge 4.22 32,0 – 33,3 Bome aralığında kütle balansı	70
Çizelge 4.23 34,3 Bomeye yükseltlen solüsyon analizi	73
Çizelge 4.24 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz analizi	73
Çizelge 4.25 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri	73
Çizelge 4.26 33,3 – 34,3 Bome aralığında kütle balansı	73
Çizelge 4.27 35,2 Bomeye yükseltlen solüsyon analizi	76
Çizelge 4.28 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz analizi	76
Çizelge 4.29 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri	76
Çizelge 4.30 34,3 – 35,2 Bome aralığında kütle balansı	76
Çizelge 4.31 36,0 Bomeye yükseltlen solüsyon analizi	79
Çizelge 4.32 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz analizi	79
Çizelge 4.33 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri	79
Çizelge 4.34 35,2 – 36,0 Bome aralığında kütle balansı	79
Çizelge 4.35 37,0 Bomeye yükseltlen solüsyon analizi	82
Çizelge 4.36 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz analizi	82
Çizelge 4.37 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri	82
Çizelge 4.38 36,0 – 37,0 Bome aralığında kütle balansı	82
Çizelge 4.39 37,0 Bomeye yükseltlen solüsyon analizi	85
Çizelge 4.40 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz analizi	85
Çizelge 4.41 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri	85
Çizelge 4.42 37,0 – 38,7 Bome aralığında kütle balansı	85
Çizelge 4.43 29,8 – 38,7 Bome aralığında kademeli buharlaştırma ile çöken tuzların yüzde oranları	89
Çizelge 4.44 33,0 Bome solüsyonun soğutulduktan sonra kademeli buharlaştırılması ile çöken katıların ve her kademede kalan bakiye solüsyonların analizleri ...	99

Çizelge 4.45	33,0 Bome solüsyonun soğutulması ile çöken katının bileşik hali	100
Çizelge 4.46	33,0 Bome solüsyonun soğutulmasından sonra tekrar kademeli buharlaştırılması ile çöktürülen tuzların bileşik halleri	100
Çizelge 4.47	Kademeli buharlaştırma ile soğutmadan sonra yapılan kademeli buharlaştırma sonuçlarının karşılaştırılması.....	101
Çizelge 4.48	36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken karışık tuzun analizi	102
Çizelge 4.49	36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri	102
Çizelge 4.50	Doygun $MgSO_4$ solüsyonunun soğutulmasından sonra çöken ve süzülen kristalin analizi	102
Çizelge 4.51	Süzülen $MgSO_4$ kristalinin kurutulduktan sonraki analizi.....	103
Çizelge 4.52	Kurutulan kristalin bileşik analizi	103
Çizelge 4.53	Kül fırınında kurutulan susuz formdaki kristal tuzun analizi.....	103
Çizelge 4.54	Susuz formdaki tuzun bileşik hali	103

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 2.1 Üretim havuzuna ÖBH'dan yüksek bome'li su alınması (a) ve soğuk hava koşullarında kristalizasyon sonrası üst tuzlu suyun boşaltılması(b)	35
Resim 2.2 Çöken kristal sodyum sülfat (mirabillit) tabakaları	36
Resim 2.3 Mirabillitin iş makinaları ile toplanması.....	36
Resim 2.4 Mirabillit yığınlarının havuz içinden tesise sevki çalışmalarından görsel....	37
Resim 2.5 Mirabillit kristalizasyonu sonrası tuzlu üst suların sodyum klorür üretim havuzlarına alınması	37
Resim 2.6 Yaz döneminde NaCl kristallenmesi	38
Resim 2.7 Paletli ekskavatör ile NaCl üretimi	38
Resim 2.8 NaCl'ün havuz tabanından özel harvester'lar ile kazınarak toplanmasından görüntüler.....	39
Resim 3.1 Çalışmada kullanılan numunenin temin edildiği kısımdan görüntü	43
Resim 3.2 Buharlaştırma tavalarından bir görüntü	44
Resim 3.3 Buharlaştırma tavası yüzey sıcaklık kontrolü	45
Resim 3.4 Bomemetre ve bome ölçüm görseli	45
Resim 3.5 Soğutma kristalizatörü	45
Resim 3.6 SEM analiz cihazı (Taramalı elektron mikroskobu).....	52
Resim 3.7 Çalışmada kullanılan Nikon SMZ-800 marka stereo mikroskop	53
Resim 4.1 Köpürtücü ilavesiz ortamda flotasyon çalışmasından görseller.....	57
Resim 4.2 Göl suyu bomelerine bağlı olarak hazırlanan analiz numuneleri.....	59
Resim 4.3 29,8 – 30,8 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.....	65
Resim 4.4 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.....	68
Resim 4.5 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.....	71
Resim 4.6 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.....	74
Resim 4.7 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.....	77
Resim 4.8 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.....	80
Resim 4.9 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.....	83
Resim 4.10 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.....	86

1. GİRİŞ

İçeriğinde Na^+ - Cl^- - SO_4^{-2} iyonlarının mevcut olduğu Acıgöl, Türkiye'nin ekonomik öneme sahip göllerinden biridir. Acıgöl'de sodyum sülfat ve sodyum klorür üretimi yapılmaktadır. Gölde faaliyet gösteren firmalar tarafından doğal ve teknolojik yöntemlerle gerçekleştirilen üretim sonucunda elde edilen sodyum sülfat çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Acıgölden doğal yolla sülfat üretimi göl alanı içinde yapay olarak oluşturulan üretim havuzlarında gerçekleştirilmektedir. Acıgöl üzerine yapılmış çalışmaların literatür bilgileri incelendiğinde; yüksek oranda sodyum klorür ve sodyum sülfat tuzları içeren Acıgöl, bünyesinde magnezyum ve potasyum gibi tuzlar ile eser miktarda lityum ihtiva ettiği dikkat çekmiştir.

Ülkemiz açısından çok büyük bir ekonomik değere sahip olan Acıgöl'de doğal yollarla sodyum sülfat ve sodyum klorür üretimi yapılmaktadır. Bu çalışmanın amacı ise; Acıgöl'ün ihtiva ettiği potasyum - magnezyum tuzları ve lityumun üretilme olanakları araştırılıp incelenerek, üretimi ve katma değeri yüksek ürüne dönüştürülmesi ile bilime ve ülke ekonomisine katkı sağlamaktır.

Dünyada deniz suyu, göl suyu ve diğer su kaynakları çeşitli miktarlarda katyonlar (K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Li^+ , vs) ayrıca anyonlar (Cl^- , SO_4^{-2} vs. içermektedir. Uygun yöntemler kullanılarak bu kaynaklardaki çeşitli mineraller ekonomik olarak üretilmektedir. NaCl 'ün üretildiği tuzlalarından çıkan artık çözeltiler yaklaşık 30 – 31 Bome (Be') de olup KCl , K_2SO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 , gibi çeşitli mineraller bakımından zenginleşmektedir. Dünyada tuzla artık çözeltilerinden bu tuzların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Kartal ve Erbil 1988).

Bu çalışmada ülkemizin en büyük Alkali gölü olan Acıgöl'de sodyum sülfat ve sodyum klorür üretimi yapan Alkim Alkali Kimya AŞ'nin sodyum klorür üretimi yaptıktan sonra göle geri verdiği artık çözeltisinde bulunan tuzların değerlendirme imkânları incelenmiştir. Proje kapsamında ülkede büyük çoğunlukla tarım sektörü için yurt dışından ithal edilen potasyum sülfatın ve potasyum klorürün ülke kaynakları ile üretimi hedeflenmiştir. Ayrıca magnezyum ve lityum bileşiklerinin de üretilme olanakları incelenmiştir.

Alkim Alkali Kimya AŞ'ne bağılı Koralkim Tesisleri Afyonkarahisar iline bağılı Dazkırı İlçesi sınırlarında bulunan Acıgöl kıyısında kurulmuş son derece modern ve verimli çalışan bir maden-kimya tesisidir. Tesis, endüstriyel hammadde olan % 99,9 saflıkta rafine sodyum sülfat üretimi yapmaktadır. 2005 yılında Tekel yasasının değışimi ve tuz üretiminin özel sektöre açılması sayesinde Acıgöl'den ham sodyum klorür de üretilmeye de başlanmıştır ve yine aynı tesiste % 99,9 saflıkta elde edilen rafine sofratuzu üretimine de geçilmiştir.

Acıgöl'de sodyum sülfat ve sodyum klorür tuz üretimi yapıldıktan sonra kalan solüsyondan, potasyum - magnezyum iyonları ve lityum konsantrasyonunun yükselmesi bilimsel olarak mümkündür. Üretim atığı sulardan, potasyum ve magnezyum tuzlarının ve lityumun elde edilmesi çalışmanın temelini teşkil etmektedir. Günümüzde önemli bir kaynak olan lityumun gelecek dönemlerde değıerinin daha da artacağı aşıkardır ve bu hammaddenin kazanımı için üretim yöntemi araştırılması büyük önem arz etmektedir. Potasyum tuzlarından özellikle Potasyum Sülfat (K_2SO_4) ise ülkemizde üretilmeyen, yurt dışından getirilen (ithal edilen) ve özellikle pamuk, tütün üretiminde, yeşil sebze, meyve üretiminde kullanılan önemli bir gübre çeşididir. Dolayısıyla potasyum sülfat üretilmesi dışa bağımlılığın azalması açısından büyük önem taşımaktadır. Çalışmada öncelikle bu tuzların elde edilmesi, kalan sulardan da lityum üretilme olanakları araştırılacaktır. Lityumun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu yaklaşık %0,006 oranında olup, deniz suyunda da yaklaşık 0,1 ppm lityum olduğu sanılmaktadır. Lityumun doğadaki ana kaynakları killeri, mineraller ve salamuralar (tuzlu yer altı suları) olup, ticari ölçekte üretim mineraller ve salamuralardan yapılmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada, 1986 yıllarından bu yana Sodyum Sülfat üretimi 2005 yılından bu yana ise rafine sofratuzu üretimi yapılan sahada bu hammaddelerin üretim prosesinden sonra göle geri verilen artık çözelti kısmı incelenerek, ekonomik anlamda potasyum - magnezyum tuzları ve lityumun üretilme olanakları değıerlendirilerek, katmadeğıeri olan bir ürüne dönüştürülebilmesi bakımından araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

Tuzlu çözeltilerden herhangi bir tuzun üretimini yapabilmek için öncelikle çözeltinin iyon içeriğini ve kimyasal özelliklerini iyi incelemek gerekmektedir. İyon çeşitliliği fazla olan tuzlu çözeltilerden uygun bir proses ile son ürün elde etmek istenirse, tüm tuzların çözünürlük dengelerini ve faz diyagramlarını incelemek-anlamak gerekir. Tuzlu çözeltiler üzerinde uzun yıllardır çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu sistemlerde en yaygın olarak kullanılan birim “Bome” dir. Bome (Bé) ile yoğunluk (dansite) arasındaki ilişkisi Denklem 2.1’de verilmiştir.

$$Bé = \frac{144,32 \times (d-1)}{d} \quad (2.1)$$

Araştırma boyunca deneylerde çalışılan ve literatür bilgilerinde yer alan bome değerlerinin dansite karşılıkları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

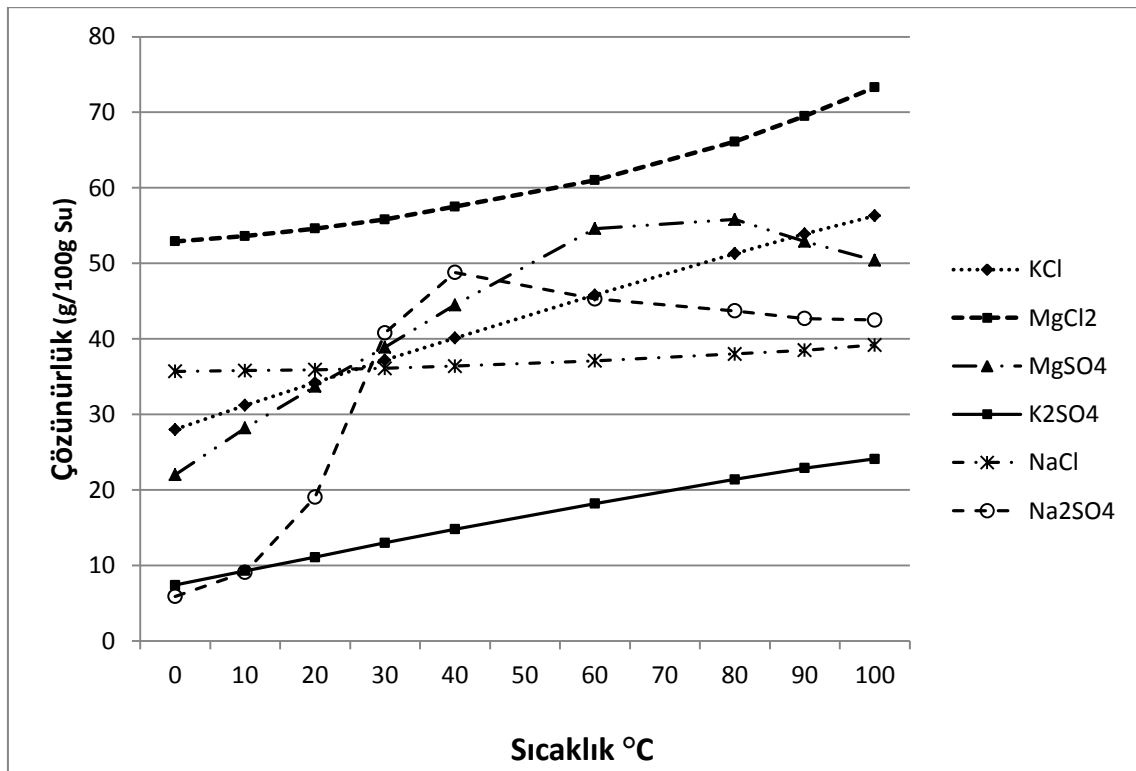
Çizelge 2.1 Bome – dansite ilişkisi.

Bome (Bé)	Dansite g/ml	Bome (Bé)	Dansite g/ml	Bome (Bé)	Dansite g/ml
4	1,029	13,5	1,103	23	1,190
4,5	1,032	14	1,107	23,5	1,195
5	1,036	14,5	1,112	24	1,200
5,5	1,040	15	1,116	24,5	1,205
6	1,043	15,5	1,120	25	1,210
6,5	1,047	16	1,125	25,5	1,215
7	1,051	16,5	1,129	26	1,220
7,5	1,055	17	1,134	26,5	1,225
8	1,059	17,5	1,138	27	1,230
8,5	1,063	18	1,143	27,5	1,235
9	1,067	18,5	1,147	28	1,241
9,5	1,070	19	1,152	28,5	1,246
10	1,074	19,5	1,156	29	1,252
10,5	1,078	20	1,161	29,5	1,257
11	1,083	20,5	1,166	30	1,262
11,5	1,087	21	1,170	30,5	1,268
12	1,091	21,5	1,175	31	1,274
12,5	1,095	22	1,180	31,5	1,279
13	1,099	22,5	1,185	32	1,285

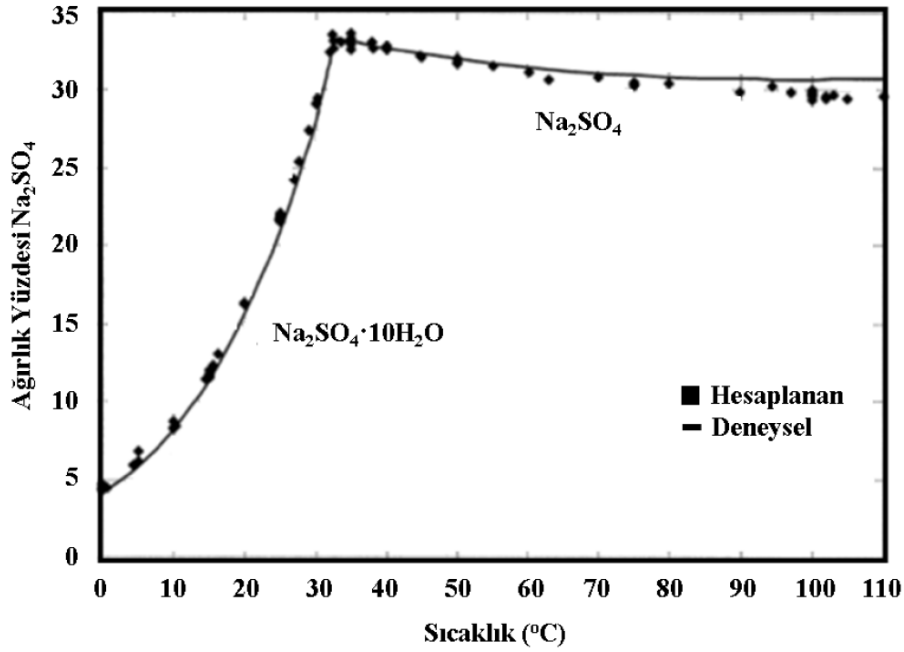
KCl, K₂SO₄, MgSO₄, MgCl₂, NaCl ve Na₂SO₄ bileşiklerine ait çözünürlük diyagramı Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de verilmiştir. Tuzlu su yoğunlukları g/cm³ ve bome biriminden,

iyon konsantrasyon değerleri ise g/Kg (Molal), g/L (Molar) olarak verilmiştir. Tuzların tek başlarına bulundukları solüsyon sistemlerinde solüsyon yoğunluğuna bağlı olarak hangi tuzun elde edileceği grafiklerden rahatlıkla görülebilmektedir.

Şekil 2.1’de görüldüğü üzere sodyum sülfatın sıcaklığa bağlı olarak kristal suyu miktarı değişmektedir (Thomsen et.al). Sıcaklığa bağlı olarak kristal suyunu kaybedince kristal yapısında ve fiziksel özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir. Bu nedenle tek türdeki tuz sistemleri ile çalışılırken özellikle sıcaklık kontrolü önemli bir husustur.



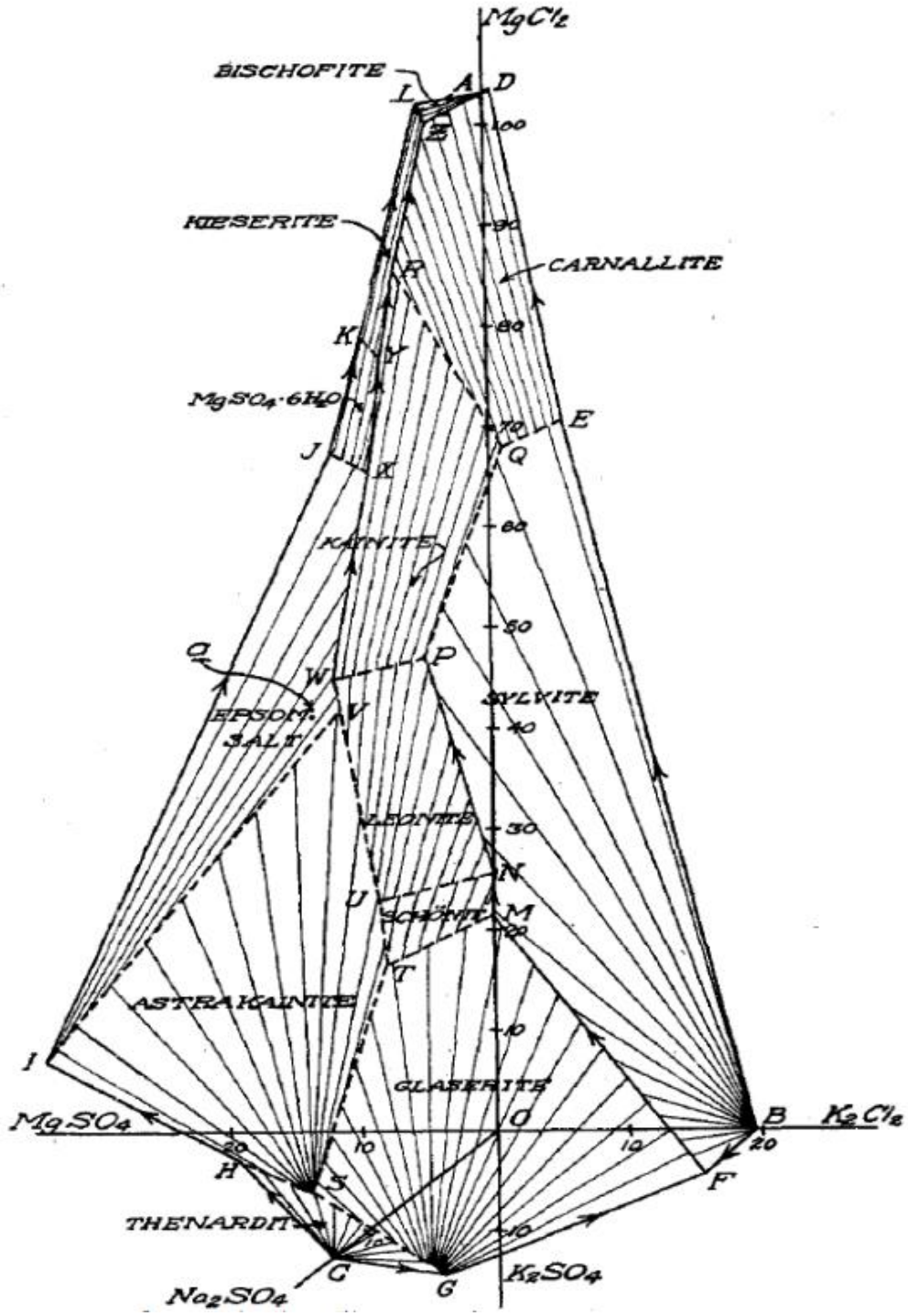
Şekil 2.1 Bazı tuz bileşiklerinin (Saf Na_2SO_4 , NaCl , KCl , K_2SO_4 , MgSO_4 , MgCl_2) çözünürlük diyagramı.



Şekil 2.2 Na₂SO₄'a ait çözünürlük diyagramı.

Şekil 2.3'de 25 °C'de Mg⁺², K⁺, Na⁺ / Cl⁻, SO₄⁻² // H₂O çözelti sistemleri için Löwenherz tipi diyagram verilmiştir. Diyagramdan anlaşılacağı üzere ikili eksenler ortak iyon içeren çözeltileri temsil etmektedir. Kesişim çizgileri her iki tuza doymun çözeltinin kompozisyonunu vermektedir. Böyle diyagramlar termodinamik dengeye erişilmesi halinde güvenilir olmaktadır. Su ve sodyum klorür miktarı da bu tür diyagramlardan elde edilmektedir (Hildebrand 1917).

25°C'de Na⁺, K⁺, Mg⁺² / Cl⁻, SO₄⁻² // H₂O çözelti sistemine ait mol/1000 mol H₂O çözünürlük verileri ise Çizelge 2.2'de verilmektedir. Çizelge 2.3'de ise g/Kg H₂O cinsinden çözünürlük değerleri verilmektedir.



Şekil 2.3 25 °C'de Mg^{+2} , K^+ , Na^+ / Cl^- , SO_4^{2-} // H_2O çözelti sistemine ait Löwenherz tipi diyagram (Hildebrant 1917).

Çizelge 2.2 25°C’de Na⁺, K⁺, Mg⁺² / Cl⁻, SO₄⁻² // H₂O çözelti sistemine ait mol/1000mol H₂O çözünürlük verileri.

İyonlara Ait Çözünürlük Diagramı						
	NaCl’ce doygun çözelti	NaCl	K₂Cl₂	MgCl₂	MgSO₄	Na₂SO₄
	NaCl	55,5	---	---	---	---
A	MgCl ₂ .6H ₂ O	2,5	---	103	---	---
B	KCl	44,5	19,5	---	---	---
C	Na ₂ SO ₄	51	---	---	---	12,5
D	MgCl ₂ .6H ₂ O,Karnalite	1	0,5	103,5	---	---
E	KCl, Karnalite	2	5,5	70,5	---	---
F	KCl,Glaserit	44	20	---	---	4,5
G	Na ₂ SO ₄ , Glaserit	44	10,5	---	---	14,5
H	Na ₂ SO ₄ ,Astrakanit	46	---	---	16,5	3
I	MgSO ₄ .7H ₂ O, Astrakanit	26	---	7	34	---
J	MgSO ₄ .7H ₂ O, MgSO ₄ .6H ₂ O	4	---	67,5	12	---
K	MgSO ₄ .6H ₂ O,Kiserit	2,5	---	79	9,5	---
L	Kiserit, MgCl ₂ .6H ₂ O	1	---	102	5	---
M	KCl,Glaserit,Şönit	23	14	21,4	14	---
N	KCl,Şönit,Leonit	19,5	14,5	25,5	14,5	---
P	KCl,Leonit,Kainit	9,5	9,5	47	14,5	---
Q	KCl, Kainit,Karnalit	2,5	6	68	5	---
R	Karnalit,Kainit,Kiserit	0,5	1	85,5	8	---
S	Na ₂ SO ₄ ,Glaserit, Astrakanit	26	8	16	---	22
T	Glaserit, Astrakanit, Şönit	27,5	10,5	16,5	18,5	---
U	Leonit, Astrakanit,Şönit	22	10,5	23	19	---
V	Leonit, Astrakanit, MgSO ₄ .7H ₂ O	10,5	7,5	42	19	---
W	Leonit, Kainit, MgSO ₄ .7H ₂ O	9	7,5	45	19,5	---
X	MgSO ₄ .6H ₂ O, Kainit, MgSO ₄ .7H ₂ O	3,5	4	65,5	13	---
Y	MgSO ₄ .6H ₂ O, Kainit, Kiserit	1,5	2	77	10	---
Z	Karnalit, MgSO ₄ .6H ₂ O, Kiserit	0	0,5	100	5	---
Alan	Formül		Mineral İsmi			
1	ALZD	MgCl ₂ .6H ₂ O	Bişöfit			
2	BFMNPQE	KCl	Silvit			
3	CGSH	Na ₂ SO ₄	Ternardit			
4	DZRQE	KMgCl ₃ .6H ₂ O	Karnalit			
5	FMTSG	(1,33K 0,67Na)SO ₄	Glaserit			
6	SHIVUT	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	Astrakanit			
7	VIJXW	MgSO ₄ .7H ₂ O	Epsomit			
8	JXYK	MgSO ₄ .6H ₂ O	Hekzahidrat			
9	KYRZL	MgSO ₄ .H ₂ O	Kiserit			
10	TUNM	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	Şönit			
11	NUVWP	Mg(1,52K 0,48Na)(SO ₄) ₂ .3H ₂ O	Leonit			
12	PWXYRQ	MgSO ₄ .KCl.3H ₂ O	Kainit			

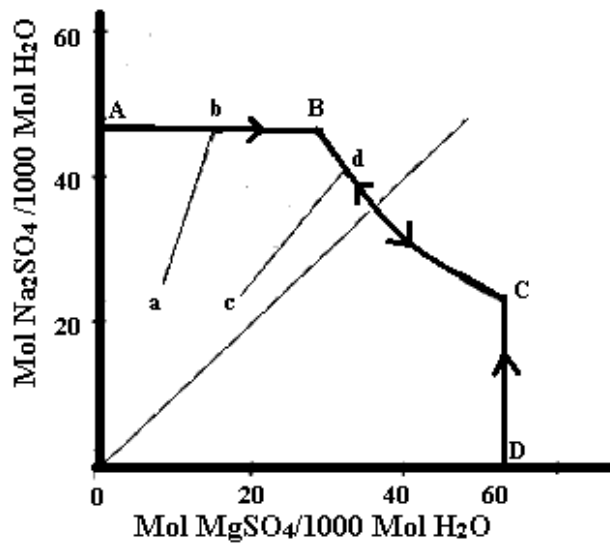
Çizelge 2.3 25°C’de Na⁺, K⁺, Mg⁺²/Cl⁻, SO₄⁻² // H₂O çözelti sistemine ait g/Kg H₂O çözünürlük verileri.

İyonlara Ait Çözünürlük Diagramı						
	NaCl’ce doygun çözelti	Na⁺	K⁺	Mg⁺²	Cl⁻	SO₄⁻²
	NaCl	141,8	0,0	0,0	218,9	0,0
A	MgCl ₂ .6H ₂ O	6,4	0,0	139,1	416,1	0,0
B	KCl	113,7	86,7	0,0	252,4	0,0
C	Na ₂ SO ₄	162,3	0,0	0,0	201,2	66,7
D	MgCl ₂ .6H ₂ O,Karnalite	2,6	2,2	139,7	414,2	0,0
E	KCl, Karnalite	5,1	24,4	95,2	307,7	0,0
F	KCl,Glaserit	123,9	88,9	0,0	252,4	24,0
G	Na ₂ SO ₄ , Glaserit	149,5	46,7	0,0	215,0	77,3
H	Na ₂ SO ₄ ,Astrakanit	125,2	0,0	0,0	181,4	104,0
I	MgSO ₄ .7H ₂ O, Astrakanit	66,4	0,0	9,5	130,2	181,3
J	MgSO ₄ .7H ₂ O, MgSO ₄ .6H ₂ O	10,2	0,0	91,1	282,0	64,0
K	MgSO ₄ .6H ₂ O,Kiserit	6,4	0,0	106,7	321,5	50,7
L	Kiserit, MgCl ₂ .6H ₂ O	2,6	0,0	137,7	406,3	26,7
M	KCl,Glaserit,Şönit	58,8	62,2	28,9	230,4	74,7
N	KCl,Şönit,Leonit	49,8	64,4	34,4	234,7	77,3
P	KCl,Leonit,Kainit	24,3	42,2	63,5	260,3	77,3
Q	KCl, Kainit,Karnalit	6,4	26,7	91,8	301,8	26,7
R	Karnalit,Kainit,Kiserit	1,3	4,4	115,4	343,2	42,7
S	Na ₂ SO ₄ ,Glaserit, Astrakanit	122,7	35,6	21,6	197,2	117,3
T	Glaserit, Astrakanit, Şönit	70,3	46,7	22,3	215,0	98,7
U	Leonit, Astrakanit,Şönit	56,2	46,7	31,1	218,9	101,3
V	Leonit, Astrakanit, MgSO ₄ .7H ₂ O	26,38	33,3	56,7	236,7	101,3
W	Leonit, Kainit, MgSO ₄ .7H ₂ O	23,0	33,3	60,8	242,6	104,0
X	MgSO ₄ .6H ₂ O, Kainit, MgSO ₄ .7H ₂ O	8,9	17,8	88,4	287,9	69,3
Y	MgSO ₄ .6H ₂ O, Kainit, Kiserit	3,8	8,9	104,0	317,5	53,3
Z	Karnalit, MgSO ₄ .6H ₂ O, Kiserit	0,0	2,2	135,0	396,4	26,7

Tuz solüsyonlarından potasyum tuzları elde edilebilmektedir lakin ekonomik olarak elde edilebilmesi, tuz karışımının yüksek oranda potasyum iyonu içermesine bağlıdır. Bu durumun sağlanabilmesi için NaCl tuzunun mümkün olduğu kadar çok çöktüğü yoğunluk aralığını bulmak gerekmektedir. Çalışma için planlama yaparken, NaCl kristalizasyonunun azaldığı bölge tespit edilerek solüsyonu çökmüş tuzlardan ayırarak ve ardından potasyum tuzu çöktürme işlemine boş bir buharlaştırma havuzunda devam etmek gerekmektedir. NaCl kristalizasyonunu Na⁺ iyonu konsantrasyonundan takip etmek çok zordur. Her ne kadar NaCl’ün çökmesiyle Na⁺ iyonu konsantrasyonunun düşmesi beklense de, buharlaşma devam ettiğinden yoğunluk da artmakta,dolayısı ile Na⁺ iyonu da belirli bir ölçüde artmaktadır.Bu nedenle NaCl’ün çökme davranışı tuzlu çözeltideki Na⁺ iyonu değişimi baz alınarak değerlendirilemez. Cl⁻ iyonu ise NaCl ile beraber temel olarak KCl.MgSO₄ ve MgCl₂ tuzlarından gelmektedir. NaCl ve KCl.MgSO₄ çökerek Cl⁻ iyonu konsantrasyonunu belirli oranda düşürse de MgCl₂

çözünürlüğü en yüksek ve baskın bir tuzdur (54,3 g/100 ml (20 °C)) ve yoğunluk artışı ile beraber tuzlu çözeltideki oranı sürekli artmaktadır. Bu nedenle Cl^- iyonunun belirgin şekilde yükselmeye başladığı noktada NaCl 'ün oransal olarak çöküşünün azaldığı nokta olarak kabul edilmektedir.

Çözelti sistemi üç iyon içerdiğinde sıcaklığa ve iyon kompozisyonuna bağlı olarak tek tip tuzların yanında çift tuzların çökmesi de meydana gelebilmektedir. 30°C'de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sistemine ait faz diyagramı örneği Şekil 2.4'de incelendiğinde; AB çizgisi sodyum sülfata doymun çözeltinin kompozisyonunu, BC eğrisi astrakanite ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-4H}_2\text{O}$) doymun çözeltisinin kompozisyonunu ve CD çizgisi de magnezyum sülfata doymun çözeltinin kompozisyonunu vermektedir. Grafiğin içindeki bir kompozisyon ise doymun bir çözelti değildir. Örneğin "a" kompozisyonundaki bir çözelti buharlaştırılır ise yoğunlaşarak AB çizgisini kesecek ve sodyum sülfat çökmeye başlayacaktır. Sodyum sülfat çöküşü ile beraber kompozisyon "B" noktasına ilerleyecek ve bu noktada astrakanit çökmeye başlayacaktır. Su buharlaşması bitene kadar kompozisyon bu noktada kalacak ve dipte sodyum sülfat ile astrakanit beraber görülecektir, "c" kompozisyonuna sahip bir çözelti ise buharlaşma ile beraber BC eğrisini kesecek ve DB yönünde ilerleyecektir. Başlangıçta sadece astrakanit çökerken B noktasında sodyum sülfat da çökmeye başlayacaktır. Buharlaşma bittiğinde dipte yine sodyum sülfat ile astrakanit beraber görülecektir (Hildebrant 1917).



Şekil 2.4 30°C'de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sistemine ait faz diyagramı (Hildebrant 1917).

Deniz suyu kompozisyonuna geçişte çözelti sistemi çok daha kompleks bir hale gelmektedir. Deniz suyu yoğunlaşma ile beraber sürekli NaCl içerdiği için NaCl'ce doymuş çözeltiye diğer tuzların eklenmesi ile termodinamik çözünürlük verileri elde edilmiştir. Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'de deniz suyunun kademeli buharlaştırılması ile elde edilen salamuranın iyon analizi ve bileşik tayini ile çöktürülen tuzların analizleri ve bileşik tayinleri verilmiştir.

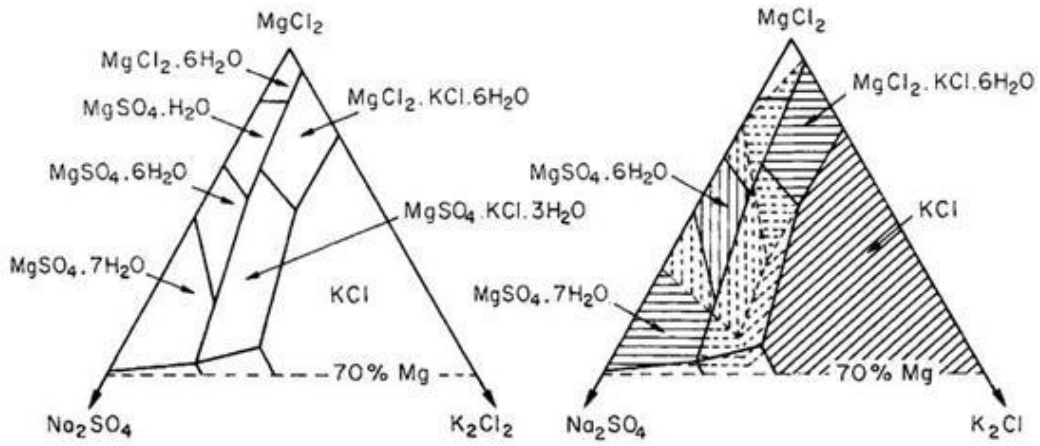
Şekil 2.5'de Mg^{+2} , Na^+ , Cl^- , K^+ , SO_4^{-2} , H_2O sistemine ait Jânecke tipi denge diyagramı verilmiştir. Bu tür diyagramlar su ve sodyum klorür miktarını vermezken tuzlu çözelti bölgelerinin takibini kolaylaştırmaktadır. Termodinamik olarak hangi kompozisyonda hangi tuzun elde edildiği Şekil 2.5 – a'dan takip edilebilmektedir. Bu diyagrama göre $MgSO_4.KCl.3H_2O$ (Kainit) geniş bir kompozisyon aralığında elde edilebilmektedir. Yarı kararlı denge bölgelerinin sınırlarını ise Şekil 2.5 – b'den izlenebilmektedir. Denge grafiklerinden kainit bölgesinin kompozisyonunda bir tuzlu su hazırlanarak hızlı buharlaştırılırsa deneysel olarak kainit tuzunun elde edilemediği görülecektir. Şekil 2.5-b ayrıntılı incelenirse $KCl.MgCl_2.3H_2O$, KCl , $MgSO_4.6H_2O$ ve $MgSO_4.7H_2O$ bölgeleri büyyerek kainit tuzunun yer aldığı kısmı kapatmakta ve bu tuzun elde edilmesini engellemektedir.

Çizelge 2.4 Deniz suyunun kademeli buharlaştırılması ile elde edilen salamuranın iyon analizi ile bileşik tayini.

		4,2 Bé	26,0 Bé	31,7 Bé	35,6 Bé
Buharlaşma Miktarı	Solüsyon Miktarları (ml)	50430	6500	924	367,5
	Buharlaşma Miktarı (%)	-	87,11	85,8	60,22
Fiziksel özellikler	Bome (Bé)	4,2	26,0	31,7	35,6
	100 ml Bakiyesi	4,34	33,35	38,08	44,17
	Dansite (g/ml)	1,030	1,220	1,282	1,328
Suda (g/100 ml)	Ca^{+2}	0,066	0,016	0,000	0,016
	Mg^{+2}	0,148	1,510	5,850	8,900
	K^+	0,044	0,474	1,802	2,290
	Toplam Cl^-	2,465	19,05	19,48	24,66
	Na^+	1,346	10,19	3,85	1,19
	$(SO_4)^{-2}$	0,274	2,12	7,10	7,10
Bileşik Dağılımı (%)	NaCl	73,710	77,28	25,68	6,82
	KCl	1,803	2,69	9,01	---
	$MgCl_2$	9,935	11,62	41,87	69,43
	$CaSO_4$	11,365	0,76	0,10	---
	$MgSO_4$	3,188	7,65	23,28	12,14
	K_2SO_4	---	---	---	11,59
	Toplam	100	100	100	100

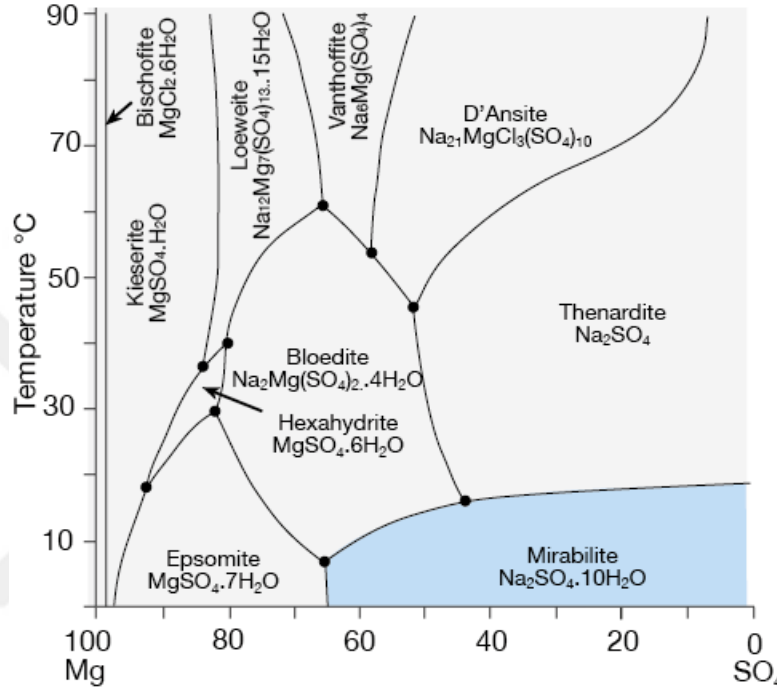
Çizelge 2.5 Deniz suyunun kademeli buharlaştırılması ile çöktürülen tuzların analizleri ve bileşik tayini.

		4,2 – 26,0 Bé arasında çöken (g)	26,0 – 31,7 Bé arasında çöken (g)	31,7 – 35,6 Bé arasında çöken (g)
Katı Madde Analizi	Buharlaştırılan su miktarı (ml)	50,430	6,500	924
	Çöken CaSO_4 ve CaCO_3 (g/l)	195	---	---
	Çöken ham tuz miktarı (g/l)	---	1,581.0	142,6
	Ca^{+2}	---	0,080	0,80
	Mg^{+2}	---	1,749	7,296
	K^{+}	---	0,524	2,620
	Toplam Cl^{-}	---	55,950	38,570
	$(\text{SO}_4)^{-2}$	---	2,480	18,400
	Toplam Sertlik	---	418.7	1711,2
	NaCl	---	91,20	54,58
Bileşik Dağılımı (%)	KCl	---	0,997	---
	MgCl_2	---	4,418	16,08
	CaSO_4	---	0,296	---
	MgSO_4	---	3,080	22,29
	K_2SO_4	---	---	6,84
	Toplam	---	100	100



Şekil 2.5 25°C'de Na^{+} , K^{+} , Mg^{+2} , Cl^{-} , SO_4^{-2} , H_2O çözelti sistemine ait faz diyagramları; a) Termodinamik denge faz diyagramı, b) Yarı kararlı denge faz diyagramı (Mullin 2001).

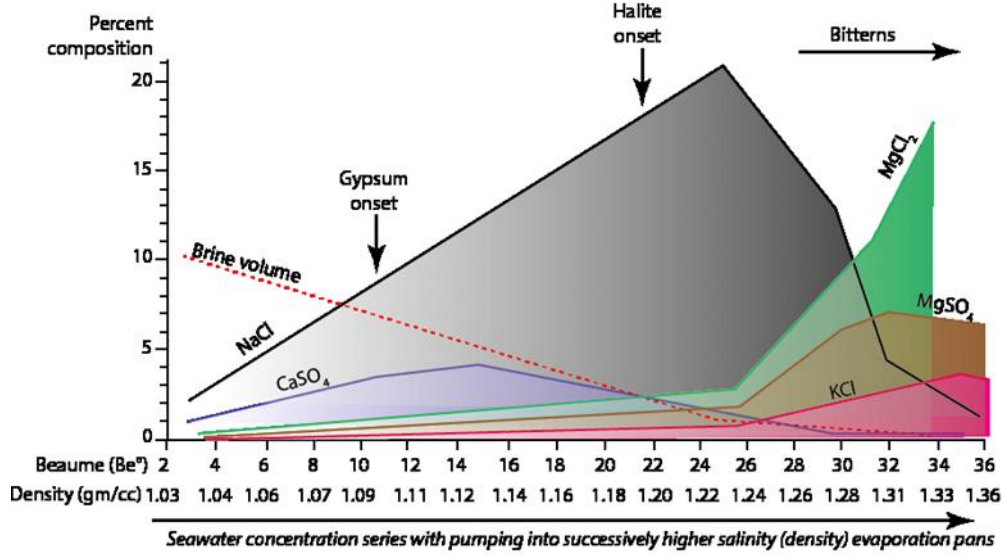
Şekil 2.6’da doymuş $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ solüsyonunun sıcaklığa bağlı faz diyagramı verilmektedir. Diyagramdan da anlaşılacağı üzere sıcaklığın düşmesi ile birlikte epsomit kristallenmesi oluşmaktadır. Epsomit oluşumunun ardından kalan sülfat sodyum ile bağ kurarak mirabilite kristallenmesine neden olmaktadır. Sıcaklığın artışı ile birlikte thenardite oluşmaktadır.



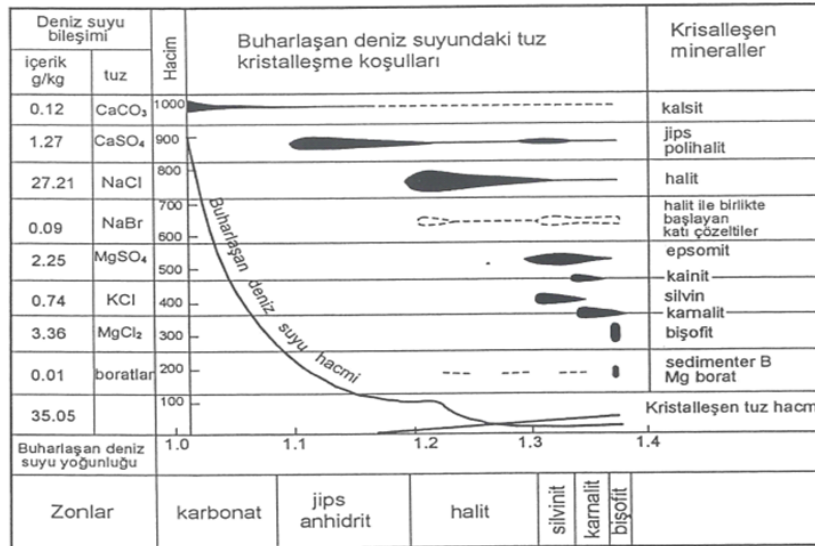
Şekil 2.6 Doymuş $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ solüsyonunun sıcaklığa bağlı faz diyagramı.

2.1 Tuzlu Artık Çözeltilerden Potasyum Tuzlarının Üretimi

Yeraltı madenleri ile göl, kuyu ve deniz sularından potasyum tuzları elde edilmektedir. Doğal tuzlu sulardan üretilen hammaddelerin miktarının fazla olması nedeniyle üretim yapılırken genellikle doğa ortamları kullanılarak yapılmaktadır. Tüm tuzlar birlikte kazanılarak elde edilen hammadde, sonrasında kademeli olarak en kolay ayrılabilir tuzdan başlanarak ayrıştırılmakta ve sistem basitleştirilerek kontrol edilmektedir (Şekil 2.7 ve 2.8).



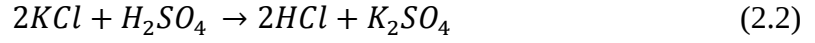
Şekil 2.7 Deniz suyu tuzlarının su yoğunluğuna bağlı konsantrasyon değişimleri.



Şekil 2.8 Deniz suyunun buharlaştırılmasıyla oluşan minerallerin kristallenme sırası.

Örneğin MgCl₂, KCl, NaCl ve sisteminde çözeltinin kaynama noktasına göre ilk önce çözünürlüğü en düşük olan NaCl çözeltide yoğunlaştırılarak çöktürülmektedir. NaCl'nin çöktürülmesinin ardından sistem soğutulur çözünürlüğü oda sıcaklığında MgCl₂'e göre çok daha düşük olan Karnalit (MgCl.KCl-6H₂O) çift tuzu çöktürülmektedir. Karnalit çift tuzu sonrasında yine sıcaklığa bağlı seçimli çöktürme ile KCl ve MgCl₂'ye ayrıştırılmaktadır (Ghosh et al. 2006).

Almanya’da Mannheim endüstriyel prosesine göre potasyum klorürün sülfürik asit ile reaksiyonundan potasyum sülfat sentezlenmektedir. Potasyum sülfat üretimine ilişkin kimyasal formül, Denklem 2.2’de verilmektedir.



Dünyadaki potasyum sülfat üretiminin %50-60 bu metot ile yapılmaktadır. Enerji gereksinimi ve hammaddelerin (KCl ve H₂SO₄) yüksek maliyeti nedeniyle Mannheim prosesi potasyum sülfat üretmek için en pahalı yöntemdir.

Bazı işletmeler potasyum sülfatı doğal tuzlu sulardan topladıkları karışık tuzlardan üretir. GSL Minerals (Great Salt Lake,Utah), SQM (Salar de Atacama, Kuzey Şili) ve LuobupoPotash (Lop Nur, Kuzeybatı Çin) olarak bilinen bu üç firma bahsi geçen yöntem ile büyük ölçekte üretim yapabilmektedir. Bu metotta doğal olarak sülfat içeriği yüksek göl suyuna ihtiyaç duyulur. Sülfat gölden toplanan tuzda kainitin çifte tuzu olarak bulunur ve kainit sülfatlı su ile leach edilerek şönite çevrilir. Karışık tuz içerisindeki yüksek klor içeriği leaching işlemine engel teşkil ettiğinden ilk olarak flotasyon işlemi ile halit (NaCl) uzaklaştırılır. Koyulaştırma işleminden sonra şönit sıcak su eklenerek çözülür. Magnezyum sülfat solüsyon içine girerken potasyum sülfat kristallerini bırakır. Uygulanan yöntem, en düşük maliyetli potasyum sülfat üretim prosesidir.

Almanya’daki Permian Zachstein madeninden geleneksel yöntemlerle çıkarılan kieserit ve silvit cevherlerinin işlenmesiyle potasyum sülfatın üretildiği ana yöntemdir. Bu proses de yine kainit şönit dönüşümünden elde edilir ve Denklem 2.3’de verilen ara prosesi içerir.



Langbeite ile aynı cevher içinde belirli miktarda ister ayrı ister silvit olarak KCl bulunduğunda langbeite’den potasyum sülfat üretmek mümkündür. Langbeite cevheri seçici yıkama, köpük yüzdürme veya yoğunluk farkı ile ayırma işlemi vasıtasıyla silvit

ve halitten ayrılır. Proseste kullanılan lanbeinit bilyeli değirmende tamamen öğütölmek zorundadır ve değirmenden çıkan ince pudra KCl solüsyonu ile karıştırılır. KCl başka bir ünite de çözölür ve temizlenir. Sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonda potasyum sülfat kristalleri karışık tuzlu çözelti oluşur. Kristaller santrifüj veya filtre kullanılarak süzölür kurutma tamburunda kurutulur elenir ve nihai ürün elde edilir. Sülfat reaktörüne eklenen kalan karışık tuzlar atık olarak deşarj edilir.

Çözölmesiyle potasyum sülfat elde edilebilen glaseriti oluşturmak için potasyum klorür çeşitli sülfat tuzları ile reaksiyona sokulabilir. Bu amaçla kullanılan en yaygın hammadde sodyum sülfattır. Sodyum sülfat hem mirabilit (ayrıca Glauber tuzu olarak bilinir) hem de sülfat solüsyonu formunda olur ve glaserit elde etmek için doygün KCl solüsyonu ile karıştırılır. Glaserit solüsyondan ayrılır, taze KCl solüsyonu ile karıştırılır ve potasyum sülfat ve sodyum klorür oluşur. Bu metot ile dünyadaki potasyum sülfat üretiminin %25 - %30'u karşılanır ki bu da en çok üretimin yapıldığı ikinci metottur.

Türkiye'de alunite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) mineralinden alüminyum sülfat üretimi esnasında potasyum sülfat yan ürün olarak elde edilmektedir. pH değeri nedeniyle gübre olarak kullanılamamaktadır. Bu nedenle Potasyum sülfat ile potasyum klorür ihtiyacının tamamı ithal edilmektedir (Tolun ve Sanır 1967).

Tuzlu sulardan potasyum tuzlarının elde edilmesinde Türkiye'de işletilabilir bir maden yatağı bulunmadığından Bolluk Gölü'nde, Çamaltı Tuzlası'nda, ve Tersakan Gölü'nde çeşitli araştırma çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada potasyum ve magnezyum tuzlarının Bolluk Gölü'nden kademeli çöktürme ve flotasyon teknikleri kullanılarak elde edilebileceğı savunulmuştur. Potasyum tuzlarının göllerden, kuyu ve deniz sularından ya da madenlerden üretimi büyük farklılıklar göstermektedir bu nedenle üretim prosesleri farklılık arz etmektedir.

Tersakan Gölü, Tuz gölü güney batısında yer alan 55 000 000 metrekare alana sahip volkanik oluşumlarla şekillenmiş tektonik bir bölgedir. Zemininde yüksek oranda Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{+2} iyonlarının yanı sıra K^+ , Li^+ , B gibi iyonlar barındırmaktadır. Bölgede oluşturulan suni havuzlarda göl suyu solar buharlaştırma ile yoğunlaştırılmaktadır ve

bünyesinde % 45-50 civarında sodyum sülfat bulunmaktadır. Yoğun solüsyon doğal şartlarda soğumaya bırakılarak 10 molekül sulu kristal sodyum sülfat çöker. Çöken katı maddeyi toplamak için sıvı faz başka bir havuza transferi sağlanmaktadır. Transferin ardından katı madde havuz tabanından toplanarak uygun proses ile rafine edilmektedir.

Solüsyon buharlaştırmaya devam edilerek bünyesinde bulunan Sodyum Klorür bileşiğinin % 3-5 oranlarına düşüncüye kadar çöktürülür. Potasyum ve magnezyumca zenginleştirilen kalan üst çözelti buharlaştırmaya devam edilmektedir. Ayrıca nadir elementlerden olan lityum da buharlaşma ile beraber sıvı fazda yoluna devam ederek zenginleşmektedir. Sodyum Klorürü alınan yoğun solüsyon (32,5-33 Bome) bir sonraki havuzda güneş enerjisi ile yoğunlaştırmaya devam edilir Potasyum iyonu sıvı fazda en alt limitlere yani %1'in altına inmesi sağlanır. Bu noktadan sonra sıvı faz magnezyum, klor ve lityumca en zengin seviyesine ulaşmıştır. Solüsyon $MgCl_6H_2O$ halini almıştır. Havuz tabanındaki katı madde uygun proseste çözme-saflaştırma-kristallendirme ile $K_2SO_4MgSO_4.4H_2O$ Leonit gübresi üretilmektedir. İstenirse bu bileşik su ile parçalanarak K_2SO_4 üretilir.

Kalan üst solüsyon bünyesinde hala SO_4^{-2} iyonu barındırdığından yoğunlaştırmaya devam edilir ve sonrasında kış sezonunda soğuma ile birlikte havuz tabanına magnezyum ve sülfat iyonları içeren karışık tuz çöker bu hammadde ile uygun proseste Epsom Tuzu yani $MgSO_4.7H_2O$ üretilir. Son kalan solüsyon daha saf bir $MgCl_6H_2O$ magnezyum klorür yapısına sahip olur. Bu ürün karayollarında buz çözücü, ısı paneli, çimento yapımı, MgO üretimi gibi alanlarda kullanılabilir.

Tersakan gölünde sırası ile, kristal sodyum sülfat, sodyum klorür, leonit gübresi hammaddesi, magnezyum sülfat hammaddesi, magnezyum klorür üretilmektedir.

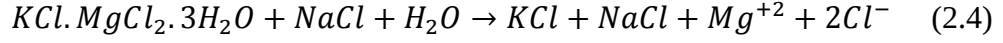
Çamaltı tuzlası atık çözeltileri üzerinde kristalizasyon deneyleri yapılarak potasyum ve magnezyum tuzları üretimine yönelik çalışmalar farklı araştırmacılar tarafından yapılmıştır (Tufan 1972, Özbay 1976).

Özbay (1976), tarafından yapılan çalışmada KCl , $Mg(OH)_2$ ve Br_2 üretimi dört grupta yürütülerek yapılmıştır. İlk grupta, salamuranın sülfat iyonuna, kalsiyum klorür ilave edilerek, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ halinde çöktürülerek uzaklaştırılmış ve yıkama suları 30-32 Be' getirildikten sonra %15,3 $NaCl$, %22,4 KCl ve %29 $MgCl_2$ 'den ibaret karnalit çökelmiştir. Böylece potasyum karnalit olarak %75 verimle çöktürülmesi sağlanmıştır. İkinci grupta, yapay karnalitten flotasyon yöntemi ile %76 verimle %90 saflıkta KCl elde edilmiştir. Üçüncü grupta, karnalit süzöntüsünden Brom üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 26 Be' kadar seyrelmiş karnalit süzöntüsündeki bromür derişimi 1g/l den büyük olduğundan su buharı ile uzaklaştırma uygulanmış ve klor gazı uygulanarak %94 verimle elementel brom elde edilmiştir. Dördüncü grupta ise, karnalit süzöntüsündeki magnezyum derişimi 33,1 g/l'ye seyreltildikten sonra kireç sütü ilavesi ile %84,2 saflıkta $Mg(OH)_2$, %98 verimle elde edilmiştir.

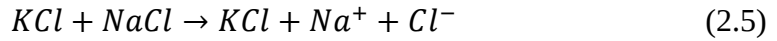
Çamaltı Tuzlası atık çözeltilerinin buharlaştırılması sonucunda, $NaCl$, $MgCl_2$ ve Brom üretiminin mümkün olduğu ifade edilmiştir. Yapılan çalışmada, 29-32,5 Be' %91,45 saflıkta $NaCl$ kristalleri ayrılmaktadır. 32,5-35 Be' arasında kristallenen $NaCl$ ve epsomit karışımından uygun koşullarda %67,7 saflıkta Na_2SO_4 elde edilmiştir. 35-35,8 Be' arasında kristallenen kainitik yapıdaki fraksiyonda önce şönit kristallendirilmiş ve şönitteki $NaCl$ ve $MgSO_4$ tuzları tek kademelik bir flotasyonla uzaklaştırılmıştır. Bastırıcı olarak CMS, Toplayıcı olarak Flotigam PA, köpürtücü olarak Montanol 300 ve Flotanol F'nin kullanıldığı, şönit flotasyonundaki %95 saflıkta konsantre %85 verimle elde edilmiştir. Bu konsantreden 66°C de su ile K_2SO_4 liç edilmiştir. Şönit/Su=0,52 oranında ve üç kademede yapılan işlemler sonucunda %96,6 saflıkta K_2SO_4 elde edilmiştir. $MgCl_2$ 'ün ayrılmasında fraksiyonlu kristalizasyon yöntemi kullanılarak beton havuzlarda buharlaştırman atık çözeltide 35,8-38,0 Be' ve 38,0-38,5 Be' ye getirilen çözeltiden çok ince taneli karnalit ve epsomit kristalleri ayrılmış ve daha sonra buharlaşmaya devam edilmesi sonucunda %98 saflıkta $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ürünü elde edilmiştir (Erbil 1972, Kartal ve Erbil 1988).

Tuzlu sistemin iyon içeriğine bağlı olarak potasyum tuzları, üç farklı magnezyum çift tuzu olarak ve çoğunlukla magnezyum sülfat ve sodyum klorür ile beraber çökmektedir. Sülfat iyonu düşük su sistemlerinden karnalit (KCl - $MgCl_2 \cdot 3H_2O$) ve sodyum klorür ile

beraber elde edilebilmektedir. Potasyum klorür, magnezyum klorür ve sodyum klorür birbirlerinden flotasyon özelliklerine veya çözünürlük farklarına bağlı olarak yüksek verimde aşağıda verilen denklem 2.4 ve 2.5'deki sistemle ayrılabilir(Sadan 1979).



(Az miktarda su ile seçimli çözme)



(Sıcak su seçimli çözündürmesi veya flotasyon ile)

Sülfat iyonu yüksek su sistemlerinden ise çoğunlukla çift potasyum tuzu kainit ($KCl.MgSO_4.3H_2O$), magnezyum sülfat ve sodyum klorür ile beraber çökmektedir ve buradan potasyum tuzlarının elde edilmesi karnalit sistemine göre çok daha zordur.

Farklı bir patentte ise kainit, sodyum klorür ve magnezyum sülfat içeren tuz karışımının prosesin ileri aşamalarında elde edilen ve sadece potasyum, magnezyum ve sülfat iyonlarını içeren bir çözelti ile oda sıcaklığında karıştırıldığını, kainit tuzunun tamamının şonit ($K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$) tuzuna dönüştürüldüğü bildirilmektedir. Şonit daha sonra diğer tuzlardan flotasyon, klasifikasyon gibi yöntemler ile ayrılmakta ve 45°C'de saf su ile bozundurularak K_2SO_4 elde edilmektedir (Cevidalli 1963, Bichara et al. 1985).

Özellikle son yıllarda yapılan araştırmalar karışık tuzdan ve karışık tuz üretildikten sonra kalan tuzlu su solüsyonlarından yüksek verim ile ekonomik değeri olan bütün iyonların elde edilmesi konusu üzerinedir. Kainit tuzu bilinen yöntemler ile şonit tuzuna dönüştürülmektedir. Karışık tuz üretildikten sonra kalan son salamura yüksek oranda magnezyum iyonu ile bir miktar sülfat iyonu içerdiği için, sülfat ilk başta dışarıdan temin edilen kalsiyum klorür kullanılarak ayrılmakta ardından solüsyona sönmüş kireç eklenerek magnezyum hidroksit çöktürülmektedir. Magnezyum hidroksit çöktükten sonra kalan solüsyon yüksek oranda kalsiyum klorür içermekte ve şonit oluşumu sırasında çıkan çözeltinin sülfatı bu solüsyon kullanılarak temizlenmektedir. Kalan

solüsyondan da potasyum klorür üretilmektedir (Ghosh et al. 2006, Dave and Ghosh 2006, Vohra et al. 2006). Çizelge 2.6 ve 2.7’de, suda çözünen ve çözünmeyen potas mineralleri ile K₂O yüzdeleri verilmektedir.

Çizelge 2.6 Suda çözünen potas mineralleri ve K₂O yüzdeleri.

Mineral	Bileşim	% K₂O
Silvit	KCl	63,1
Karnalit	KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	17,0
Kainit	KCl.MgSO ₄ .3H ₂ O	18,9
Hanksit	KCl.9Na ₂ SO ₄ .NaHCO ₃ .2H ₂ O	3,0
Polihalit	K ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .2CaSO ₄ .2H ₂ O	15,5
Langbenit	K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄	22,6
Leonit	K ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .4H ₂ O	25,5
Şönit	K ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .6H ₂ O	23,3
Krugit	K ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .4CaSO ₄ .2H ₂ O	10,7
Glaserit	K ₂ SO ₄ .Na ₂ SO ₄	42,6
Singenit	K ₂ SO ₄ .CaSO ₄ .H ₂ O	28,8
Aptitalit	(K,Na) ₃ .(NaSO ₄)	42,5
Niter	KNO ₃	46,5

Çizelge 2.7 Suda çözünmeyen potas mineralleri ve K₂O yüzdeleri.

Mineral	Bileşim	% K₂O
Alunit	K ₂ Al ₆ (OH) ₂ .(SO ₄) ₄	11,4
Lösit	KAl(SiO ₃) ₂	9,8
Muskovit	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	11,8
Biyotit	(HK) ₂ (MgFe) ₂ Al ₂ (SiO ₄) ₃	6,2-10,1
Ortoklas	KAlSi ₃ O ₈	16,8
Glevkonit	KFe(SiO ₃) ₂ nH ₂ O	4,2

2.2 Tuzlu Artık Çözeltilerden Magnezyum Hidroksit, Magnezyum Oksit ve Magnezyum Klorür Üretimi

Doğal salamura çözeltilerinden magnezyum bileşiklerinin eldesi hakkında genel olarak iki üretim yöntemi vardır.

İlk yöntem, magnezyum iyonu içeren tuzlu su sıztemlerinde sülfat iyonu konsantrasyonunun düşük olması ile ilgilidir. Bu durumda sisteme doğrudan kireç ilave edilerek magnezyum hidroksit çöktürülmektedir. Yaygın bir şekilde deniz suyuna uygulanan bu yöntemde magnezyum hidroksitten de magnezyum metali üretilmektedir.

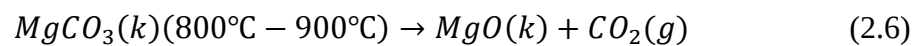
İkinci yöntem, çözeltinin sülfat iyonu konsantrasyonu yüksek ise sisteme kireç ilave edilmesi magnezyum hidroksit ile beraber kalsiyum sülfatın da çökmesine sebep olacağından kaliteli ürün elde etmek amacı ile uygulanabilecek bir yöntem değildir. Göl ve kuyu suları çoğunlukla bu kategoridedir. Bu sistem genellikle buharlaştırma ile kademeli olarak tuzların eldesinde uygulanır. Doğal tuzlu su sistemlerinde çözünürlüğü en yüksek ve diğer tuzlara göre daha baskın olan tuz magnezyum klorürdür. Bu nedenle kademeli çöktürme proseslerinde son solüsyonun iyon içeriğini genellikle magnezyum klorür oluşturmaktadır. Sistem bu aşamaya geldikten sonra sisteme kireç eklenerek magnezyum hidroksit üretimi yapılabilmektedir.

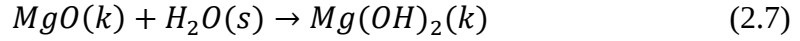
2.2.1 Magnezyum Hidroksit Üretimi

Saflığı yüksek magnezyum hidroksit dünyanın birçok ülkesinde deniz, göl ya da kuyu sularından elde edilmekte ve sanayide kullanım alanı bulmakla birlikte farklı magnezyum ürünlerinede dönüştürülebilmektedir.

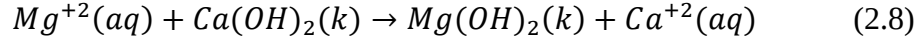
Endüstriyel olarak magnezyum hidroksit üretimi iki yöntem kullanılarak yapılmaktadır;

- Magnezit ($MgCO_3$) mineralinin fırınlanması sonucu elde edilen kostik magnezyum oksit (MgO) hidrasyonu sonucu (Denklemler 2.6 ve 2.7)



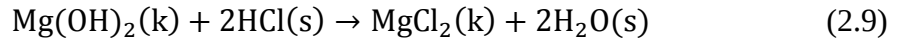


- Deniz suyu yada magnezyum iyonu içeren göl ya da kuyu sularına sönmüş kireç eklenerek (Denklem 2.8)

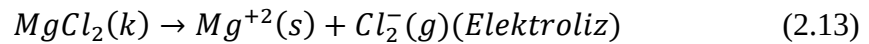
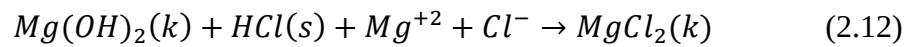
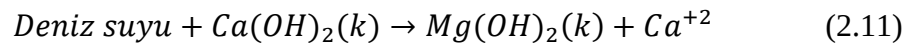


İlk yöntemde magnezyum karbonat ne kadar yüksek sıcaklıkta fırınlanırsa elde edilen MgO'nun saflığı da o kadar yükselmekte ancak suya karşı reaktifliği azalmaktadır. Ayrıca MgO suya eklendiğinde topaklanmaya sebep olmakta ve homojen bir magnezyum hidroksit süspansiyonu elde edilebilmesi zorlaşmaktadır.

Tuzlu su sistemlerinden ilk ürün olarak elde edilen magnezyum hidroksitin üretim maliyeti sinterlenmiş magnezite göre çok düşük olmaktadır. Bu nedenle magnezyum hidroksitten başlanarak diğer magnezyum tuzlarına yüksek saflıkta geçiş endüstriyel ölçekte mümkündür. Magnezyum hidroksit, hidroklorik ve sülfürik asitleri ile reaksiyona sokularak Denklem 2.9 ve 2.10'da verildiği gibi magnezyum klorür ile magnezyum sülfat da üretilebilmektedir.



Dow Kimya Şirketi Amerika'nın Teksas eyaletinde 1998 yılına kadar deniz suyundan magnezyum metalini bile Denklem 2.11, 2.12 ve 2.13'de verilen reaksiyonlar doğrultusunda üretmiştir (Schambra,1945).



2.2.2 Magnezyum Oksit Üretimi

Magnezyum karbonatın veya magnezyum hidroksit 800-2000°C arasında fırınlanması ile değişik kalitelerde kalsine magnezit (MgO) elde edilmektedir. Sinter magnezit, magnezitin 1400°C'nin üzerinde kalsinasyonu ile elde edilir. Sinter magnezit üretiminin hemen hemen tamamına yakın kısmı refrakter endüstrisinde bazik refrakter tuğla ve monolitik malzeme olarak tüketilir. Bazik refrakter tuğla metal rafine endüstrisindeki fırınlar, potalar ile çimento döner fırınları ve çelik endüstrisinde toplam üretimin en az %70'i oranında tüketilmektedir. Kostik kalsine magnezit 900°C civarında kalsinasyon işlemiyle elde edilir. Türkiye yıllık ortalama 350.000 ton sinter magnezit üretimi ile en büyük MgO üreticileri arasındadır; ancak dünyada yüksek saflığa sahip refrakterler için çelik üreticilerinin gittikçe artan talepleri karşısında deniz suyu veya tuzlu sulardan magnezyum hidroksit üretilmesi yoluna gidilerek, yüksek saflıkta veya refrakter sanayisinin ihtiyaç duyduğu kimyasal özelliklerde sinter magnezit üretimi sağlanmıştır. Doğada bulunan magnezyum mineralleri ve MgO yüzdeleri Çizelge 2.8'de verilmektedir.

Çizelge 2.8 Doğada bulunan magnezyum mineralleri ve MgO yüzdeleri.

Mineral	Bileşim	% MgO
Magnezit	MgCO ₃	48
Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	22
Brusit	Mg(OH) ₂	70
Karnalit	MgCl ₂ .KCl.6H ₂ O	15
Kiserit	MgSO ₄ .H ₂ O	28
Epsomit	MgSO ₄ .7H ₂ O	17
Kainit	MgSO ₄ .KCl.3H ₂ O	17
Olivin	MgSiO ₄	35
Enstatit	MgSiO ₃	40

2.2.3 Magnezyum Klorür Üretimi

Buharlaştırma mekanizması ile çalışan üretim yöntemlerinde tuzlu suyun buharlaştırıldıkça içerisinde yer alan çeşitli tuzlar kademeli olarak çökmektedir. Çözünürlüğü en yüksek tuz olan magnezyum klorür diğer tuzların yüksek oranda çökmesine sebep olmakta ve en son elde edilen solüsyonda yüksek miktarlarda

bulunmaktadır. Bu son solüsyonun içerisinde düşük seviyelerde sodyum, potasyum ve sülfat iyonları da bulunabilmektedir. Sülfat iyonunun çok düşük olması durumunda solüsyona doğrudan sönmüş kireç ilave edilerek magnezyum hidroksit üretilmektedir. Magnezyum klorür üretiminde ise solüsyon kaynatılarak potasyum ve magnezyum tuzlarının çökmesi sağlanır. Solüsyon sırası ile sülfat, potasyum ve sodyum iyonlarından arındırıldıktan sonra spreylendirilerek kurutularak granül şeklinde magnezyum klorür elde edilir (Lewis 1969, Lewis 1971).

2.3 Lityum Üretimi

Lityum yerkabuğunda bulunma sıklığı bakımından 25. sırada yer almaktadır. Yeryüzünde lityum konsantrasyonu yaklaşık %0,006 olup, deniz suyunda ise 20 ppm'dir. Üretimi ağırlıklı olarak pegmatitler, sedimanter kayalar ve tuzlu su rezervuarlarından gerçekleştirilmektedir. Doğada 150'den fazla lityum mineralinin varlığı bilinmesine rağmen, çok az bir kısmı ticari olarak değerlendirilmektedir. Lityum bütün metaller içerisinde en hafifi olup, elementler içerisinde de üçüncü hafif element olmaktadır. Kimyasal yapısı alkali grup içerisinde yer alır. Lityum yüksek reaktiviteye sahiptir, natif formda bulunmaz, cevherden üretimi zordur. Metal olarak çok kullanımı yoktur. Ana kullanımı bileşik olarak olmaktadır. Yaklaşık olarak yirmiye yakın endüstriyel kullanımı vardır. Lityum ve bileşikleri temel olarak pegmatit minerallerinden üretilmektedir (Çizelge 2.9), az miktar lityum karbonat yan ürün olarak sodyum ve potasyum minerallerinden de elde edilebilmektedir.

Çizelge 2.9 Başlıca lityum pegmatit mineralleri.

Mineral	Yaklaşık Kimyasal Yapısı	% LiO ₂ Ticari Olarak
Spodümen	LiAlSi ₂ O ₆	4-7
Lepidolit	K ₂ Li ₃ Al ₄ Si ₇ O ₂₁ (OH,F) ₃	3-4
Ambligonit	LiAl(F,OH)PO ₄	8-9
Petalit	LiAlSi ₄ O ₁₀	2-4

Salamuralardan lityum elde edilmesi, bilinen yöntemlerden maliyeti en az olanı ve en az zahmetlisidir. Salamuralardan lityum kazanımı için gerekli olan lityum içeriğinde mineraller ve killerden kazanımına göre çok daha azdır. Ancak salamuralardan lityum

kazanımı için en önemli parametre Mg/Li oranı olup, bu oranın en çok 6/1 olması istenmektedir (Yıldız 2016). Bu oran arttıkça işlem maliyeti de artmaktadır. Ama 2000’li yılların başında Kuzeybatı Çin’de Qaidam Havzası’ndaki oldukça büyük salamuraların değerlendirilmeye başlanmasından sonra yüksek magnezyum içerikli salamuraların işlenmesi ve değerlendirilmesi ile ilgili önemli teknik gelişmeler oldu. Teknik gelişmelerin ardından Tibet Platosunda da önemli keşifler yapıldı. Lityumun şu anda kullanımının artacağı düşünülen en önemli sektör, pil sanayisi olmasına rağmen yapılan çeşitli araştırmalar termonükleer füzyon reaksiyonlarında lityumun kullanılabileceğini göstermiştir. Bu tür bir kullanımın yaygınlaşması neticesinde lityuma olan talebin çok artacağı ve şu andaki lityum üretim kapasitelerinin yeterli olmayacağı ön görülmüştür.

2.3.1 Türkiye’de Lityum Rezervi

Türkiye’de ekonomik değere sahip lityum kaynağı bulunmamaktadır. Ancak, Yozgat’ın Sorgun bölgesinde pegmatitler içinde lepidolitinin varlığı bilinmesine rağmen yapılan çalışmalardan önemli sonuçlar elde edilememiştir. Türkiye’deki bazı göllerde yapılan çalışmalarda lityum içeriğinin 40 ppm’i aşmadığı görülmüş olup, Tuz Gölü’nde 325 ppm lityum tespit edilmiştir. Ancak Tuz Gölü’nün magnezyum içeriği 38.000 ppm’dir. Yine yapılan çeşitli araştırmalar bor sahalarında killeri içerisinde 2000 ppm’e yaklaşan lityum içeriğini göstermiştir. Bor madeni çıkarılan Kestelek, Emet, Kırka ve Bigadiç sahalarında yapılan çalışmalar sonucunda, Bigadiç ve Kırka bölgesindeki lityum içeriğinin Kestelek ve Emet bölgesine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sahalarda, bor içeriği ile lityum içeriği arasında ters bir ilişki olduğu görülmüş ve tane boyutu azaldıkça lityum içeriğinin arttığı tespit edilmiştir.

2.4 Acıgöl ve Özellikleri

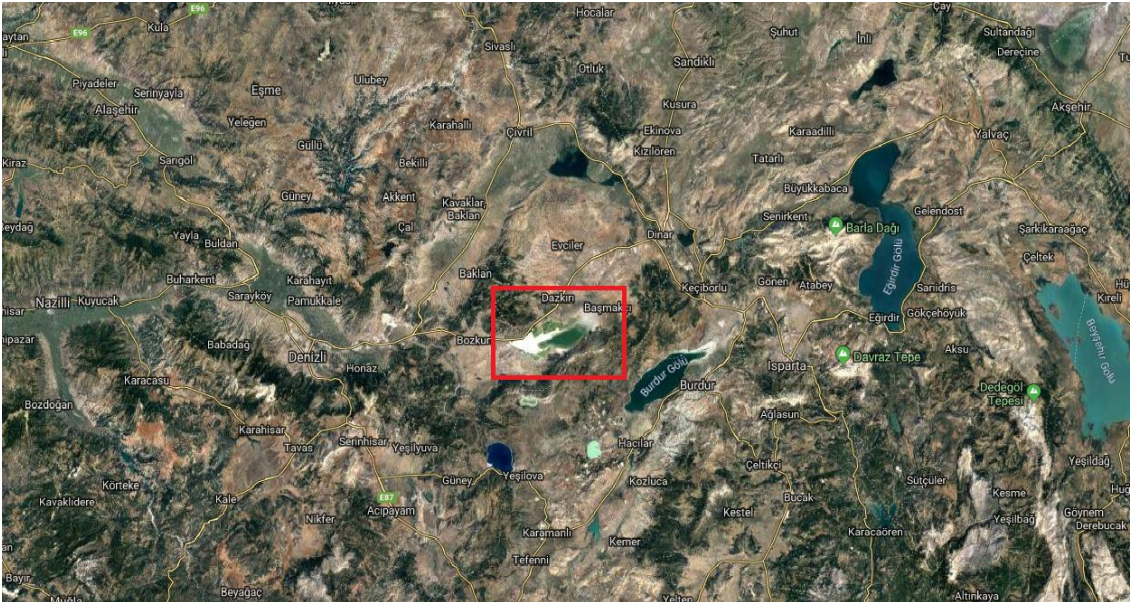
2.4.1 Lokasyon

İnceleme sahası Afyon Karahisar ili, Dazkırı İlçesi yakınlarında yer almaktadır. Acıgöl sıg tektonik göl özelliğinde olup, daha güneydeki Burdur Gölü’nden aradaki Söğüt Dağları ile ayrılmaktadır (Şekil 2.9). Kuzeyde ise Maymun Dağı yer almaktadır. Göl, direk yağan yağmur ve kar suları, dağlardan gelen yüzey suları, özellikle Başmakçı ve

Gemişarasında (Akpınar Köyü çevresinde) yoğunluk kazanan kaynak sularıyla beslenmekte olup, gideğini yoktur. Kaynakların bulunduğu yerde tatlısu bitki örtüsü gelişmiştir (Şekil 2.10). Yaz aylarında göl buharlaşma nedeniyle büyük ölçüde kurumakta ve küçülmektedir, bahar ve kış aylarında ise yağışların etkisiyle yüzey alanı büyümektedir.



Şekil 2.9 Acıgöl Havzası yer buldurur haritası.



Şekil 2.10 Acıgöl'ün uydu görüntüsü.

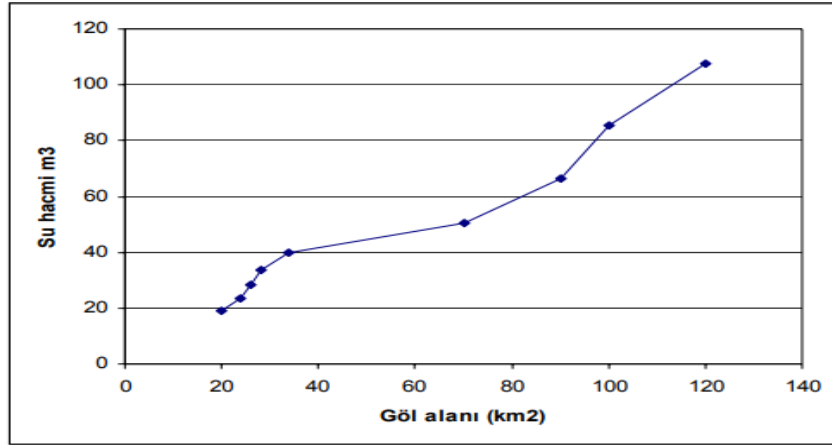
2.4.2 Acıgöl ve Civarının Genel Özellikleri

Acıgöl Türkiye'de Sodyum Sülfat üretiminin yapıldığı göller içerisinde en büyüğü ve Tuz Gölü'nden sonra da en tuzlu gölüdür. Tektonik oluşumlu bir göl olan Acıgöl Çardak ilçesi ile Afyon-Dazkırı ilçesi arasında kalır, rakımı 836 m'dir. Bünyesinde sodyum klorür, sodyum sülfat, potasyum, magnezyum ve kalsiyum bileşikleri bulunmaktadır.

Söğüt dağı diplerinde tatlı su kaynakları mevcuttur. Göl alanı mevsimsel ve iklimsel değişimlere bağlı olarak yaz aylarında 35 km²'ye kadar düşmekte, kış aylarında ise 100 km² ye çıktığı geçmiş dönemlerde gözlemlenmiştir. En derin olduğu yerde derinlik 210' cm dir. Göl yüzeyinin deniz seviyesinden olan yüksekliği 836 m dir. Bölgede ortalama yıllık yağış miktarı 333 mm/yıl olup yaz ayları ortalama sıcaklık 33 – 34 °C olup kurak geçerken en yüksek evaporasyonların meydana geldiği aylar Temmuz, Ağustos ve Eylül ayları olup buharlaşma miktarı ortalaması 600 mm/yıldır.

Kışlar ise soğuk ve yağmur - kar yağışlı geçmekte olup ortalama sıcaklık 5 – 8 °C'dir. Göl özellikle Söğüt dağlarından göle kaynak olan doğal su kaynaklarından ve bölgenin aldığı yağmur ve karlardan beslenmektedir.

Şekil 2.11'de göl alanı ve su derinliği arasındaki ilişki sunulmuştur. Göl derinliğinin 120 cm olması durumunda yaklaşık 34 km²'lik bir alana yayılan göl suları, derinlik 20 cm artması durumunda yaklaşık iki katı bir alana yayılarak 70 km²'lik bir alanı kaplamaktadır. Belli bir seviyeden sonra (yaklaşık 120 cm) göl alanının düşük eğimli morfolojik özelliğinden dolayı su seviyesindeki az orandaki artışlar göl alanında geniş yayılımlara neden olmaktadır. Bu duruma bağlı olarak solüsyon hacmi ile çözünen ve taşınan madde miktarı da artmaktadır.



Şekil 2.11 Göl alanı ve su hacmi arasındaki ilişki.

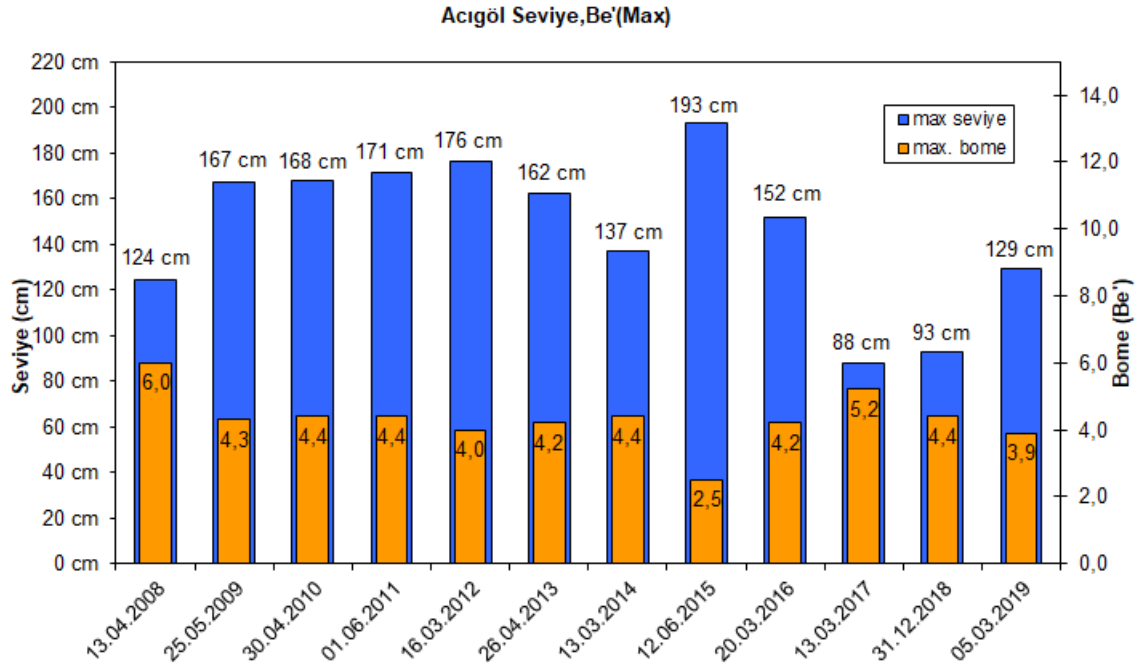
Çizelge 2.10’da son yıllarda Acıgöl’de aylara göre gerçekleşen yağış miktarları verilmiştir. Çizelge incelendiğinde tuz üretiminin olduğu Ağustos, Eylül, Ekim ve Kasım aylarında son üç yılda genellikle stabil devam ettiği ancak 2019 Eylül ayında meydana gelen yağış miktarının fazla olduğu görülmektedir. Tuz üretim döneminde gerçekleşen bu tip yağışlar tuz erittiğinden, üretimleri miktarsal olarak olumsuz etkilemektedir.

Çizelge 2.10 Son yıllarda Acıgöl’de aylara göre gerçekleşen yağış miktarları.

Aylar	2016 Yılı Yağış Miktarı (kg/m ²)	2017 Yılı Yağış Miktarı (kg/m ²)	2018 Yılı Yağış Miktarı (kg/m ²)	2019 Yılı Yağış Miktarı (kg/m ²)
Ocak	9	23,1	36,4	30,55
Şubat	0	0,5	25,1	12,35
Mart	27	29,3	47,17	17,6
Nisan	8	27,1	5,33	47,23
Mayıs	50	85,2	86,42	13,65
Haziran	52	28,1	53,35	53,75
Temmuz	12	5,6	5,5	13,75
Ağustos	10	34,4	29,45	5,1
Eylül	18,7	9,3	10,15	46,6
Ekim	2	23,8	24,05	5,55
Kasım	33	33,7	27,05	10,8
Aralık	1	17,2	111,47	---
Toplam	222,7	317,3	461,44	256,93

Şekil 2.12’de Acıgöl’ün yıllara göre maksimum su seviyeleri ve bu seviyelere ait Bome değerleri verilmiştir. Bome değerleri ve su seviyeleri incelendiğinde genellikle seviye düştüğünde Bome değerlerinin arttığı görülmektedir.

Şekil 2.13’de verilen Acıgöl’ün uydu görüntüsünde üretim yapan firmaların sodyum sülfat ve sodyum klorür üretim havuzları görülmektedir.



Şekil 2.12 Acıgöl’ün yıllara göre maksimum su seviyeleri ve bu seviyelere ait Bome değerleri.



Şekil 2.13 Acıgöl’ün uydu görüntüsü ve sodyum sülfat ve sodyum klorür üretim havuzları.

Çizelge 2.11’de Türkiye’de tuz üretimi yapılan göller ve deniz suyu içerik ve özellik bakımından karşılaştırıldığında Bolluk gölünün magnezyumca zengin, Acıgöl’ün sodyum içeriğinin diğer göllere nispeten yüksek ve deniz suyu içeriğine yakın oranda olduğu görülmektedir. Potasyum değeri ise Tersakan ve Bolluk göllerinde Acıgöl’e göre nispeten yüksek kalmaktadır. NaCl bakımından en yüksek değere sahip göl yine %65 değeri ile Acıgöl’dür. Magnezyum sülfat Tersakan ve Bolluk göllerine nazaran Acıgöl’de düşük kalsada çalışmalar üretimin mümkün olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.11 Türkiye’de tuz üretimi yapılan göllerin ve deniz suyunun içerik ve özellik bakımından karşılaştırması.

	Acıgöl	Tersakan Gölü	Bolluk Gölü	Deniz Suyu
Bome	4,6	4,6	5,0	4,2
Dansite (g/100 ml)	103,3	103,3	103,6	103,0
Bakiye (g/100 ml)	4,79	4,75	5,18	4,34
% Cl ⁻	2,014	1,86	1,93	2,465
% Mg ⁺²	0,216	0,395	0,435	0,148
% Ca ⁺²	0,071	0,08	0,06	0,066
% SO ₄ ⁻²	1,101	1,27	1,58	0,274
% Na ⁺	1,316	0,90	1,04	1,346
% K ⁺	0,069	0,13	0,13	0,044
% NaCl	54,43	37,77	33,57	77,69
% KCl	0,55	1,07	0,96	1,94
% MgCl ₂	11,87	22,35	22,05	11,77
% CaSO ₄	4,85	5,63	3,78	4,97
% Na ₂ SO ₄	18,19	14,11	21,32	---
% MgSO ₄	7,38	13,90	13,72	3,72
% K ₂ SO ₄	2,58	5,00	4,48	-

2.4.3 Acıgöl ve Çevresinin Genel Jeolojik ve Hidrojeolojik Özellikleri

Tektonik oluşumlu bir göl olan Acıgöl, faylarla sınırlanmış graben çöküntüsü içinde KD-GB uzanımlı bir kapalı göldür. Gölün güneyinde havzanın temelini Likya Naplarına ait ve baskın olarak Triyas-Jura yaşlı dolomitik kireçtaşları ile ofiyolitik bileşimli kayalar oluşturmaktadır. Bu temel kayaların üzerine uyumsuzlukla Eosen yaşlı ve baskın olarak kumtaşı ve çakıltaşından oluşan kırıntılı sedimenter kayalar yer almaktadır. Bunların üzerine yer yer kömür düzeyleri içeren çakıltaşı, kumtaşı ve çamurtaşlarından yapıları Oligosen yaşlı kayalar gelmektedir. Tüm bu birimlerin üzerinde uyumsuzlukla Acıgölün Pliyosen-Kuvaterner yaşlı ve baskın olarak çamurtaşlarından yapıları gölsel çökeller yer almaktadır. Neotektonik dönemde Batı Anadolu açılma rejimine bağlı olarak bölge normal faylarla parçalanmış ve günümüzdeki basamaklı horst-graben alanları gelişmiştir. Acıgöl'un böyle bir graben alanı içinde oluşmuş olup Acıgölü sınırlayan faylar boyunca Na-sülfatlı ve mineralli sular gölü beslemiştir.

Sodyum sülfatlar kloratlardan sonra doğada en yaygın ikinci mineral grubudur. İnsanların günlük ihtiyaç maddelerine doğrudan veya dolaylı şekliyle giren Sodyum sülfatın yıllık tüketimi 10 milyon ton civarındadır.

Ülkemizde ekonomik düzeye sahip sodyum sülfat tuzu alkalın acı göllerden ve sentetik yollardan üretilmektedir. Doğal fosil yataklarından sodyum sülfat üretimi denenmiş olup ekonomik çizgiye henüz getirilememiştir. Sodyum sülfat sanayide %90-99.5 anhidrid (susuz) türünde tüketildiğinden beraberinde diğer tuz cinsleri ve suda erimeyen madde miktarı istenmemektedir. Bu özelliği çözelti kaynaklarından üretilmesini zorunlu hale getirmektedir.

Sentetik üretimleri, değişik proses ve madde üretimlerinde yan ürün oluşması şeklinde olup renk değişikliği ve esas ürün kaçağı taşınması nedeniyle doğal ürüne nazaran sınırlı kullanım sahasını henüz aşamamıştır. Buna rağmen sektörün tüketimine yarı yarıya katılmaktadır. Bu da doğal üreticilerin ürünlerini kimyasal türevlerle yeni tüketimlere yönelmelerini zorlamaktadır.

İnsanlık tarihi içinde halit, soda, sodyum sülfat gibi evaporit mineralleri özel bir öneme sahip olmuşlardır. Tuz kaynaklarına sahip olabilmek stratejik sayıldığı için yerleşim yerleri buralara yakın seçilmiştir. Ülkemizde özellikle Hititler dönemindeki yerleşim alanların çoğu tuz (halit) kaynakların yakınlarında bulunmuştur. Eski çağlarda ilk kullanım için fazla kayıt ve kanıt olmamasına rağmen Mısır yakınlarındaki trona yatağında oluşan saf tenarditin Mısırlılar döneminde mumyalama işleminde kullanıldığı bilinmektedir (Garrett 2001).

Dünyada deniz suyu, göl suyu ve diğer su kaynakları değişik oranlarda katyonlar (Na^+ , Ca^{+2} , K^+ vs) anyonlar (Cl^- , SO_4^{-2}) içermektedir. Bu kaynaklardan uygun yöntemler kullanılarak ekonomik olarak çeşitli tuzlar (NaCl , Na_2SO_4 , vs) üretilmektedir. Deniz suyu içerdiği % 3,5 NaCl miktarı ile doygunluk sınırından oldukça uzak olan bir çözeltidir. İklimin uygun olduğu bölgelerde sular güneşte buharlaştırılır ve doygun çözelti hale getirildikten sonra tuz kristallendirilerek üretim yapılmaktadır. Tuzgölu gibi, kara içi güncel göllerde de tuz üretim yöntemi aynıdır. Ancak ekonomik sodyum sülfat kristallenmesi NaCl 'de olduğu gibi yaz aylarında değil kış aylarında gerçekleşir ve bu özelliği ile sodyum sülfat üretimi NaCl üretiminden farklılık sunmaktadır. Sodyum sülfat, doğada yaygın olarak mirabilit (Glauber tuzu, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve tenardit (Na_2SO_4) halinde bulunmaktadır. Üretim güncel acı göllerden olabildiği gibi eski karışık evaporit tuzlarının tekrar çözündürülüp çökeltilmesiyle de gerçekleştirilebilmektedir.

Türkiye'deki en önemli sodyum sülfat üretim yerleri Acıgöl, Bolluk ve Tersekan gölleridir. Bu göllerden mirabilit üretilmektedir. Bunların dışında Beypazarı'nda jipsli evaporit düzeyleri arasında sodyum sülfat globerit ve tenardit olarak bulunmaktadır. Bunların dışında sentetik yollarla da Na-sülfat üretimi yapılmaktadır.

Doğada, tenardit, mirabilit, globerit, burkeit, astrakanit (bloedit),vanthofit, loevit, hanksit, glaserit vb sodyum sülfat mineralleri olmasına karşın, yaygın endüstriyel talebi bulunanlar mirabillit, tenardit, globerit, glaserit ve bloedittir (Çizelge 2.12).

Mirabillit doğal haliyle 32,9 °C de kristal suyunu atarak susuz formdaki sodyum sülfata (tenardite) dönüşmektedir. Sodyum sülfat ister doğal kaynaklardan çıkarılsın ister sanayi işlemlerinden yan ürün olarak üretilsin, önemli, düşük maliyetli hem alkali hem kükürt kaynağıdır.

Çizelge 2.12 Yaygın sodyum sülfat mineralleri.

Mineral	Molekül Ağırlığı	% Na ₂ SO ₄ (g/ml)	Yoğunluk	Sertlik (mohs)	Kristal sistemi
Tenardit (Na ₂ SO ₄)	142,0431	100,00	2,66–2,70	2,5–3,0	Ortorombik Piramidal
Mirabillit (Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O)	322,1959	44,086	1,46–1,49	1,5–2,0	Monoklinik Prizmatik
Globerit (Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄)	278,1847	51,061	2,7–2,85	2,5–3,0	Monoklinik Prizmatik
Burkeit (2Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O)	390,0747	72,829	---	---	Ortorombik
Bloedit (Astrakanit) (Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O)	334,4729	42,468	2,20–2,28	2,5–3,2	Ortorombik Monoklinik
Vanthofit (3Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄)	546,4980	77,975	2,69-2,85	3,5	Monoklinik Prizmatik
Leovit (Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·2,5H ₂ O)	307,4499	46,200	2,37-2,42	2,5-3,5	Romboedrik Triagonal
Hanksit (9Na ₂ SO ₄ ·2Na ₂ CO ₃ ·KCl)	1564,9161	81,691	2,56	3,0-3,5	Hekzagonal
Glaserit (Na ₂ SO ₄ ·3K ₂ SO ₄)	664,8237	21,366	2,64-2,70	2,5-3,5	Romboedrik Hekzagonal

2.4.4 Havzadaki Potasyum (K⁺) Kaynakları

Havzadaki sular da uzun dönem K⁺ iyonu derişimi 1 – 22 mg/L (n=165, Ort.=5,7) arasındadır. K⁺ derişimi, kurak dönem örneklerinde 1 – 10 mg/L (n=42, Ort.=4,5) aralığında, yağışlı dönemde ortalama 6 mg/L'dir. Havzanın güneyinde en yüksek K⁺ iyon derişimi 18,3 mg/L (n=22, Ort.=5,4), kuzeyinde 22 mg/L (n=20, Ort.=4)'dir. Derin sular da potasyum ortalama iyon derişimi 7 mg/L, sık sondajlarda 2 mg/L, kaynaklarda 6

mg/L, eşmelerde 3 mg/L, dere/akarsularda 1 mg/L'dir. 471 Yeraltı sularındaki potasyumun kaynağı, potasyum içerikli minerallerin bozunması, duraylı potasyum minerallerinin oluşması (illit) ve iyon değişimidir (Şahinci 1991). Potasyum kaynağı olan minerallerin suya potasyum verme eğilimi biyotit >muskovit>nefelin>feldispat şeklindedir (Şahinci 1991). Göl çökelleri majör oksit içeriğı olarak bazı bölgelerde % 2,8'e kadar çıkan oranlarda K₂O içermesi ve mika grubu veya illit gibi minerallerin varlığı, çökel alanına yakın sulardaki potasyum kaynağını gösterir. Göl sediman alanının dışında, Acıgöl Grubu'ndaki formasyonlardan alınan örneklerin ince kesitinde K-feldispat, muskovit (mika) varlığı ve bu örneklerin XRF analizlerindeki ~%1 K₂O oranları, suların K⁺ kaynağını gösterir. Ayrıca Maymun dağı eteklerinde Kazancı ve diğ. (2011) tarafından biyotitçe zengin, kimyasal içeriğine göre dasit ve riyolit olarak tanımlanan tefralar, potasyum kaynağını oluşturur. Kil içeriğı fazla olan Çameli formasyonundaki suların K⁺ iyon derişim değerleri, Acıgöl grubundaki sulara göre daha düşüktür. Havzanın güneyinde yüksek potasyum iyonu içeriğine sahip Çukuryayla (Ulupınar) kaynağının yüzeylendiğı Kızılıcaadağ Melanj ve Olistostromu, potasyum içeriğı en yüksek suların yüzeylendiğı birimdir. Aynı birimden Aşağı Kırılı'da alınan örneklerde %3,24 K₂O majör oksit içeriğı belirlenmiştir (Karaman 2017).

2.4.5 Havzadaki Magnezyum (Mg⁺²) Kaynakları

Havzadaki sularda uzun dönem magnezyum iyon derişimi 1,7 – 159 mg/L (n=165, Ort.=50,7) arasında değişir. Magnezyum derişimi, yağışlı dönem örneklerinde, 1,7 – 159 mg/L (n=123, Ort.=50,7), kurak dönem örneklerinde 5,8 – 92,5 mg/L (n=42, Ort.=50,8) aralığındadır.

Havzanın güneyinde en yüksek ve ortalama magnezyum iyon derişimleri sırasıyla 159 mg/L ve 58 mg/L (n=22), kuzeyinde 79,3 mg/L ve 50,6 mg/L'dir (n=20). Derin sularda magnezyum ortalama iyon derişimi 54 mg/L, sığ sondajlarda 41 mg/L, kaynaklarda 52 mg/L, eşmelerde 45 mg/L, dere/akarsularda 32 mg/L'dir.

Gölü besleyen önemli kaynaklardan Kocapınar (Akpınar) ve Gemiş Pınarı'nın ortalama magnezyum konsantrasyonu sırasıyla 44 mg/L ve 76 mg/L'dir. Havzanın genelinde

dolomitik karbonatlı birimler ve 472 magnezyumlu bileşik içeren birimlerin varlığı nedeniyle sularda derinliğe bağlı anomali değişimi görülmemiştir. Dolomit, evaporit, magmatik kayaç mineralleri (olivin, biyotit, hornblend, ojit) ve metamorfik kayaç mineralleri (serpantin, talk, diyopsit, tremolit) yeraltı sularının magnezyum kaynağıdır (Davraz ve Özdemir 2014, Şahinci 1991).

Havza içerisinde farklı litolojik birimlerden alınan kayaç örneklerinde MgO içeriği yüksek olan birimler Alanköy ve Gölcük Köyü çevresindeki Marmaris Peridotiti ve Kızılcadağ Melanj ve Olistostromu'dur. Marmaris Peridotiti içinden alınan serpantin örneklerinin MgO majör oksit içeriği %37,05, Kızılcadağ Melanj ve Olistostromu'ndan alınan ofiyolit örneklerinin MgO oranı %36,96'dır. Çameli formasyonunun Gemiş civarındaki manyezit içerikli örnekleri %3,93, Çardak formasyonu Avdan Üyesi kumtaşı örnekleri %7,42, Acıgöl fayı boyunca yer alan Kilise Sırtı yelpazesine yakın yelpazelerden Kayaköy Dolomiti döküntülerinden alınan dolomitik çakıllar %17,3 ve Gölcük Köyü'nün güneyindeki Kayaköy Dolomiti %1,1 MgO içerir. Dolomitik karbonatlı seviyeler içeren birimler başta olmak üzere, MgO majör oksit içeriği yüksek volkanik/metamorfik kökenli birimler, havzadaki suların magnezyum kaynağını oluşturur (Karaman 2017).

2.5 Acıgöl'den Sodyum Sülfat ve Sodyum Klorür Üretimi

2.5.1 Alkim Alkali Kimya AŞ

Alkim Alkali Kimya AŞ'ye bağlı Koralkim Tesisleri Afyonkarahisar iline bağlı Dazkırı İlçesi sınırlarında bulunan Acıgöl kıyısında kurulmuş bir maden-kimya tesisidir. Türkiye'nin en büyük, Dünyanın ise 6. büyük sodium sülfat üreticisidir. Tesis, endüstriyel hammadde olan % 99,9 saflıkta rafine sodyum sülfat üretimi yapmaktadır. 2005 yılında Tekel yasasının değişimi ve tuz üretiminin özel sektöre açılması ile Acıgöl'den ham sodyum klorür de üretmeye başlamış ve aynı tesiste % 99,9 saflıkta rafine sofr tuzu üretimine de geçilmiştir.

Üretim aşamalarında önce Acıgöl suyu, Nisan-Mayıs aylarında havanın ısınması ve buharlaşmanın başlamasıyla birlikte, pompalar yardımıyla ön buharlaştırma havuzlarına alınır. Amaç, göl suyunun buharlaşma alanlarına sığ bir şekilde yayılmasıyla, gölden daha hızlı konsantrasyon artışı sağlamaktır. Yaz sezonu boyunca havuzlarda doğal evaporasyona tabi tutulan Acıgöl suyunun bome'si yükseltilir. Yaz sezonu sonunda havuzlarda sığ halde bulunan bomesi yükseltilmiş solüsyonlar, üretim yapılması planlanan havuzlara alınarak toplanır ve soğuk hava koşullarının gelmesi beklenir. Yılın en soğuk döneminde havanın soğumasıyla birlikte havuzlardaki solüsyonlar da (-1) – (+2) °C aralığına kadar soğur ve solüsyondaki sodyum sülfat, bünyesine 10 molekül su alarak kristallenir ve su tabanına mirabilit olarak ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) çöker.

Çöken mirabilit tabakasının üzerinde kalan salamura solüsyonlar, havuzun kot olarak en düşük noktasında bulunan menfezlerin açılmasıyla kademeli olarak boşaltılır (Resim 2.1).



Resim 2.1 Üretim havuzuna ÖBH'dan yüksek Bome'li su alınması (a) ve soğuk hava koşullarında kristalizasyon sonrası üst tuzlu suyun boşaltılması (b).

Sodyum sülfat kristalleri arasındaki porozlarda bulunan tuzlu sular yağışların da etkisiyle iyice yıkanıp süzdürüldükten sonra (Resim 2.2), çöken kristal sodyum sülfat tabakaları iş makineleri ile havuz zemininden kazınarak yığın haline getirilir (Resim 2.3).



Resim 2.2 Çöken kristal sodyum sülfat (mirabilite) tabakaları.



Resim 2.3 Mirabilitin iş makinaları ile toplanması.

Yığın haline getirilen kristal sodyum sülfatın üzerine 3 m* 6 m ebatında kalınlığı 10 – 12 mm saclar döşenerek kamyonların yığın üzerine çıkması sağlanır ve ekskavatör ile kamyonlara yüklenerek havuzdan dışarı çıkarılır (Resim 2.4).



Resim 2.4 Mirabillit yığınlarının havuz içinden tesise sevki çalışmalarından bir görsel.

Sodyum sülfatın kristallenmesinden sonra kalan salamura sular sodyum klorürce zenginleşir. Deşarj edilen sodyum klorürce zengin bu sular pompalar yardımıyla tuz üretim havuzlarına alınır ve bekletilir (Resim 2.5).



Resim 2.5 Mirabillit kristalizasyonu sonrası tuzlu üst suların sodyum klorür üretim havuzlarına alınması.

İzleyen yaz döneminde buharlaşmanın başlamasıyla birlikte tuzlu su doygunluğa ulaşır ve sudaki sodyum klorür kristallenerek havuz tabanına çöker. 25 – 30 bome aralığında yoğun olarak tuz kristallenir, 30 bomeden sonra artık Ca ve Mg iyonları da bileşik yaparak çökmeye başlar,dolayısıyla 30 bomeye ulaşan tuz salamurası göle boşaltılır (Resim 2.6).



Resim 2.6 Yaz döneminde NaCl kristallenmesi.

Çöken ham tuz tabakaları paletli ekskavatörler (Resim 2.7) ve özel harvesterlar (Resim 2.8) ile havuz tabanından sıyrılarak toplanır. Havuz içerisinde bulunan ve kamyonların girip çıkabildiği yollara doğru paralel olarak toplanan ve yığın yapılan ham tuzlar, paletli ekskavatör ile iş makinesi ile kamyonlara yüklenererek stok sahasına sevk edilir.

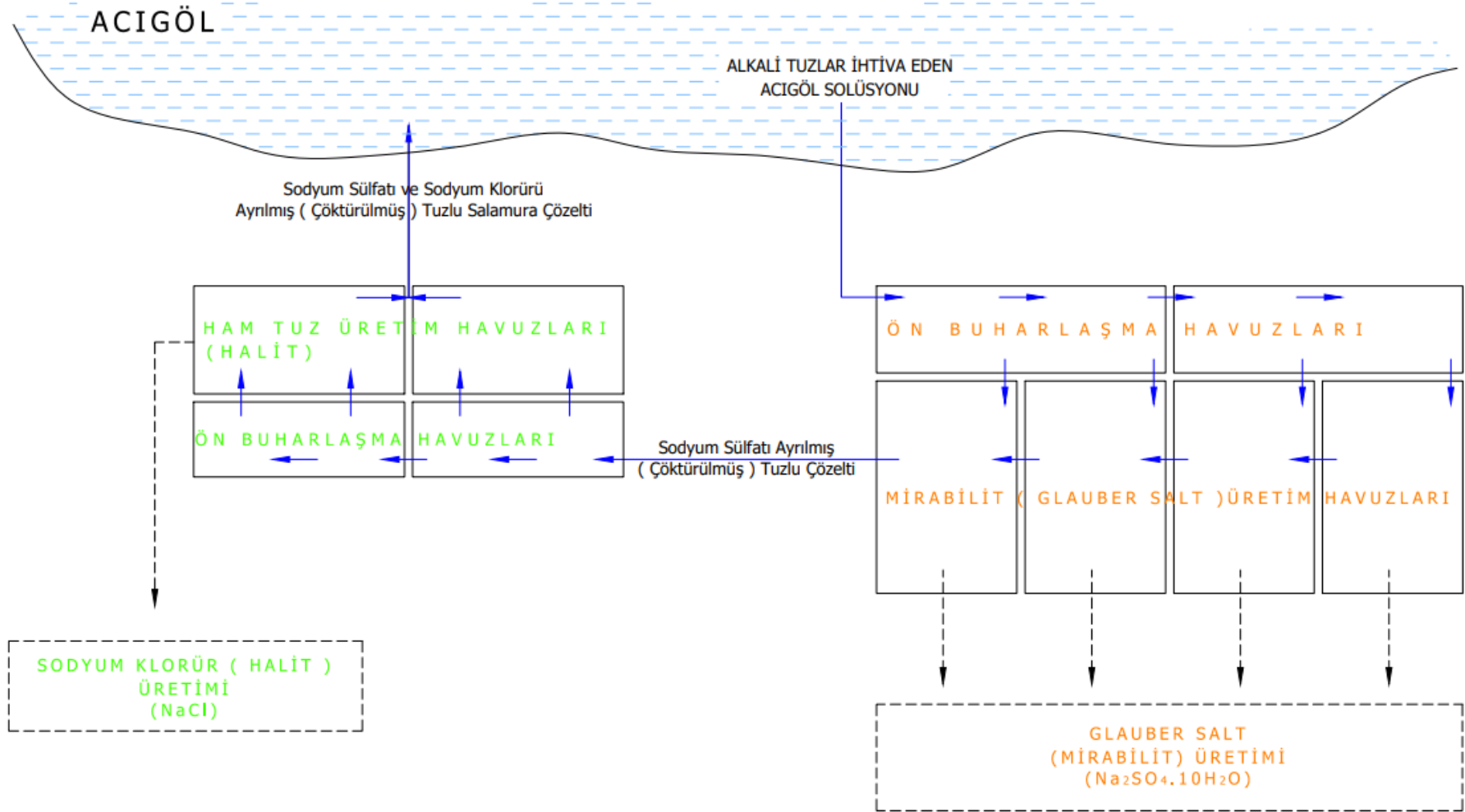


Resim 2.7 Paletli ekskavatör ile NaCl üretimi.

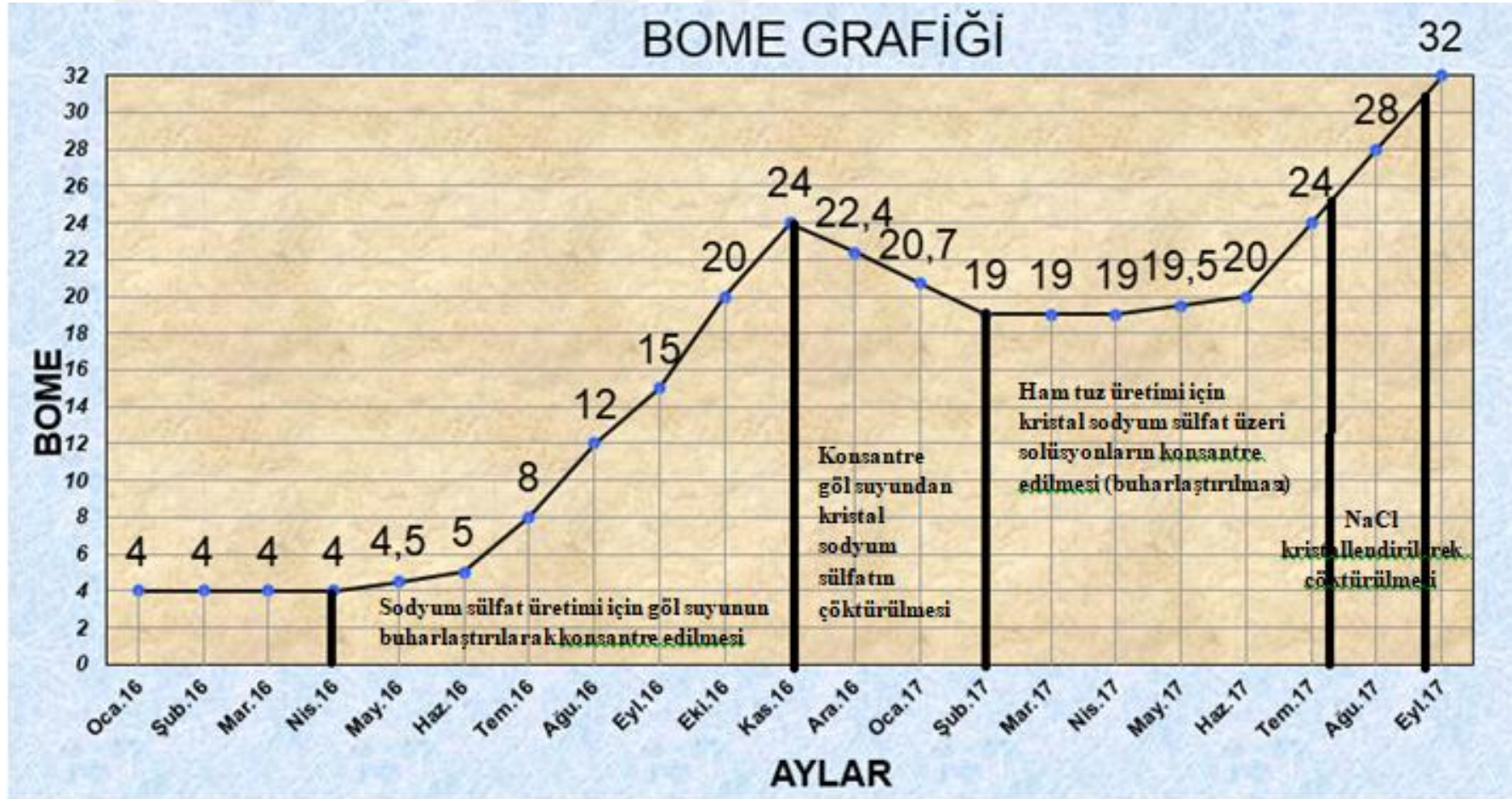


Resim 2.8 NaCl'ün havuz tabanından özel harvester'lar ile kazınarak toplanmasından görüntüler.

Tuz üretiminden sonra göle boşaltılan artık çözelti, Mg, ve K'ca zenginleşmektedir. Şekil 2.14'de sodyum sülfat ve sodyum klorür üretimine ilişkin genel akım şeması verilmektedir. Genel akım şemasına bağlı olarak Şekil 2.15'de havuzlara alınan Acıgöl suyunun üretim aşamaları boyunca aylara göre konsantrasyonlarında meydana gelen bome değişimi verilmiştir. Çizelge 2.13'de göle deşarj edilen bu çözeltilerin anyon ve katyon analizleri yer almaktadır.



Şekil 2.14 Sodyum Sülfat ve Sodyum Klorür üretimleri genel akım şeması.



Şekil 2.15 Havuzlara alınan Acıgöl suyunun üretim aşamaları boyunca aylara göre konsantrasyon değişim grafiği.

Çizelge 2.13 NaCl üretiminden sonra Acıgöl'e deşarj edilen artık çözeltilerin anyon katyon analizleri.

Yıl	Bé	100 ml Bakiye (g)	Dansite (g/ml)	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻
2018	30,8	38,64	1,271	8,02	1,149	0	3,54	8,11	17,78
2017	31,4	38,71	1,278	6,69	1,400	0	4,23	9,29	17,08
2016	31,1	39,74	1,273	7,56	1,590	0	3,84	9,29	17,45
2015	30,7	39,15	1,270	9,11	0,920	0	3,03	9,09	17,00
2014	30,9	39,11	1,272	8,04	1,330	0	3,48	8,80	17,29
2013	31,0	40,97	1,264	11,44	0,597	0	2,07	9,96	16,88
2012	30,6	41,00	1,267	10,16	0,710	0	2,82	10,42	16,87
2011	30,2	40,60	1,263	10,69	0,728	0	2,42	9,75	17,01
2010	30,4	40,52	1,265	10,30	1,140	0	2,43	9,97	16,66

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1 Numune Alma ve Hazırlama Çalışmaları

Çalışmada kullanılan numune, Acıgöl Havzasında sodyum sülfat ve sodyum klorür üretimi yapan Alkim Alkali Kimya AŞ'ye ait tuz üretim havuzlarından alınmıştır. Tesis üretim sahası incelenerek, yapılması planlanan deneyler ve analizler için gerekli olan tuzlu salamura su, tuz kristallenmesi tamamlanan 30 – 31 bome suyun göle geri verildiği esnada alınmıştır. Üretim iklim şartlarına göre çeşitlilik gösterdiğinden, göl suyu önce 24 bomeye kadar buharlaştırılır ardından 24 bome çözeltinin sıfır dereceye kadar soğutulması ile çözeltiden sodyum sülfat kristallendirilerek çöktürülür. Çöktürmenin tamamlanmasını müteakip kalan tuzlu çözelti 30-31 bomeye kadar buharlaştırılmak suretiyle içeriğindeki tuz konsantrasyonu artırılır. Resim 3.1'de numunenin alındığı kısım görülmektedir. Çalışmalarda kullanılmak üzere yaklaşık 100 lt numune alınmıştır. Deşarj malzemesinin içerik olarak takip edilebilmesi amacıyla belirli zamanlarda analiz numuneleri de alınmıştır.



Resim 3.1 Çalışmada kullanılan numunenin temin edildiği kısımdan görüntü.

Buharlaştırma işlemleri, 1 m x 1 m x 0,5 m ölçülerindeki paslanmaz krom tavalarda, çözelti yüzeyi 250 wattlık infrared lambalar ile ısıtılarak yapılmıştır. Tuzlu su buharlaştırıldıkça yüzeyde tuz kristalleri oluşmaktadır. Çözelti belirli aralıklarla karıştırılarak yüzeyde oluşan tuz tabakasının tava tabanına çökmesi sağlanmıştır. Resim 3.2'de bu durum gözlenebilmektedir. Buharlaştırmanın verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için karıştırma işi önem arz etmektedir.



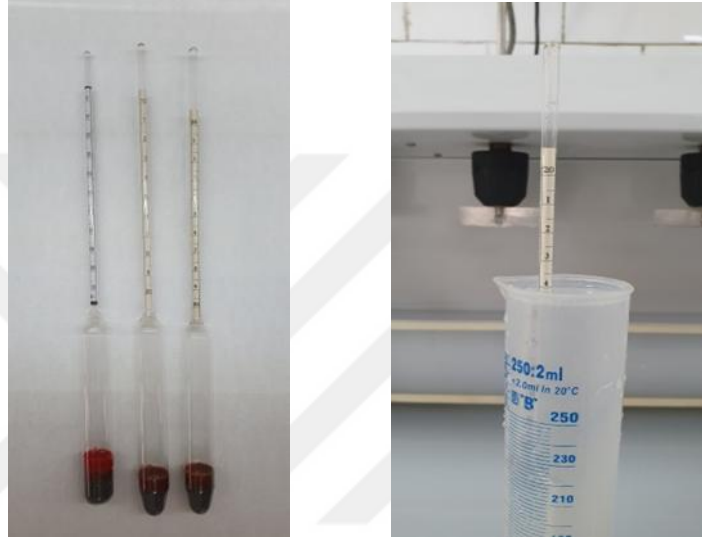
Resim 3.2 Buharlaştırma tavalarından bir görüntü.

Doğal buharlaştırmaya uygun olarak deneyler laboratuvar ortamında gerçekleştirilmektedir. Resim 3.3’de görüldüğü gibi tava yüzeyinin zaman zaman sıcaklık kontrolü yapılmaktadır. Doğal buharlaştırmayı sağlamak için oluşturulan deney düzeneğinde, infrared lambalar kullanılmıştır. Bu lambaların solüsyona yakınlığı önem arz ettiğinden düşey yönde yerleştirilerek ayarlanabilir mekanizmalar tercih edilmiştir. Çözelti sıcaklığı sık sık ölçülerek, üretim havuzlarında sodyum klorür çöktürülürken mevcut olan ortam şartları sağlanmaya çalışılmıştır.

Çalışmada tuzlu çözeltinin yoğunluğunu ölçmek için Bomemetre kullanılmıştır. Sıvıların kaldırma prensibine göre çalışan bu yoğunluk ölçme cihazı tuz üretimi esnasında oldukça sık kullanılarak ortam değerlendirilmektedir. Resim 3.4’de Bome ölçümü ve çalışmalarda kullanılan bomemetrenin görseli verilmektedir.



Resim 3.3 Buharlaştırma tavası yüzey sıcaklık kontrolü.



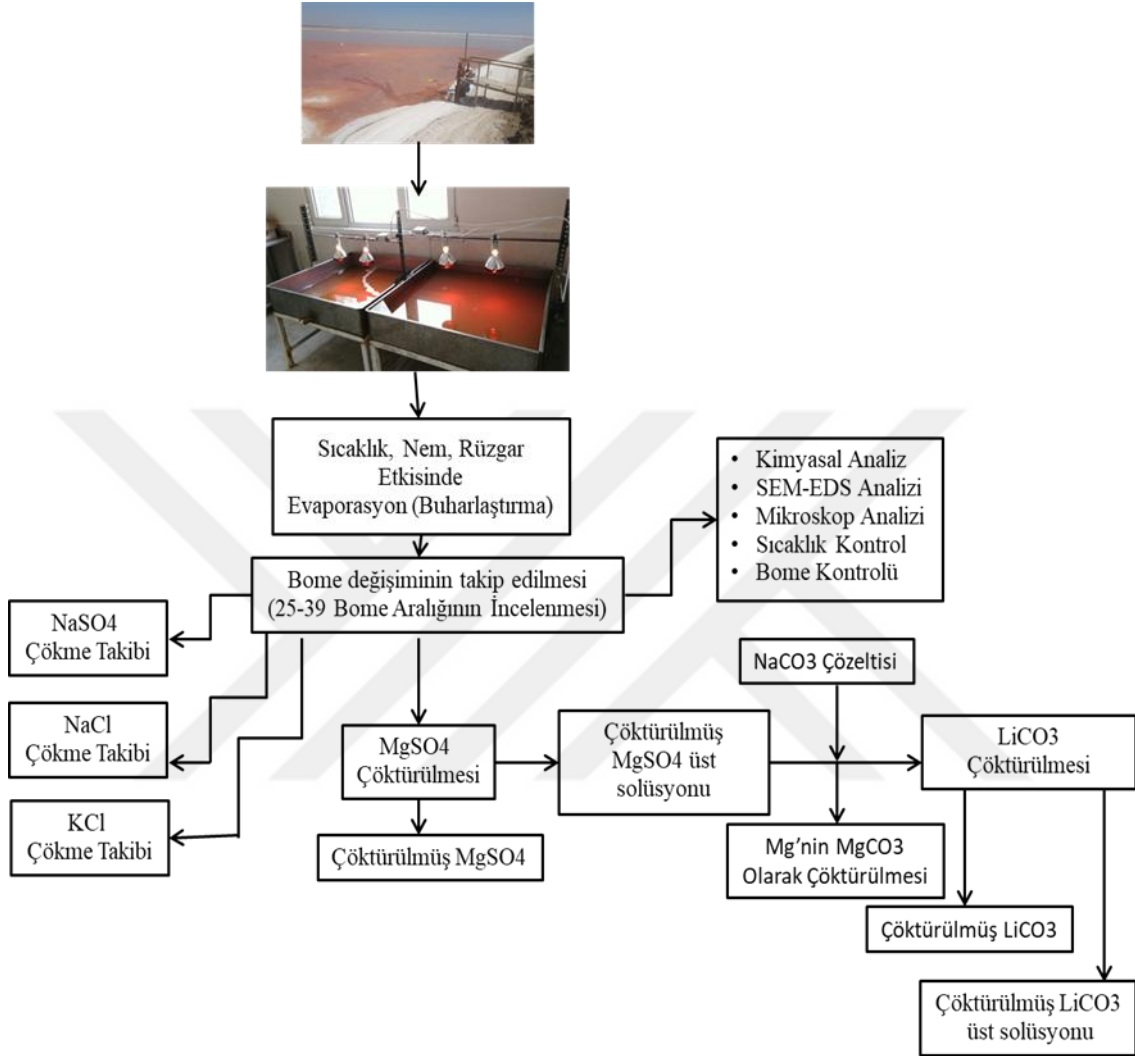
Resim 3.4 Bomemetre ve bome ölçüm görseli.

Soğutma kristalizatörü, deneyler esnasında $MgSO_4$ çöktürme deneyinde çözülmüş olan karışık tuzun 70 dereceden 10 dereceye kontrollü olarak indirilerek kristallenmenin takibinde kullanılmıştır (Resim 3.5).



Resim 3.5 Soğutma kristalizatörü.

Çalışma numune temini ile başlamıştır ve bome değişimleri incelenerek çeşitli ölçümler yapılmıştır. Çalışmaya ait genel bir akım şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Çalışmaya ait genel akım şeması.

3.2 Kimyasal Analiz Yöntemleri

Çalışmayı takip edebilmek amacıyla göl suyundan, bome değişimlerinde tuz üst çözeltilerinden ve çöken tuzlardan bunun yanı sıra üretilebilirlik testlerinde numuneler alınmıştır. Bu numunelerin analizleri Acme Analiz Laboratuvarında ve Alkim Analiz Laboratuvarlarında kontrollü olarak yapılmıştır.

3.2.1 % Ca^{+2} İyonu Tayini Deneyi

Bu deney Sodyum Sülfat solüsyonu içerisinde iyon halinde bulunan kalsiyumun (Ca^{+2}), Etilen diamintetra asetik asit di sodyum tuzu (E.D.T.A.) ile titrasyonu esasına dayanır.

- Bu deneyin uygulanması sırasında iki adet reaktif madde kullanılır. Kullanılan reaktif maddelerin çözeltileri aşağıda belirtilen şekilde hazırlanır.
- 0,1 M olarak satın alınan E.D.T.A. 0.01 M'a seyreltilir. Seyreltme işlemi sırasında 100 mL EDTA 1000 ml'ye saf su ile tamamlanır.
- Tablet olarak satın alınan Sodyum Hidroksitten (NaOH) %5'lik çözelti hazırlanır.
- 10 g Sodyum Sülfat analitik terazide tartılır, üzerine 100 mL saf su ilave edilerek çözünmesi sağlanır. Çözünmede zorlukla karşılaşılır ise ısıtma işlemi uygulanır.
- Hazırlanan çözelti üzerine bir kaç damla Sodyum Hidroksit ve spatula ucu ile az miktarda müreksit metal indikatörü ilave edilir.
- Solüsyon, pembeden leylak rengine dönünceye kadar 0.01 M E.D.T.A. ile titre edilir.
- Titrasyon sonunda sarfiyat okunarak aşağıda belirtilen formülde yerine konur.

$$\begin{aligned}\%Ca^{+2} &= \frac{F_{EDTA} \times M_{EDTA} (mol / L) \times e_{Ca} (g / mol) \times V_{EDTA,Ca} (mL)}{\frac{1000 mL}{1L} \times m_{Na_2SO_4} (g)} \times 100 \\ &= \frac{1 \times 0.01 (mol / L) \times 40.08 (g / mol) \times V_{EDTA,Ca} (mL)}{\frac{1000 (mL)}{1L} \times m_{Na_2SO_4} (g)} \times 100 \\ &= 0.0004008 \times \frac{V_{EDTA,Ca} (mL)}{m_{Na_2SO_4} (g)} \times 100\end{aligned}$$

F_{EDTA} = Titrasyon Çözeltisinin Faktörü

M_{EDTA} = Titrasyon Çözeltisinin Molaritesi

e_{Ca} = Kalsiyumun Eşdeğer Gramı

$V_{EDTA,Ca}$ = Titrasyon Çözeltisinin Sarfiyatı

$m_{Na_2SO_4}$ = Numune Tartımı

3.2.2 % Mg⁺² İyonu Tayini Deneyi

Bu deney Sodyum Sülfat solüsyonu içerisinde iyon halinde bulunan magnezyumun (Mg⁺²), E.D.T.A. ile titrasyonu esasına dayanır.

➤ Bu deneyin uygulanması esnasında iki adet reaktif madde kullanılır. Kullanılan reaktif maddelerin çözeltileri aşağıda belirtildiği şekilde hazırlanır.

- M olarak satın alınan E.D.T.A. 0.01 M'a seyreltilir. Seyreltme işlemi sırasında 100 mL E.D.T.A. 1000 mL'ye saf su ile tamamlanır.

- 27 g Amonyum Klorür (NH₄Cl) ile 175 mL Amonyak (NH₃) hazırlanıp 500 mL'lik balon jöjeye konur. Üzeri 500 mL saf su ile tamamlanarak NH₃-NH₄Cl tamponu hazırlanır.

➤ 10 g Sodyum Sülfat analitik terazide tartılır, üzerine 100 mL saf su ilave edilerek çözünmesi sağlanır. Çözünmede zorlukla karşılaşılır ise ısıtma işlemi uygulanır.

➤ Hazırlanan çözelti üzerine bir kaç damla NH₃-NH₄Cl tamponu ve spatula ucu ile az miktarda Eriochrome Black-T indikatörü ilave edilir. Solüsyon şarap kırmızısından laciverte dönünceye kadar 0.01 M E.D.T.A. ile titre edilir.

➤ Titrasyon sonunda sarfiyat (VEDTA) okunur. Bu sarfiyat Ca⁺² ve Mg⁺² iyonları için toplam E.D.T.A. sarfiyatıdır.

➤ Mg⁺² iyonu için toplam sarfiyat: $V_{EDTA} - V_{EDTA, Ca}$

$$\begin{aligned} \%Mg &= \frac{F_{EDTA} \times M_{EDTA} (gm) \times e_{Mg} (gm) \times V_{EDTA, Mg} (mL)}{1000 \times m_{Na_2SO_4}} \times 100 \\ &= \frac{100 (mL) \times 23 (gm) \times V_{EDTA, Mg} (mL)}{1000 \times m_{Na_2SO_4}} \times 100 \\ &= 23 \times \frac{V_{EDTA, Mg} (mL)}{m_{Na_2SO_4}} \times 100 \end{aligned}$$

F_{EDTA} = Titrasyon Çözeltisinin Faktörü

M_{EDTA} = Titrasyon Çözeltisinin Molaritesi

e_{Mg} = Magnezyumun Eşdeğer Gramı

$V_{EDTA, Mg}$ = Titrasyon Çözeltisinin Sarfiyatı

$m_{Na_2SO_4}$ = Numune Tartımı

3.2.3 Na₂SO₄ Tayini Deneyi

- Bu deney Sodyum Sülfat çözeltisindeki sülfatın BaSO₄ halinde çöktürülmesi esasına dayanır.
- Bu deneyin uygulanması esnasında iki adet reaktif madde kullanılır. Kullanılan reaktif maddelerin çözeltileri aşağıda belirtildiği şekilde hazırlanır.
- Özkütlesi 1.19 g/cm³ olan HCl çözeltisinden 5N derişik olarak hazırlanır.
- BaCl₂.2H₂O çözeltisinden kütlece % 10'luk hazırlanır.
- 2 g Sodyum Sülfat analitik terazide tartılır ve 100 ml saf suda çözününceye kadar karıştırılır.
- Hazırlanan solüsyon eğer kirli görünüyor ise orta gözenekli bir süzgeç kağıdından süzülerek temizlenir.
- Çözelti 250 mL'lik bir balon jojeye alınır ve 250 mL'ye saf su ile tamamlanır.
- Hazırlanan çözeltiden 25 mL alınarak bir behere konur, 250 mL saf su ve 10 mL HCl çözeltisi katılarak ısıtılmaya başlanır.
- Kaynamaya başlayan bu çözelti içine BaCl₂.2H₂O çözeltisinden aşırısı miktarda katılır kaynama işlemi 2 dakika devam ettirilir. Bu esnada BaSO₄'ın çökmesi gözlenir.
- Isıtıcı üzerinden alınan çökelek ve çözelti 4 - 5 saat dinlendirilir. Bekleme sonunda mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek çözelti içindeki çökelek ayrılır.
- Süzme işlemi sonrası süzgeç kağıdı üzerinde kalan çökelek az miktarda saf su ile yıkanır. Süzülen solüsyona bir iki damla BaCl₂.2H₂O çözeltisi damlatılarak BaSO₄ çökeleğinin tamamının süzölüp süzölmediği kontrol edilir. Eğer berrak renksiz olan solüsyon rengi beyaz bulanık bir renk alır ise süzme işlemi tekrar yapılır.
- Süzme işlemi tamamlandıktan sonra mavi bant süzgeç kağıdı darası bilinen kuartzkrozeye konur ve 800 °C'de 2 saat yakılarak sabit tartımda darası alınır.
- Deney sonucu aşağıda belirtilen formüle göre hesaplanır.



m_1 : Kurutulan çökeleğin ağırlığı .

m_2 : Başlangıçta alınan numune miktarı .

0.4115 : mg BaSO₄'ın ekivalent ağırlığı

3.2.4 Katıda ve Sıvıda % NaCl Tayini Deneyi

Bu deney Sodyum Sülfat içerisinde bulunan klorürün (Cl^-), AgNO_3 ile titrasyonu esasına dayanır. Bu deneyin uygulanması esnasında iki adet reaktif madde kullanılır. Kullanılan reaktif maddelerin çözeltileri aşağıda belirtildiği şekilde hazırlanır.

- 25 g potasyum kromat (K_2CrO_4), 250 mL'ye saf su ile tamamlanarak kütlece % 10'luk potasyum kromat çözeltisi hazırlanır.
- 0,1 N hazır gümüş nitrat AgNO_3 çözeltisi satın alınır.
- 10 g Sodyum Sülfat analitik terazide tartılır, 100 mL saf su ilave edilerek çözünmesi sağlanır ve içinden 10 mL alınır.
- Eritilen solüsyon üzerine birkaç damla K_2CrO_4 indikatör çözeltisi damlatılır.
- Hazırlanan solüsyon 0.1 N bulunan AgNO_3 çözeltisi ile titre edilir. Sarfiyat okunarak aşağıda belirtilen formülde yerine konur.

$$\frac{F_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3}}{M_A} \times \frac{100}{1000}$$

F_{AgNO_3} = Titrasyon Çözeltisinin Faktörü, ortalama değeri 1 civarındır

N_{AgNO_3} = Titrasyon Çözeltisinin Normalitesi, 0.1 N

V_{AgNO_3} = Titrasyon Çözeltisinin Sarfiyatı

M_A = Sodyum klorürün molekül ağırlığı, 58.5 g/mol

3.2.5 Alev Fotometresi ile Na^+ Tayini Deneyi

Bu metodda numune gaz alevine gönderilir ve sodyum atomları tekrarlanabilir şartlar altında uyarılır. Uyarılan sodyum atomlarının temel hale dönerlerken yaydıkları ışın, filtreler veya prizmalar gibi istenilen dalga boyundaki ışını ayırıcı düzeneklerle diğer atomların yaydıkları ışıklardan ayrılır. Işık şiddeti fototüp potansiyometresi veya diğer uygun devrelerle ölçülür. 589 nm dalga boyunda emisyon şiddeti, sodyumun konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. Numune ve standard çözeltilerinin 589 nm dalga boyunda emisyon şiddetleri ölçülerek kalibrasyon eğrisi çizilir. Bu eğriden numunenin

sodyum konsantrasyonu tayin edilir. Bu metodla yaklaşık 100 µg/l veya daha düşük miktardaki sodyum, AAS’de alev emisyon modunda 589 nm dalga boyunda tayin edilebilir.

3.2.6 Alev Fotometresi ile K⁺ Tayini Deneyi

Alev emisyon analizi, elementlerin belli sıcaklıklarda uyarılmasıprensibine dayanır. Bu metodda numune gaz alevine gönderilir ve potasyum atomları tekrarlanabilir şartlar altında uyarılır. Uyarılan potasyum atomlarının temel hale dönerlerken yaydıkları ışın, filtreler veya prizmalar gibi istenilen dalga boyundaki ışını ayırıcı düzeneklerle diğer atomların yaydıkları ışınlardan ayrılır. Işı şiddeti fototüppotansiyometresi veya diğer uygun devrelerde ölçülür. Emisyon şiddeti, potasyum konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Numune ve standard çözeltilerinin emisyon şiddetleri ölçülerek kalibrasyon eğri çizilir. Bu eğriden numunenin potasyum konsantrasyonu tayin edilir. Bu metodla yaklaşık 100 µg/l veya daha düşük miktardaki potasyum AAS’de alev emisyon modunda 766,5 nm dalga boyunda tayin edilebilir.

3.2.7 Alev Fotometresi ile Li⁺ Tayini Deneyi

Bu metodda numune gaz alevine gönderilir ve lityum atomları tekrarlanabilir şartlar altında uyarılır. Uyarılan sodyum atomlarının temel hale dönerlerken yaydıkları ışın, filtreler veya prizmalar gibi istenilen dalga boyundaki ışını ayırıcı düzeneklerle diğer atomların yaydıkları ışınlardan ayrılır. Işık şiddeti fototüppotansiyometresi veya diğer uygun devrelerle ölçülür. 670 nm dalga boyunda emisyon şiddeti, lityumun konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Numune ve standard çözeltilerinin 670nm dalga boyunda emisyon şiddetleri ölçülerek kalibrasyon eğrisi çizilir. Bu eğriden numunenin lityum konsantrasyonu tayin edilir. Bu metodla yaklaşık 100 µg/l veya daha düşük miktardaki lityum, AAS’de alev emisyon modunda 670 nm dalga boyunda tayin edilebilir.

3.3 SEM-EDS Analizi

Göl suyunun buharlaştırılması ile çözelti içindeki tuzlar çökmeye başlamıştır. Bu tuzların morfolojisi ve dokusal özellikleri hakkında bilgi almak amacıyla çöken tuzların Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntüleri çekilmiştir. İncelemeler esnasında yarı kantitatif enerji saçınım analizi (EDS) ile element analizi de yapılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi laboratuvarlarından TUAM'da LEO 1430 VP model taramalı elektron mikroskobu yardımıyla görüntüler elde edilmiştir (Resim 3.6).



Resim 3.6 SEM analiz cihazı.

3.4 Stereo Mikroskop Çalışması

Göl suyunun buharlaştırılması ile çözelti içindeki tuzlar çökmeye başlamıştır. Bu tuzların morfolojisi ve dokusal özellikleri hakkında bilgi almak amacıyla çöken tuzların mikroskop altında incelemesi yapılmıştır. Kristal şekil, boyut ve farklı elemente dönüşme durumu tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan Nikon SMZ-800 marka stereo mikroskop 75 mikrona kadar olan malzemeleri rahatlıkla görmeyi ve tanımlamayı sağlamaktadır (Resim 3.7).



Resim 3.7 Çalışmada kullanılan Nikon SMZ-800 marka stereo mikroskop.

3.5 Mineralojik Bileşim

Numunelerin mineral bileşiminin saptanması amacıyla XRD analizi yaptırılmıştır. Hazırlanan analiz numuneleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM), Shimadzu marka XRD-6000 model cihazda çekimleri ve analizleri yaptırılmıştır. XRD analizleri sonucunda numunelerin içeriği hakkında bilgi edinilmiştir.

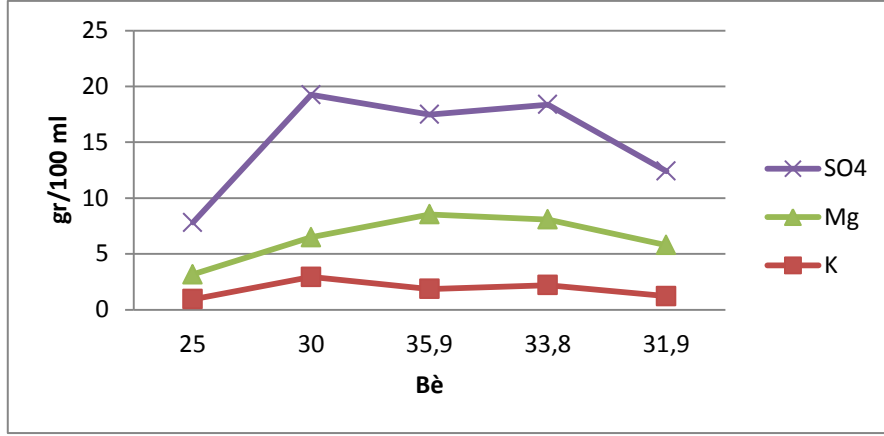
4. BULGULAR

4.1 NaCl'nin Kademeli Üretimi

Acıgöl suyu yaz aylarında üretim havuzlarına çekilip buharlaştırılarak tuz içeriği bakımından konsantrasyonunun artırılmasıyla NaCl üretimine başlanmıştır. Halit üretimi yapılmak üzere üretim havuzuna alınmış olan 27,4 bomedeki tuzlu çözelti, kademeli olarak buharlaştırılarak sırasıyla 30,1 bome, 31,9 bome, 33,8 bome ve 35,9 bomeye getirilmiştir. Her kademe buharlaşma sonunda elde edilen çözeltinin ve çöken tuzun anyon ve katyon analizleri yapılarak Çizelge 4.1'de elde edilen sonuçlar verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde bome değerinin artışı ile birlikte tuz üstü çözeltide Na^+ iyonunun azaldığını buna karşın K^+ , Mg^{+2} ve SO_4^{-2} iyonlarının arttığını, buna karşın Ca^{+2} ve Cl^- iyonlarında değişim olmadığı tespit edilmiştir. Çöken tuz incelendiğinde ise 35,9 Bome değerine ulaşıldığında tuz çökme durumunun nispeten azaldığı buna karşın Mg^{+2} ve SO_4^{-2} iyonlarının arttığı görülmüştür. Bu durum MgSO_4 formunda bir tuzun oluştuğunu yani magnezyum sülfatın da çökmeye başladığını göstermektedir. NaCl bakımından zengin solüsyonun kademeli buharlaştırılması ile elde edilen farklı bomelerdeki tuzlu solüsyonların K^+ , Mg^{+2} , SO_4^{-2} konsantrasyonları. Şekil 4.1'de de görsel olarak verilmektedir. Burada da görüldüğü gibi bome değeri artışı bu iyonların azalması ile sonuçlanmıştır. Bu durum adı geçen iyonların bu bome değerinde konsantrasyonlarının artması ve ortam sıcaklığının uygun olması nedeniyle kristallenerek çökme eğiliminde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1 Sodyum sülfatı ayrılmış tuzlu Acıgöl suyunun kademeli buharlaştırılması ile elde edilen farklı bomelerdeki çözeltilerin anyon ve katyon analizleri ile çöken tuz miktarları.

	Bé	100 ml Bakiye (g)	Dansite (g/100 ml)	Na⁺	K⁺	Ca⁺²	Mg⁺²	SO₄⁻²	Cl⁻
Başlangıç solüsyonu	27,4	34,55	1,234	8,951	0,941	0,033	2,219	4,646	17,760
30 Bé solüsyon	30,1	37,86	1,264	7,802	1,219	0,030	3,554	6,629	18,627
31,9 Bé solüsyon	31,9	38,19	1,284	5,652	1,853	0,026	4,563	8,938	17,162
33,8 Bé solüsyon	33,8	39,57	1,306	3,757	2,206	0,033	5,879	10,280	17,417
35,9 Bé solüsyon	35,9	45,11	1,331	3,883	2,935	0,042	6,688	12,757	18,807
	Çöken Katı (g)			Na⁺	K⁺	Ca⁺²	Mg⁺²	SO₄⁻²	Cl⁻
30 Bé’de çöken katı	775,39			40,566	0,271	0,087	0,499	1,011	62,480
31,9 Bé’de çöken katı	346,28			40,072	0,250	0,057	0,756	1,539	59,750
33,8 Bé’de çöken katı	176,10			44,630	0,355	0,069	0,981	2,140	60,145
35,9 Bé’de çöken katı	219,22			21,819	0,518	0,091	8,241	5,509	32,817



Şekil 4.1 NaCl bakımından zengin solüsyonun kademeli buharlaştırılması ile elde edilen farklı bomelerdeki tuzlu solüsyonların K^+ , Mg^{+2} , SO_4^{-2} konsantrasyonları.

4.2 Flotasyon ile İyonların Kazanılabilirliğinin Araştırılması

Çalışmada, NaCl kristallendirilmesinin ardından çöken tuz ve tuz üstü suyun birbirinden ayrılması sonucu elde edilen tuz üstü çözeltisi ile çalışılmıştır. Çözelti bu hali ile 29,8 bome değerinde olup üretim sonrası kullanılmayan bu kısım göle deşarj edilmektedir. Gözlemlere dayalı olarak bu üst çözelti ile önce köpürtücüsüz ardından köpürtücü varlığında flotasyon çalışması yapılmıştır. Tuz üzeri çözeltiden numune alınarak, flotasyon ile çözeltideki iyonların kazanılma durumu araştırılmıştır. İlk çalışmalarda Denver marka flotasyon cihazı kullanılmıştır. Ardından yöntem kolon flotasyonu olarak değiştirilerek köpüğün daha seçimli kazanılması için farklı kurgulu deneyler yapılmıştır.

4.2.1 Flotasyon ile İyonların Köpürtücü İlavesiz Ortamda Kazanılabilirliğinin Araştırılması

Çalışmada, tuz üretimi ardından kalan 29,8 bome değerine ulaşmış çözelti üst suyunun, göle deşarj çözeltisinden numune alınarak, flotasyon ile çözeltideki iyonların kazanılma durumu araştırılmıştır. Denver marka flotasyon cihazı ile çalışmalara başlanmış ancak birkaç denemeden sonra etkin bir sonuç alınamadığından sistem kolon flotasyonu olarak değiştirilmiştir. Kolon flotasyonunda, 1'er dakika sürelerde köpük alınmış ve ayrılan köpükler söndükten sonra elde edilen çözeltilerin anyon ve katyon analizleri yapılmıştır. Köpük oluşturuşu herhangi bir ajan kullanılmamış doğal köpürme durumundan

faydalanılmıştır (Resim 4.1). Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere bu deney sonucunda köpük alma işlemleri ile elde edilen yüzen ve batan numunelerde başlangıç çözeltisi ile bir fark olmamıştır.



Resim 4.1 Köpürtücü ilavesiz ortamda flotasyon çalışmasından görseller.

4.2.2 Flotasyon ile İyonların Köpürtücü İlaveli Ortamda Kazanılabilirliğinin Araştırılması

Bu çalışmada da yine tuz üretimi ardından, kalan 29,8 bome değerine ulaşmış çözelti üst suyunun, göle deşarj çözeltisinden numune alınarak, flotasyon ile çözeltideki iyonların kazanılma durumu araştırılmıştır. Bu çalışma grubuna da Denver marka flotasyon cihazı ile başlanmış ancak birkaç denemeden sonra etkin bir sonuç alınamadığından sistem kolon flotasyonu olarak değiştirilmiştir. Bu defa flotasyonda, 3’er dakika köpük alma süresi planlanmış ve köpürtücü olarak çam yağı kullanılmıştır. Ayrılan köpükler söndükten sonra elde edilen çözeltilerin anyon ve katyon analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.3’de görüldüğü üzere bu deney sonucunda da köpük alma işlemleri ile elde edilen yüzen ve batan numunelerde başlangıç çözeltisi ile bir fark olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.2 Köpürtücü ilavesiz flotasyon uygulaması sonuçları.

Numune	Bé	Ağırlık (g)	Dansite (g/ml)	Hacim (ml)	100 cc Bakiye (g)	Toplam Bakiye (g)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	pH	İletkenlik (ms/s)
Başlangıç	29,8	1500	1,26	1190	37,53	446,79	6,61	1,446	4,19	6,13	19,16	6,76	166,2
Yüzen 1	29,7	623,7	1,259	495	37,43	185,43	6,54	1,439	4,21	6,09	19,15	6,78	165,7
Yüzen 2	29,8	303,9	1,26	241	37,30	89,964	6,40	1,477	4,23	6,20	18,99	6,79	165,0
Yüzen 3	29,8	124,4	1,26	98	37,93	37,448	6,57	1,510	4,29	6,16	19,41	6,75	164,4
Batan	27,9	430	1,24	346	34,21	118,63	5,29	1,363	4,25	5,74	17,57	6,84	159,0

Çizelge 4.3 Köpürtücü ilaveli flotasyon uygulaması sonuçları.

Numune	Bé	Ağırlık (g)	Dansite (g/ml)	Hacim (ml)	100 cc Bakiye (g)	Toplam Bakiye (g)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	pH	İletkenlik (ms/s)
Başlangıç	29,8	1662	1,26	1319	37,07	489,00	6,26	1,473	4,28	6,02	19,04	6,79	166,2
Yüzen 1	29,2	516,5	1,254	411,88	36,38	149,84	6,27	1,457	4,12	5,91	18,62	6,81	166,9
Yüzen 2	29,6	359,4	1,258	285,69	37,18	106,22	6,34	1,524	4,23	6,10	18,98	6,76	165,8
Yüzen 3	29,8	264,9	1,26	210,23	37,08	77,950	6,7	1,469	3,98	6,13	18,80	6,75	164,9
Yüzen 4	29,8	155,8	1,26	123,65	37,16	45,94	6,13	1,519	4,33	6,22	18,96	6,72	164,0
Batan	29,8	319,8	1,26	253,80	37,32	94,72	6,53	1,505	4,15	6,10	19,03	6,74	166,0

4.3 Göl Suyu ve Tuz Üzeri Solüsyonların İncelenmesi

Flotasyon deneylerinin yetersiz sonuç vermesi üzerine geleneksel buharlaştırma yöntemi ile çalışmalara devam edilmiştir. Göl suyu 100x100 cm paslanmaz krom tavada infrared lamba ile solar ısı altında 24 bomeye ulaşana kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra soğutma kristalizatöründe sıfır dereceye kadar soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 8 saat bekletilmiştir. Başlangıçtaki göl suyundan 2000 ml numune alınmıştır. Çöken kristal sodyum sülfat süzildükten sonra kalan çözelti 31 bomeye kadar buharlaştırılmıştır, 31 bome çözeltiden 1000 ml numune alınmıştır. Kalan çözelti 35,5 bomeye kadar tekrar buharlaştırılmıştır, 35,5 bome çözeltiden 1000 ml ve 31- 35,5 bome aralığında çöken karışık tuzdan 500 g numune alınmıştır. Alınan numuneler analiz için Kanada/BureauVeritas Mineral Laboratuvarına gönderilmiştir (Resim 4.2, Çizelge 4.4 ve 4.5).



Resim 4.2 Göl suyu bomelerine bağlı olarak hazırlanan analiz numuneleri.

- 1 No'lu numune : Acıgöl suyu numunesi.
- 2 No'lu numune : 31 bome, ham sodyum klorür (Halit) üretildikten sonraki solüsyon.
- 3 No'lu numune : 35,5 bome karışık tuzlar çöktükten sonraki solüsyon.
- 4 No'lu numune : 31 bome – 35,5 bome arasında çöken karışık tuzlar.

Çizelge 4.4 1, 2 ve 3 no’lu solüsyonların ICP analiz sonuçları.

Element	Birim	MDL	1 nolu	2 nolu	3 nolu
Ag	ppb	0,05	<100	<100	<100
Al	ppb	1	<600	<600	<600
As	ppb	0,5	<3000	<3000	<3000
Au	ppb	0,05	<500	<500	<500
B	ppb	5	47643	213439	554163
Ba	ppb	0,05	<80	<80	<80
Bi	ppb	0,05	<3000	<3000	<3000
Ca	ppm	0,05	630,6	36,0	21,1
Cd	ppb	0,05	<700	<700	<700
Co	ppb	0,02	<300	<300	<300
Cr	ppb	0,5	<300	<300	<300
Cu	ppb	0,1	<80	<80	<80
Fe	ppb	10	<10000	<10000	<10000
K	ppm	0,05	1299	5516	6311
La	ppb	0,01	<200	<200	<200
Li	ppb	0,1	2466	31022	53494
Mg	ppm	0,05	2369	8595	13404
Mn	ppb	0,05	<50	<50	<50
Mo	ppb	0,1	<300	<300	361
Na	ppm	0,05	9758	8750	4434
Ni	ppb	0,2	<300	<300	<300
P	ppb	10	<4000	<4000	6079
Pb	ppb	0,2	<4000	<4000	<4000
S	ppm	1	5164	5675	3447
Sb	ppb	0,5	<2000	<2000	<2000
Sr	ppb	0,01	11836	4224	1130
Th	ppb	0,05	<500	<500	<500
Ti	ppb	10	<100	<100	<100
U	ppb	0,02	<3000	<3000	<3000
V	ppb	0,2	<200	<200	<200
W	ppb	0,02	<2000	<2000	<2000
Zn	ppb	0,5	<300	<300	<300

Çizelge 4.5 4 no’lu örnek (çöken karışık tuzlar) analiz sonuçları.

Element	Birim	MDL	Çöken Katı
Mo	ppm	0,5	<0,5
Cu	ppm	0,5	34,2
Pb	ppm	0,5	1,0
Zn	ppm	5	18
Ag	ppm	0,5	<0,5
Ni	ppm	0,5	1,7
Co	ppm	1	<1
Mn	ppm	5	<5
Fe	%	0,01	<0,01
As	ppm	5	<5
U	ppm	0,5	<0,5
Th	ppm	0,5	<0,5
Sr	ppm	5	40
Cd	ppm	0,5	<0,5
Sb	ppm	0,5	<0,5
Bi	ppm	0,5	<0,5
V	ppm	10	<10
Ca	%	0,01	0,03
P	%	0,01	<0,01
La	ppm	0,5	<0,5
Cr	ppm	1	1
Mg	%	0,01	7,92
Ba	ppm	5	<5
Ti	%	0,001	<0,001
Al	%	0,01	<0,01
Na	%	0,01	16,67
K	%	0,01	1,19
W	ppm	0,5	<0,5
Zr	ppm	0,5	<0,5
Ce	ppm	5	<5
Sn	ppm	0,5	0,9
Y	ppm	0,5	<0,5
Nb	ppm	0,5	<0,5
Ta	ppm	0,5	<0,5
Be	ppm	5	<5
Sc	ppm	1	<1
Li	ppm	0,5	9,5
S	%	0,05	9,72
Rb	ppm	0,5	2,7
Hf	ppm	0,5	<0,5
Se	ppm	5	<5

Kanada Bureau Veritas Laboratuvarına gönderilen numunelerin şahit numuneleri alınmış ve ALKİM Kalite Kontrol Laboratuvarında da anyon ve katyon analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.6’da elde edilen sonuçlar verilmektedir.

Çizelge 4.6 ALKİM kalite kontrol laboratuvarı analiz sonuçları.

	Acıgöl suyu	31 Bé tuzlu çözelti	35,5 Bé çözelti	31,0 - 35,5 Bé’de çöken katı
Bé	6,9	31,0	35,5	-
100 cc Bakiye (g)	7,33	39,71	39,81	-
Dansite (g/ml)	1,050	1,274	1,326	-
Na⁺	2,084	7,192	0,543	29,81
K⁺	0,098	1,473	2,733	1,377
Ca⁺²	0,058	0,038	0,031	0,059
Mg⁺²	0,315	4,142	8,135	4,263
SO₄⁻²	1,666	8,736	4,890	15,36
Cl⁻	3,105	18,126	23,480	51,475
Li (ppm)	2,236	18,362	30,541	54,146

4.4 Kademeli Buharlaştırma ile Çöken Tuzların Tayinleri ve SEM Analizleri

Tuz üretim havuzlarına alınan doygun tuzlu solüsyonlardan numune alınarak buharlaştırılmıştır. Tuz çökelimi tamamlandıktan sonra elde edilen yaklaşık 30 bomedeki artık çözelti, kademeli olarak buharlaştırılmaya devam edilmiştir. Artık çözeltinin bomesi birer birim yükselmesi takip edilerek ulaşılan her bomedeki çözeltinin ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.7’de çalışmaya başlanılan solüsyonun kimyasal analizi verilmektedir.

4.4.1 25,8 - 29,8 Bome Aralığında Çöken Tuzların Kimyasal Analizleri

25,8 Bé 12.099,98 g solüsyon 29,8 Bé ye gelene kadar buharlaştırılmıştır. Doygun tuzlu solüsyonun, tuz üstü solüsyonun ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da çalışmaya ait analiz sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.7 25,8 Bome Doygun Tuzlu Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
10,48	0,36	0,079	1,046	2,307	17,95	25,8	1,216	32,22

Çizelge 4.8 29,8 Bome Tuz Üstü Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
9,27	0,959	0,124	2,65	6,424	18,367	29,8	1,26	37,79

Çizelge 4.9 25,8 – 29,8 Bome Aralığında Çöken Tuz Analizi (Kuru Baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Nem (%)
37,15	0,246	0,158	1,077	1,501	59,87	19,11

Çizelge 4.10 25,8 - 29,8 Bome Aralığında Kütle Balansı.

Kalan Katı+Sıvı Miktarı (g)	Buharlaştıran Su Miktarı (g)	Çöken Tuz Miktarı (g)	Solüsyon Miktarı (g)
6.417,98	5.682,00	2.545,87	3.872,11

4.4.2 29,8 - 30,8 Bé aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi

29,8 Bé 3.799,31 g solüsyon 30,8 Bé ye gelene kadar buharlaştırılmıştır. Tuz üstü solüsyonun ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14’de çalışmaya ait analizler Resim 4.3’de çöken tuzun genel hali verilmektedir.

Çizelge 4.11 30,8 Bomeye Yükseltile Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}	SO_4^{--}	Cl^-	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
8,113	1,21	0,116	3,567	8,488	17,94	30,8	1,271	39,43

Çizelge 4.12 29,8 – 30,8 Bome Aralığında Çöken Tuz Analizi (Kuru Baz).

Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}	SO_4^{--}	Cl^-	Nem (%)
37,359	0,196	0,153	1,153	1,253	60,543	8,64

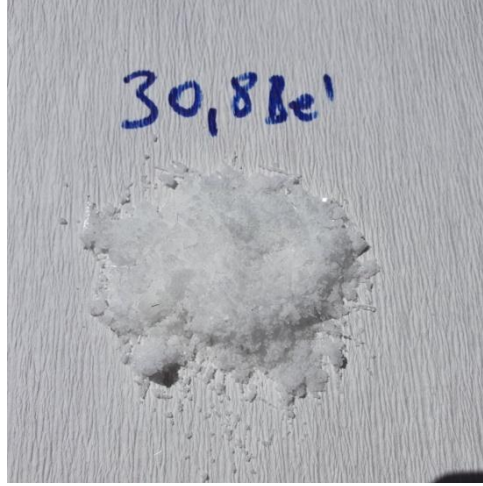
Çizelge 4.13 29,8 – 30,8 Bome Aralığında Çöken Tuzun Bileşik Yüzdeleri (%).

Na_2SO_4	NaCl	MgSO_4	MgCl_2	K_2SO_4	KCl	CaSO_4	CaCO_3	Toplam
0,26	94,18	0,85	3,82	0,04	0,33	0,52	0,00	100

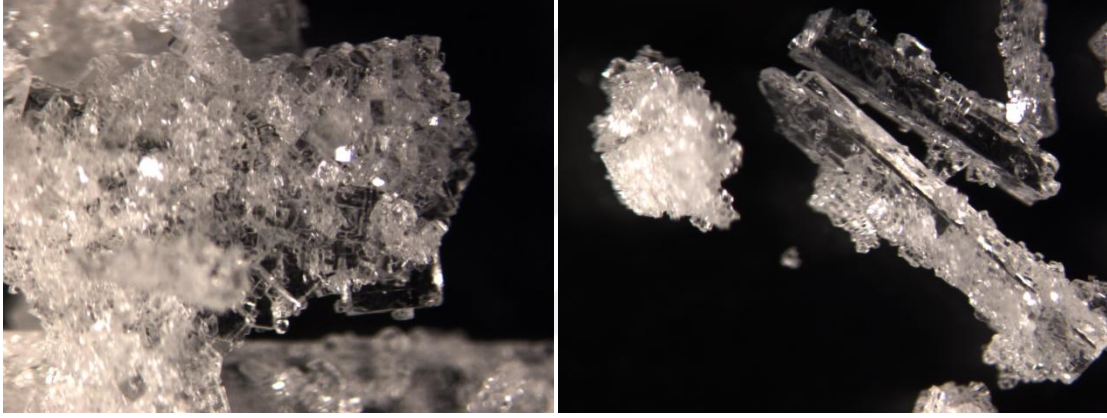
Çizelge 4.14 29,8 - 30,8 Bome Aralığında Kütle Balansı.

Kalan Katı +Sıvı Miktarı (g)	Buharlaşan Su Miktarı (g)	Çöken Tuz Miktarı (g)	Solüsyon Miktarı (g)
3.044,11	755,2	289,83	2754,28

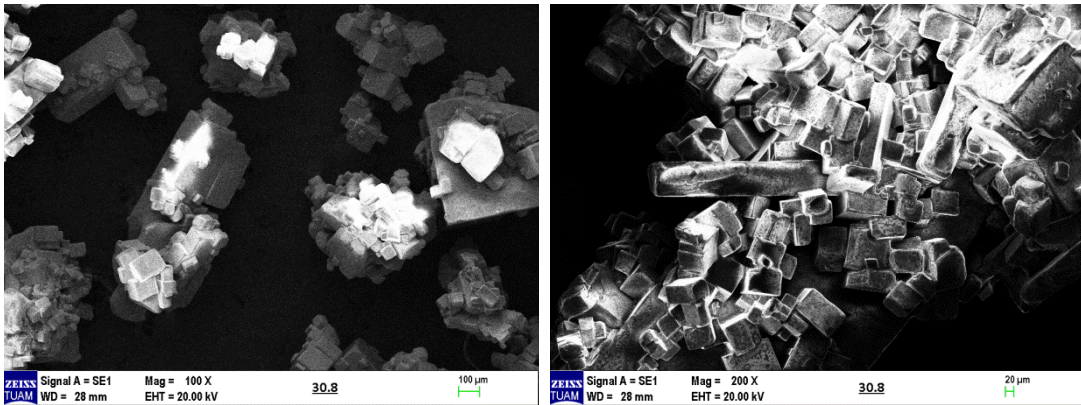
Laboratuvarda yapılan analizler ile 29,8 - 30,8 Bé aralığında çöken kristallerin %94’ünün NaCl olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’den görüldüğü üzere ve 29,8 - 30,8 Bé aralığında oluşan kristaller SEM’de incelendiğinde; kübik yapıdaki NaCl kristallerinin varlığı teyit edilmiştir.



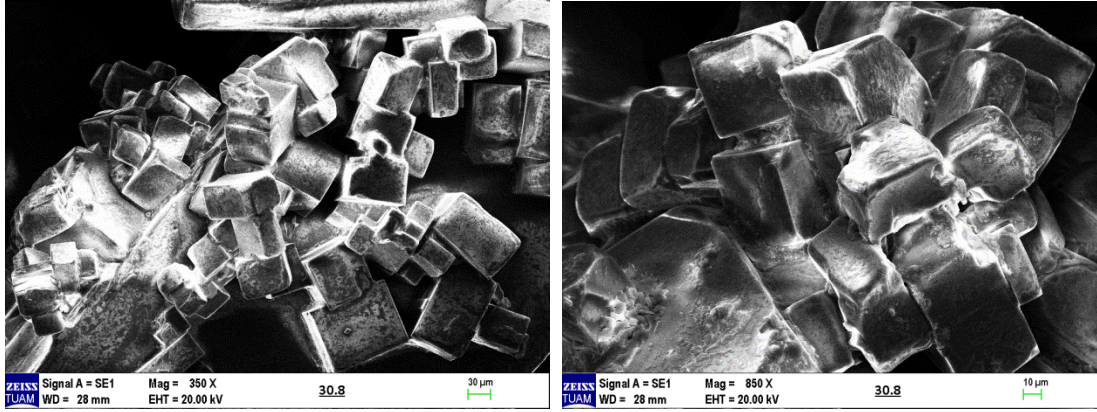
Resim 4.3 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.



Şekil 4.2 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüsü.



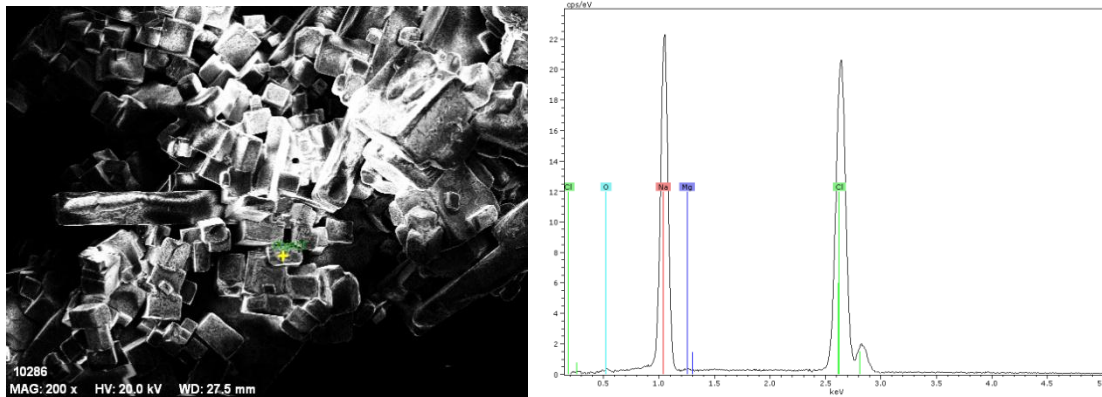
Şekil 4.3 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X ve 200X büyütmede SEM görüntüsü.



Şekil 4.4 29,8 - 30.8 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 350X ve 850X büyütmede SEM görüntüsü.

Kristallerin çoğunluğu kübik yapıda ve yaklaşık 30-60 mikron aralığındadır bunun yanısıra bazı kristalleri ise dikdörtgen prizma şeklinde görülmektedir. Bu kristallerde yine NaCl kristalleridir.

EDS analizinden bir görüntüde Şekil 4.5’de verilmektedir. Kristallerin Na ve Cl elementlerinden oluştuğu bu analizler ile de tespit edilmiştir.



Element	O	Na	Mg	Cl
%	10,80	38,92	1,95	48,33

Şekil 4.5 29,8 - 30.8 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 200X büyütmede EDS analiz görüntüsü.

4.4.3 30,8 – 32,0 Bé Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi

30,8 Bé 2.619,85 g solüsyon 32 Bé ye gelene kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonrasında 32 bomeye ulaşan solüsyonun ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18’de çalışmaya ait analizler verilmektedir.

Çizelge 4.15 32 Bomeye Yükseltilen Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
7,134	1,508	0,113	4,267	10,147	17,542	32,0	1,285	40,71

Çizelge 4.16 30,8 – 32,0 Bome Aralığında Çöken Tuz Analizi (Kuru Baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Nem (%)
36,573	0,369	0,135	1,314	2,843	58,75	15,05

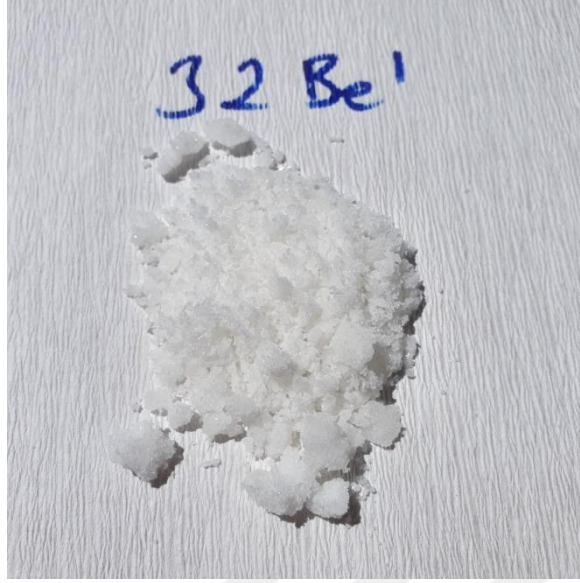
Çizelge 4.17 30,8 – 32,0 Bome Aralığında Çöken Tuzun Bileşik Yüzdeleri (%).

Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam
0,05	92,99	3,06	2,73	0,08	0,63	0,46	0,00	100

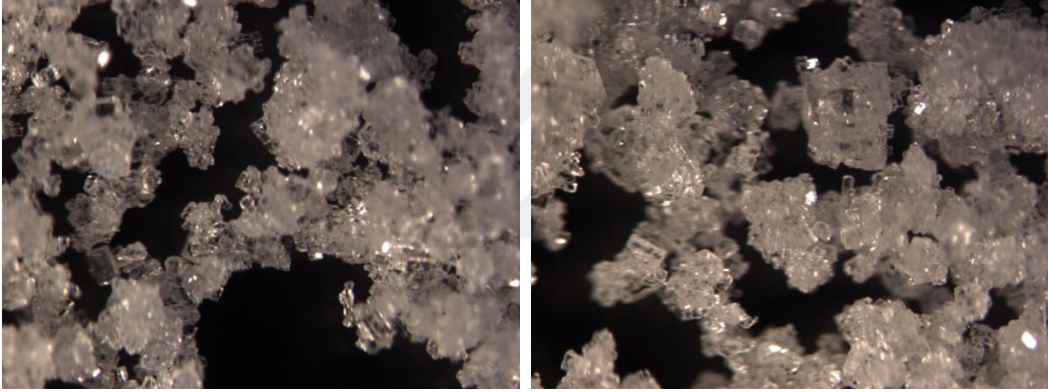
Çizelge 4.18 30,8 – 32,0 Bome Aralığında Kütle Balansı.

Kalan Katı+Sıvı Miktarı (g)	Buharlaştıran Su Miktarı (g)	Çöken Tuz Miktarı (g)	Solüsyon Miktarı (g)
2.346,19	273,66	143,60	2.202,59

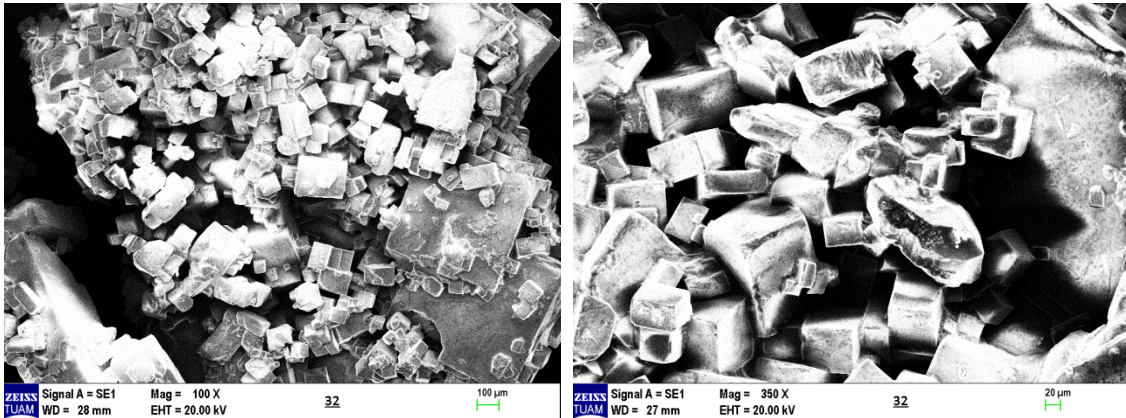
Laboratuvarda yapılan analizler ile 30,8 – 32,0 Bé aralığında çöken kristallerin %92,99’unun NaCl olduğu tespit edilmiştir. Resim 4.4 ve Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8’den görüldüğü 30,8 – 32 Bé aralığında oluşan kristaller SEM’de incelendiğinde; kübik yapıdaki NaCl kristallerinin varlığı teyit edilmiştir. Kristallerin çoğunluğu kübik yapıda ve yaklaşık 30-60 mikron aralığındadır.



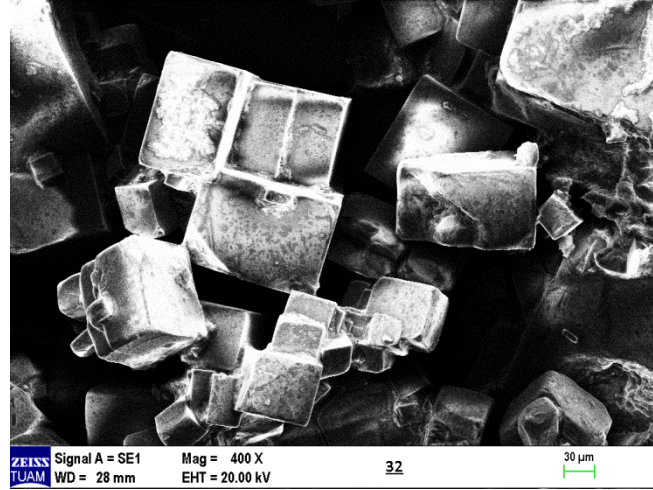
Resim 4.4 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.



Şekil 4.6 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüleri.

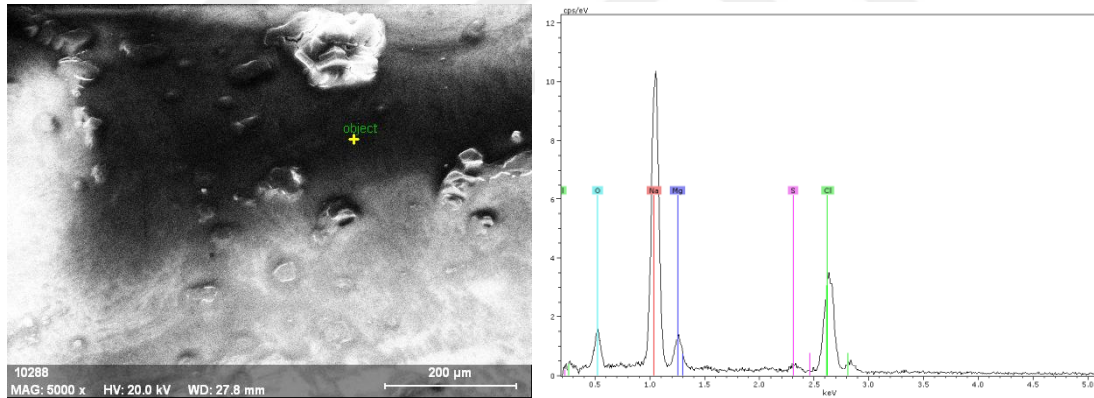


Şekil 4.7 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X ve 350X büyütmede SEM görüntüleri.



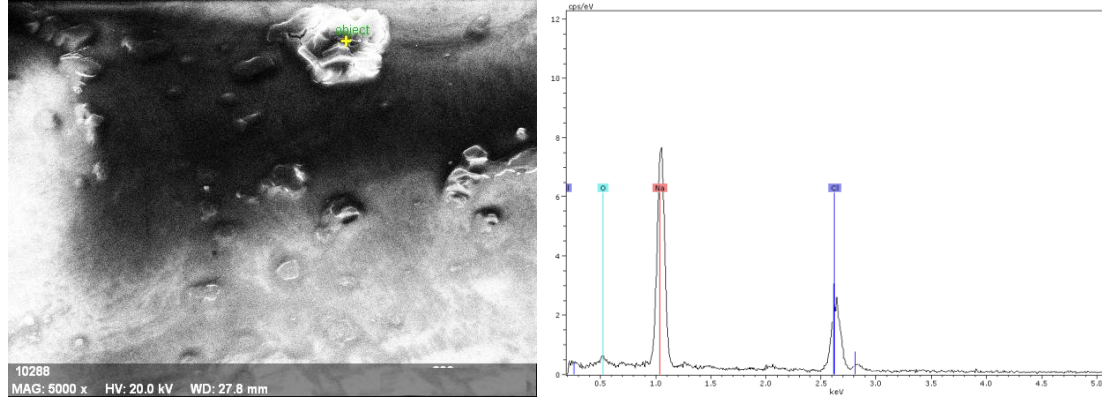
Şekil 4.8 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 400X büyütmede SEM görüntüsü.

EDS analizleri ise Şekil 4.9 ve 4.10’da verilmektedir. Kristallerin Na ve Cl elementlerinden oluştuğu aynı zamanda Mg elementinin de çökmeye başladığı tespit edilmiştir. Seçilen kristalin tanımlanma çalışılmasında magnezyumun NaCl kristalleri üzerinde birikme yapmaya başladığı görülmüştür.



Element	O	Na	Mg	S	Cl
%	46,24	28,42	7,20	4,37	13,77

Şekil 4.9 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 5000X büyütmede EDS analizi ve görüntüsü.



Element	O	Na	Cl
%	50,12	36,90	12,98

Şekil 4.10 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 5000X büyütmede EDS analizi ve görüntüsü.

4.4.4 32,0 -33,3 Bé Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi

32 Bé 2.096,47 g solüsyon 33,3 Bé ye gelene kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonrasında 33,3 bomeye ulaşan solüsyonun ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22’de çalışmaya ait analizler verilmektedir.

Çizelge 4.19 33,3 Bomeye Yükseltlen Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
6,169	1,786	0,129	5,037	11,222	17,752	33,3	1,300	42,09

Çizelge 4.20 32,0 – 33,3 Bome Aralığında Çöken Tuz Analizi (Kuru Baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Nem (%)
35,504	0,418	0,193	1,831	4,611	57,45	14,84

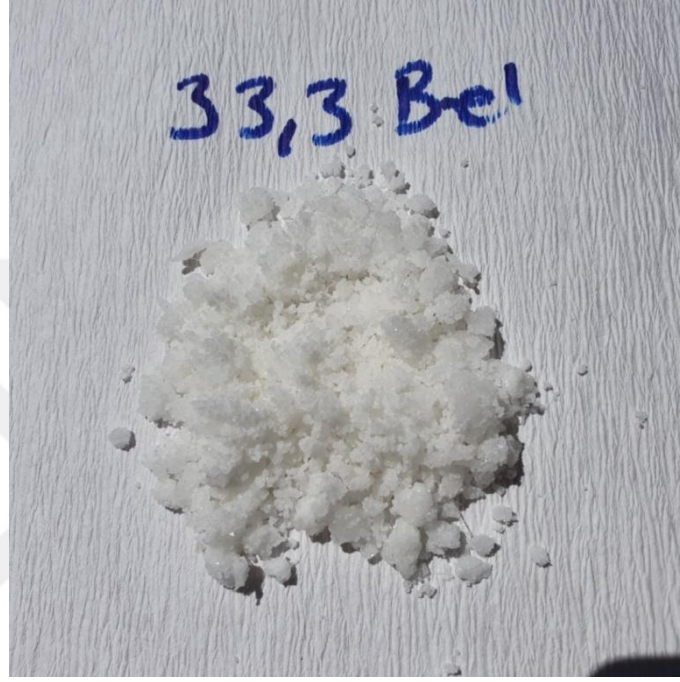
Çizelge 4.21 32,0 – 33,3 Bome Aralığında Çöken Tuzun Bileşik Yüzdeleri (%).

Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam
0,07	90,23	5,08	3,16	0,09	0,72	0,66	0,00	100

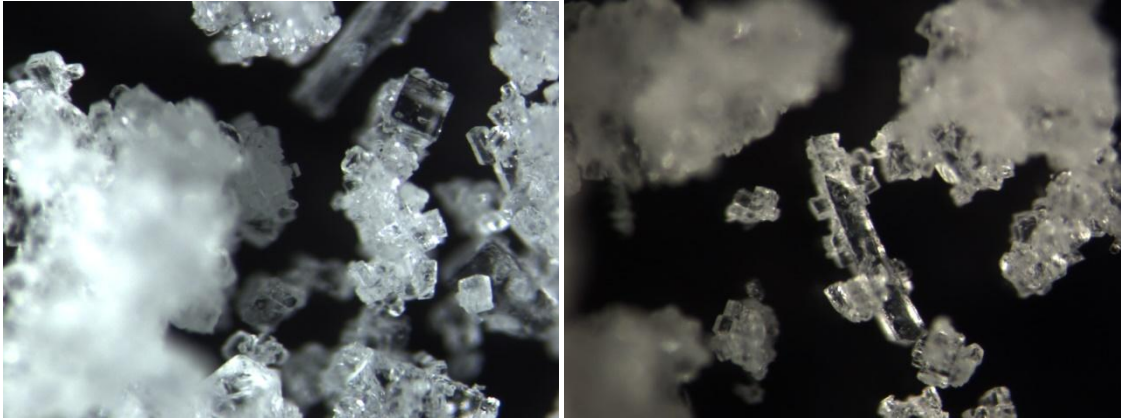
Çizelge 4.22 32,0 – 33,3 Bome Aralığında Kütle Balansı.

Kalan Katı+Sıvı Miktarı (g)	Buharlaştıran Su Miktarı (g)	Çöken Tuz Miktarı (g)	Solüsyon Miktarı (g)
1883,24	213,23	76,84	1.806,40

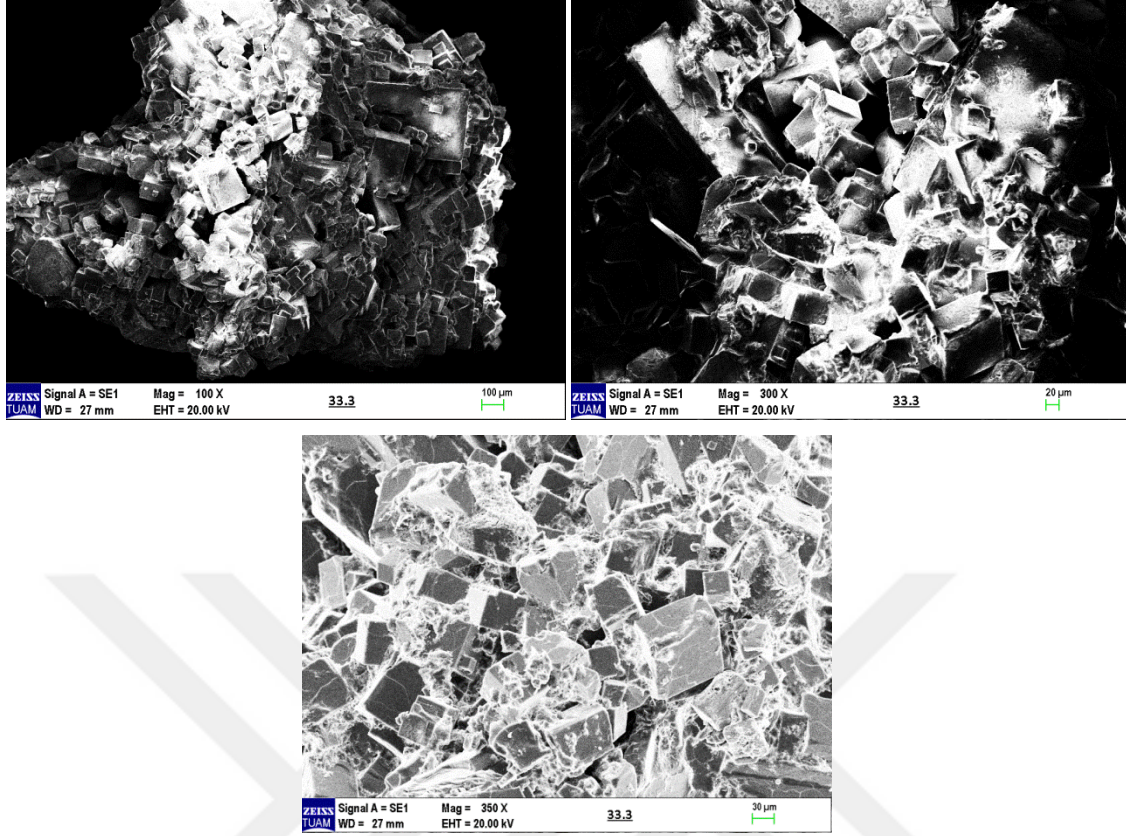
32,0 – 33,3 Bé aralığında çöken kristallerin %90,23'ünün NaCl olduğu tespit edilmiştir. Resim 4.5 ve Şekil 4.11 ve 4.12'den görüldüğü üzere 32,0 – 33,3 Bé aralığında oluşan kristaller SEM'de incelendiğinde; kübik yapıdaki NaCl kristallerinin yüzeylerinin farklı bir tuz ile kaplanmaya başladığı tespit edilmiştir. Tuzdaki form değişikliği yeni bir tuzun çökmeye başladığını göstermektedir.



Resim 4.5 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.

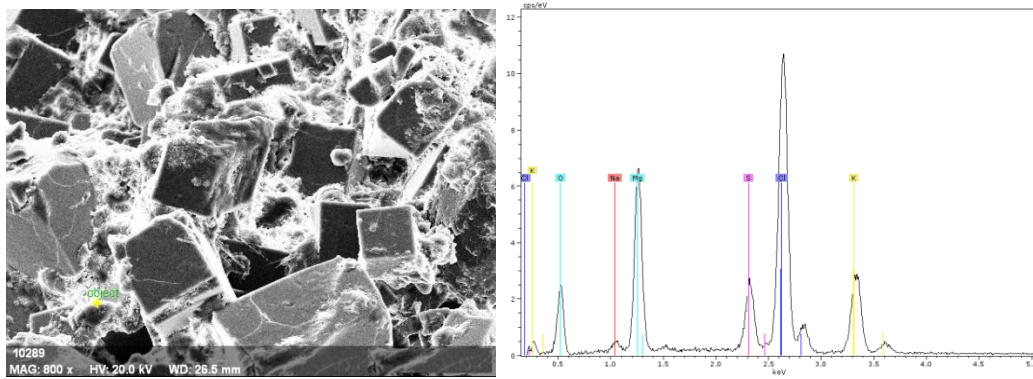


Şekil 4.11 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.12 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X, 300X ve 350X büyütmede SEM görüntüsü.

EDS analizi ise Şekil 4.13’de verilmektedir. Kristallerin Na ve Cl elementlerinden oluştuğu aynı zamanda Mg elementinin de çökmeye başladığı tespit edilmiştir. Çöken yeni yapı $MgSO_4$ ’a işaret etmektedir. Nitekim kimyasal analizlerde bu durumu teyit etmektedir.



Element	O	Na	Mg	S	Cl	K
%	40,13	0,83	12,74	5,03	29,17	12,10

Şekil 4.13 32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS analizi ve görüntüsü.

4.4.5 33,3 – 34,3 Bé Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi

33,3 Bé 1.664,56 g solüsyon 34,3 Bé ye gelene kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonrasında 34,3 bomeye ulaşan solüsyonun ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.23, 4.24, 4.25 ve Çizelge 4.26’da çalışmaya ait analizler verilmektedir.

Çizelge 4.23 34,3 Bomeye Yükseltilen Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
5,565	2,009	0,131	5,549	12,195	17,82	34,3	1,312	43,27

Çizelge 4.24 33,3 – 34,3 Bome Aralığında Çöken Tuz Analizi (Kuru Baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Nem (%)
28,69	0,746	0,302	4,88	21,9	43,55	24,86

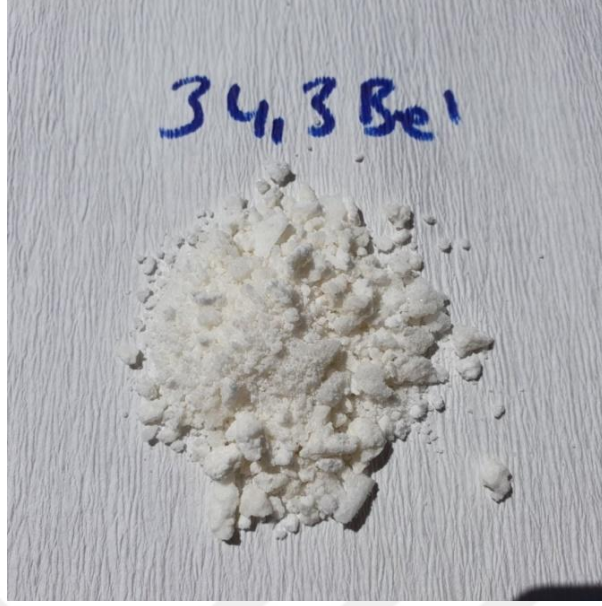
Çizelge 4.25 33,3 – 34,3 Bome Aralığında Çöken Tuzun Bileşik Yüzdeleri (%).

Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam
0,74	72,65	24,16	0,00	0,00	1,43	1,03	0,00	100

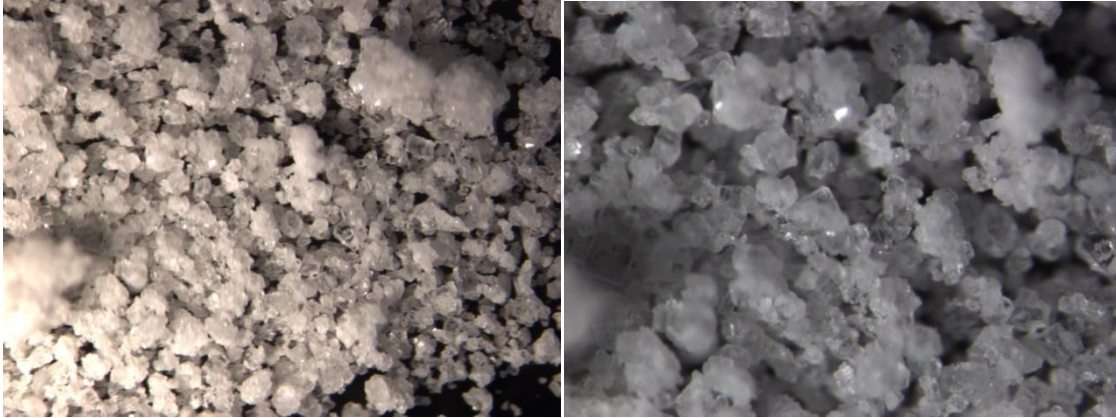
Çizelge 4.26 33,3 – 34,3 Bome Aralığında Kütle Balansı.

Kalan Katı + Sıvı Miktarı (g)	Buharlaştıran Su Miktarı (g)	Çöken Tuz Miktarı (g)	Solüsyon Miktarı (g)
1.519,3	145,26	104,82	1.414,48

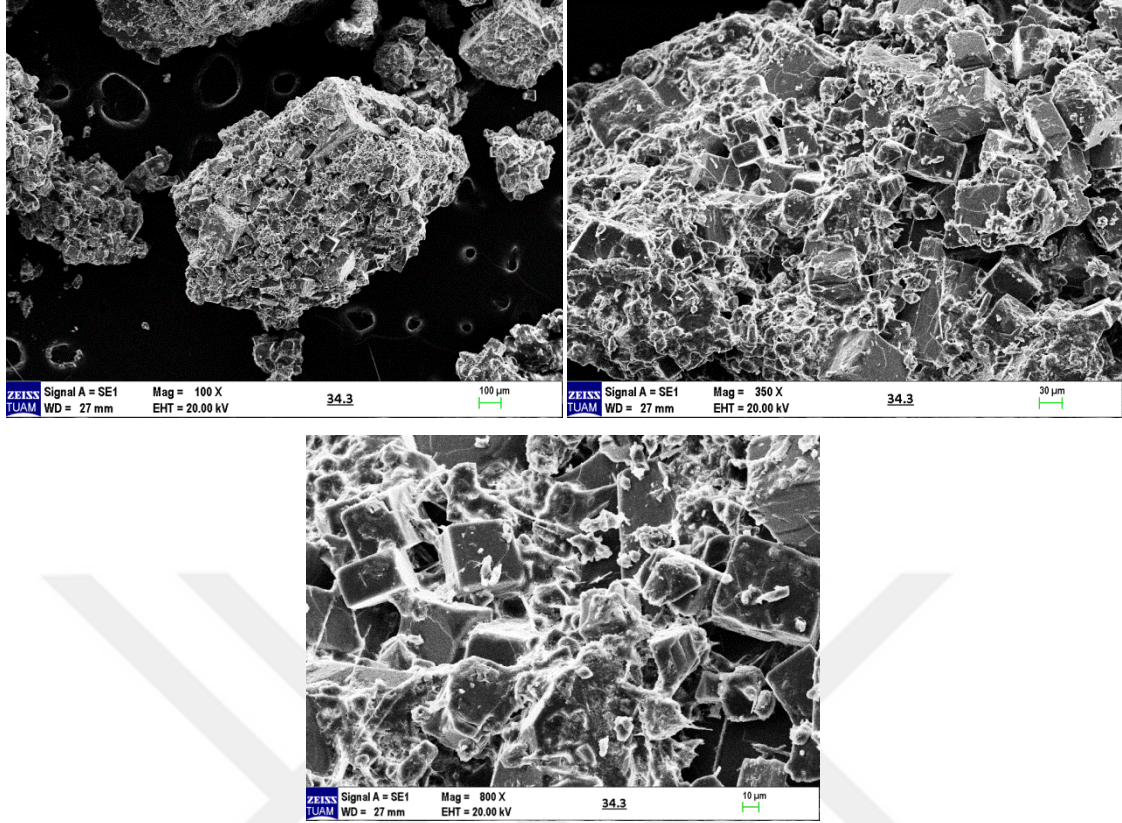
33,3 - 34,3 Bé aralığında çöken kristallerin %72,65’inin NaCl, %24,16’sının MgSO₄ olduğu tespit edilmiştir. Resim 4.6’da verilen ve Şekil 4.14 ve 4.15’de görüldüğü üzere 33,3 - 34,3 Bé aralığında oluşan kristaller SEM’de incelendiğinde; kübik yapıdaki NaCl kristallerinin yüzeylerinin MgSO₄ ile kaplanmaya başladığı tespit edilmiştir.



Resim 4.6 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.

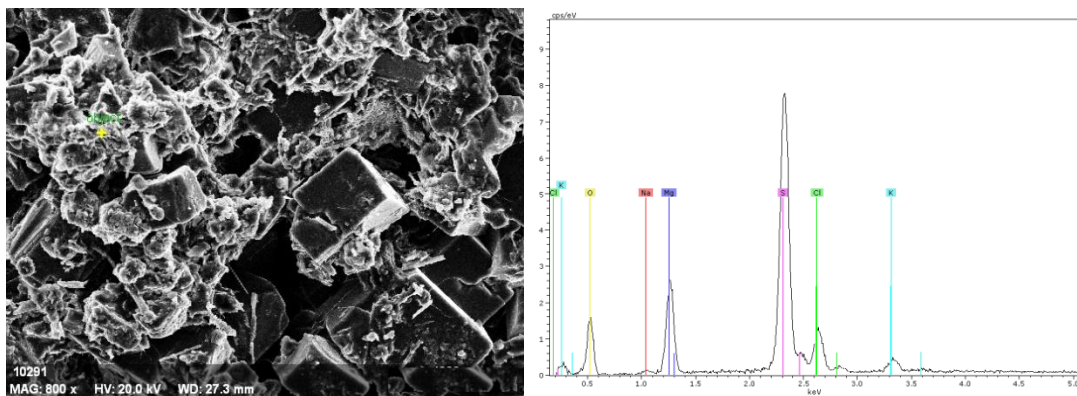


Şekil 4.14 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.15 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X, 350X ve 800X büyütmede SEM görüntüleri.

EDS analizi ise Şekil 4.16'da verilmektedir. Kristallerin Na ve Cl elementlerinden oluştuğu, ancak miktarının azaldığı aynı zamanda Mg elementinin de çökmeye devam ettiği tespit edilmiştir. Bu durum ile birlikte yeni bir tuzun da çökmeye başladığı tespit edilmiştir. Bu yeni tuz analiz ile K elementine ait olduğu görülmüştür.



Element	O	Mg	S	Cl	K
%	44,82	15,21	29,58	7,31	3,08

Şekil 4.16 33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS analizi ve görüntüsü.

4.4.6 34,3 – 35,2 Bé Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi

34,3 Bé 1.312,94 g solüsyon 35,2 Bé ye gelene kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonrasında 35,2 bomeye ulaşan solüsyonun ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30’da çalışmaya ait analizler verilmektedir.

Çizelge 4.27 35,2 Bomeye Yükseltilen Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
4,181	2,427	0,163	6,49	12,764	18,445	35,2	1,323	44,47

Çizelge 4.28 34,3 – 35,2 Bome Aralığında Çöken Tuz Analizi (Kuru Baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Nem (%)
25,939	1,154	0,378	6,185	25,12	41,24	28,28

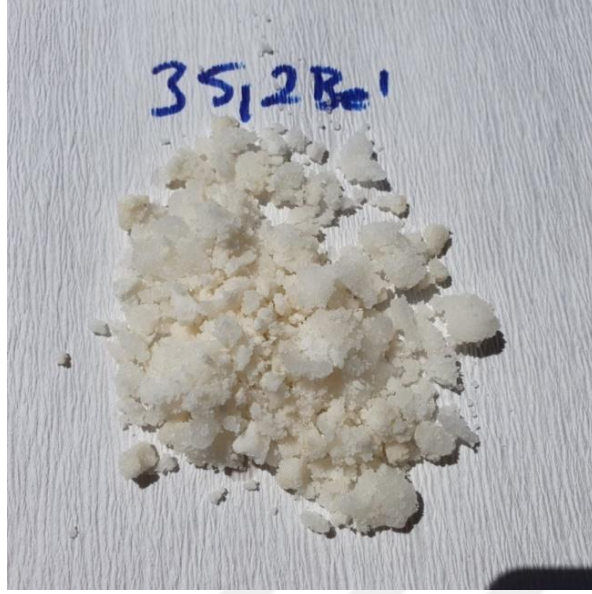
Çizelge 4.29 34,3 – 35,2 Bome Aralığında Çöken Tuzun Bileşik Yüzdeleri (%).

Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam
0,04	65,92	30,30	0,24	0,00	2,20	1,28	0,00	100

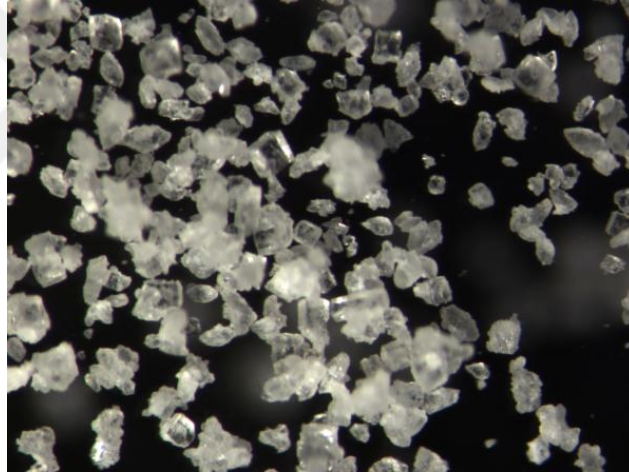
Çizelge 4.30 34,3 – 35,2 Bome Aralığında Kütle Balansı.

Kalan Katı + Sıvı Miktarı (g)	Buharlaştıran Su Miktarı (g)	Çöken Tuz Miktarı (g)	Solüsyon Miktarı (g)
1.105,57	207,37	141,75	963,82

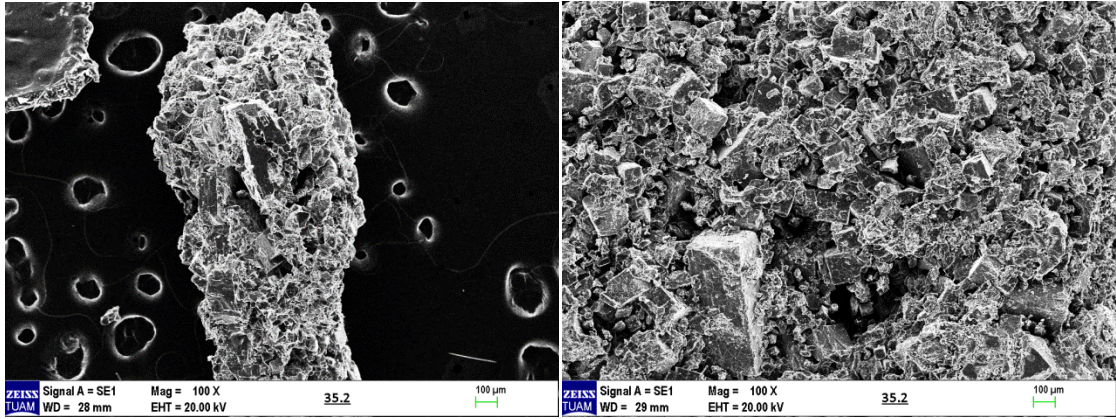
34,3 – 35,2 Bé aralığında çöken kristallerin %65,92’sinin NaCl, %30,30’unun MgSO₄, %2,20’si ise KCl olduğu tespit edilmiştir. Resim 4.7 ve Şekil 4.17, 4.18, 4.19’dan görüldüğü üzere 34,3 – 35,2 Bé aralığında oluşan kristaller SEM’de incelendiğinde; NaCl’ün nispeten azaldığı, kristallerinin yüzeylerinin MgSO₄ ile kaplanmaya başladığı ve şeklinin altıgen formunda olduğu tespit edilmiştir.



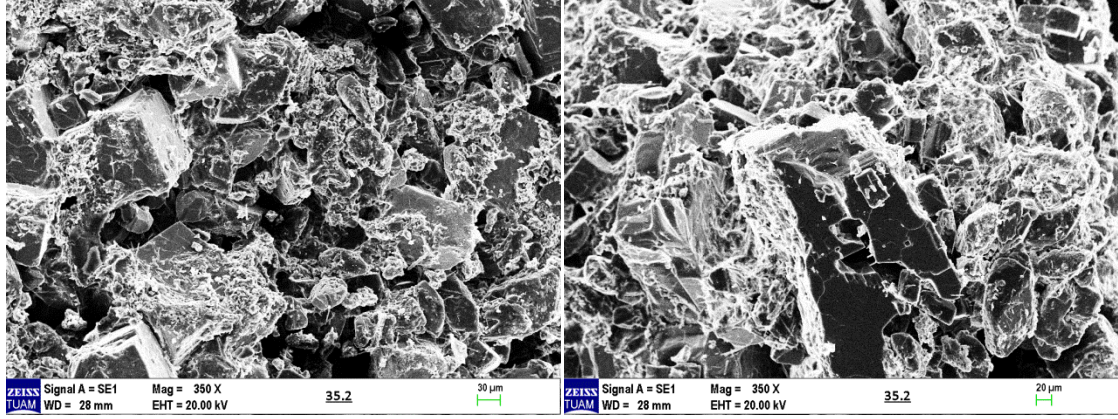
Resim 4.7 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.



Şekil 4.17 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüsü.

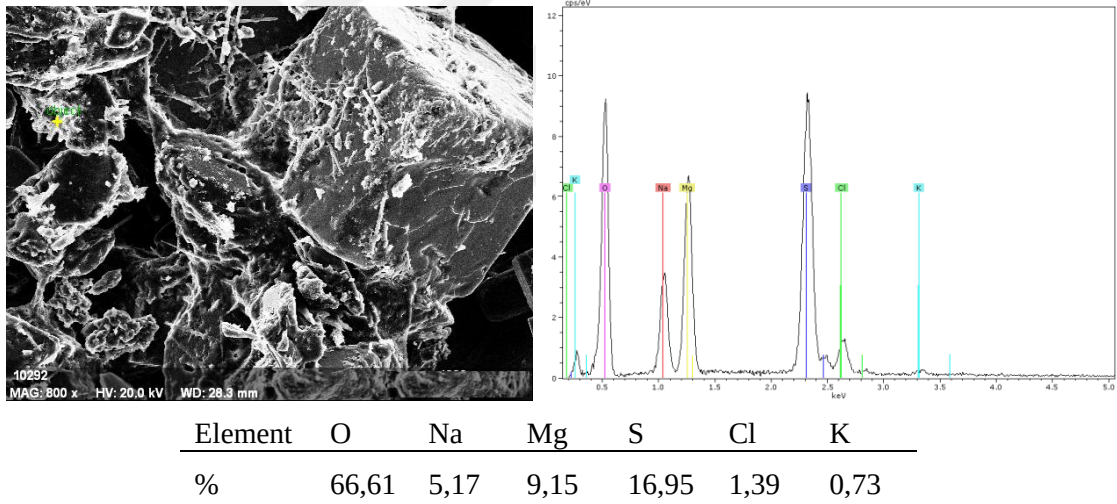


Şekil 4.18 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X büyütmede SEM görüntüsü.



Şekil 4.19 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 350X büyütmede SEM görüntüleri.

EDS analizi ise Şekil 4.20’de verilmektedir. Kristallerin Na ve Cl elementlerinden oluştuğu, ancak miktarının azaldığı aynı zamanda Mg elementinin de çökmeye devam ettiği ve KCl’ünde artarak çökmeye devam ettiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.20 34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS görüntüsü ve analizi.

4.4.7 35,2 – 36,0 Bé Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi

35,2 Bé 874,08 g solüsyon 36 Bé ye gelene kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonrasında 36 bomeye ulaşan solüsyonun ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.31, 4.32, 4.33 ve 4.34’de çalışmaya ait analizler verilmektedir.

Çizelge 4.31 36 Bomeye Yükseltlen Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
3,52	3,017	0,102	6,903	12,15	19,54	36,0	1,333	45,23

Çizelge 4.32 35,2 – 36,0 Bome Aralığında Çöken Tuz Analizi (Kuru Baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Nem (%)
22,051	1,369	0,341	7,887	36,2	32,15	30,29

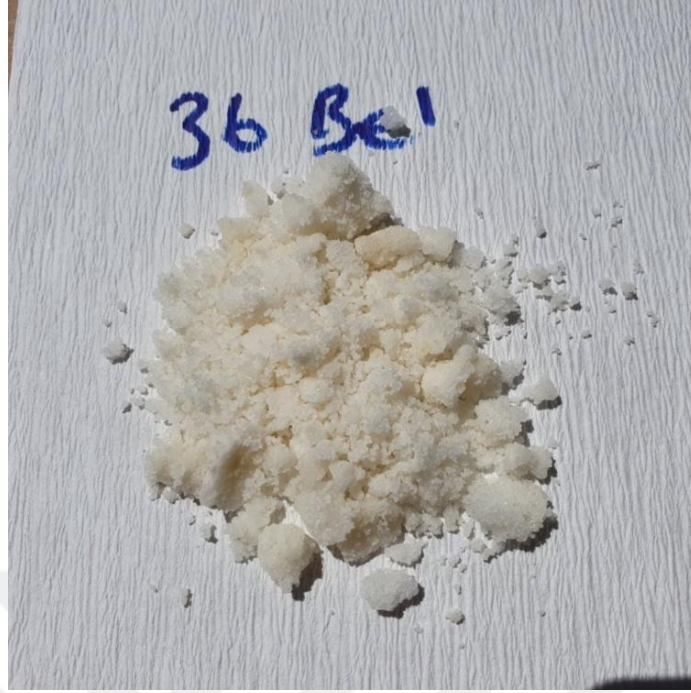
Çizelge 4.33 35,2 – 36,0 Bome Aralığında Çöken Tuzun Bileşik Yüzdeleri (%).

Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam
0,19	56,97	39,06	0,00	0,00	2,62	1,16	0,00	100

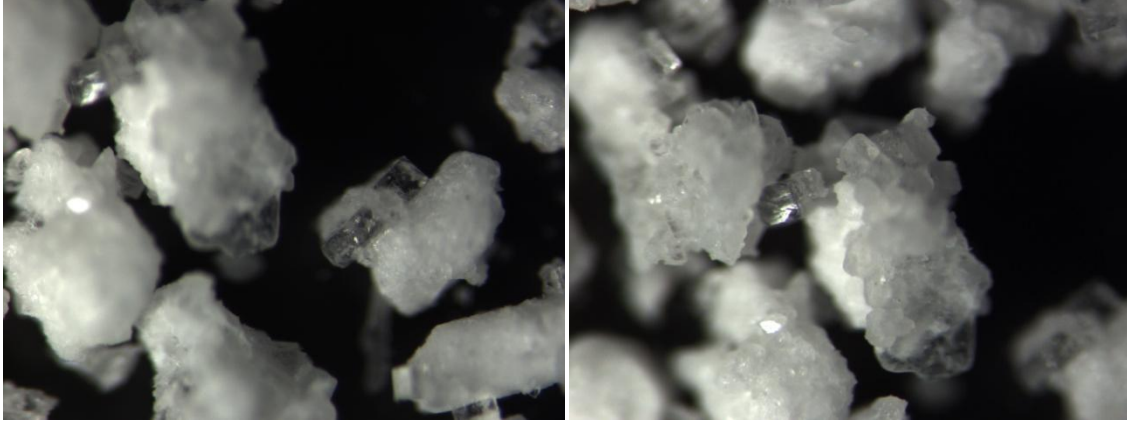
Çizelge 4.34 35,2 – 36,0 Bome Aralığında Kütle Balansı.

Kalan Katı + Sıvı Miktarı (g)	Buharlaştıran Su Miktarı (g)	Çöken Tuz Miktarı (g)	Solüsyon Miktarı (g)
795,89	78,19	63,21	732,68

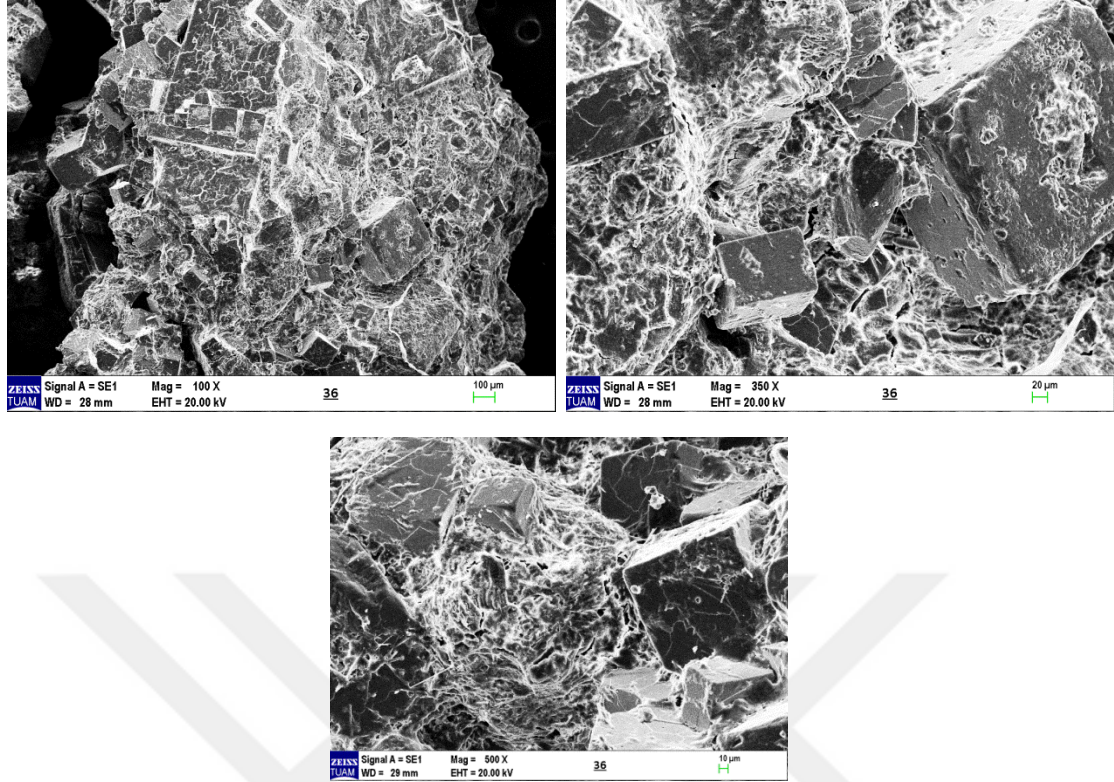
35,2 – 36,0 Bé aralığında çöken kristallerin %56,97’sinin NaCl, %39,06’sının MgSO₄, %2,62’sinin ise KCl olduğu tespit edilmiştir. Resim 4.8 ile Şekil 4.21 ve 4.22’den görüldüğü üzere 35,2 – 36,0 Bé aralığında oluşan kristaller SEM’de incelendiğinde; NaCl kristallerinin azalmasının devam ettiği bu azalışın yerini MgSO₄ ve KCl’e bıraktığı tespit edilmiştir.



Resim 4.8 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.

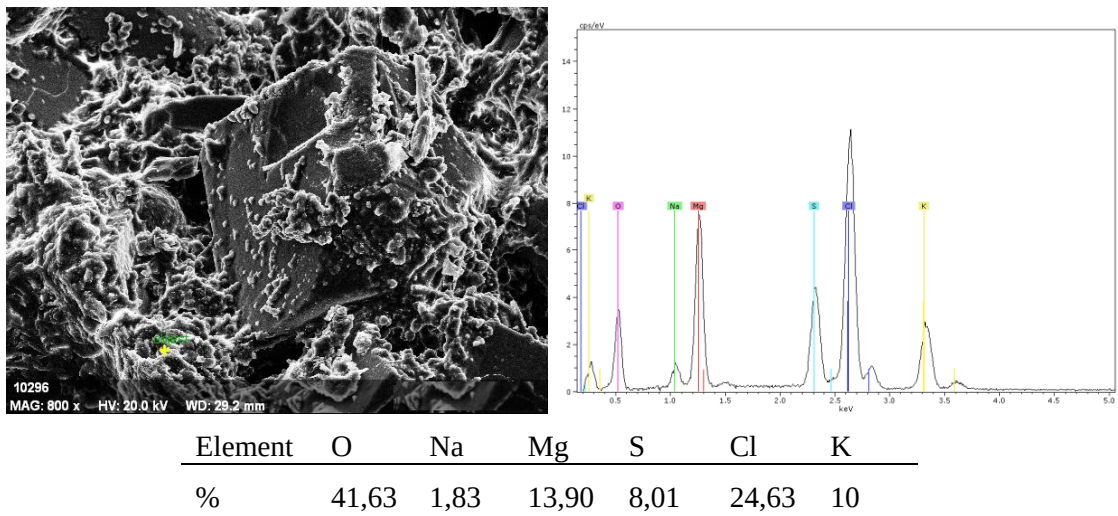


Şekil 4.21 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.22 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X, 350X ve 500X büyütmede SEM görüntüleri.

EDS analizi ise Şekil 4.23’de verilmektedir. Kristallerin Na ve Cl elementlerinden oluştuğu, ancak miktarının azaldığı aynı zamanda $MgSO_4$ ve KCl’ünde artarak çökmeye devam ettiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.23 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS görüntüsü ve analizi.

4.4.8 36,0 – 37,0 Bé Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi

36 Bé 874,08 g solüsyon 37 Bé ye gelene kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonrasında 37 bomeye ulaşan solüsyonun ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.35, 4.36, 4.37 ve 4.38’de çalışmaya ait analizler verilmektedir.

Çizelge 4.35 37 Bomeye Yükseltelen Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
2,11	3,66	0,095	7,75	10,925	21,34	37,0	1,345	45,88

Çizelge 4.36 36,0 – 37,0 Bome Aralığında Çöken Tuz Analizi (Kuru Baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Nem (%)
20,202	1,518	0,264	8,894	38,75	30,35	31,52

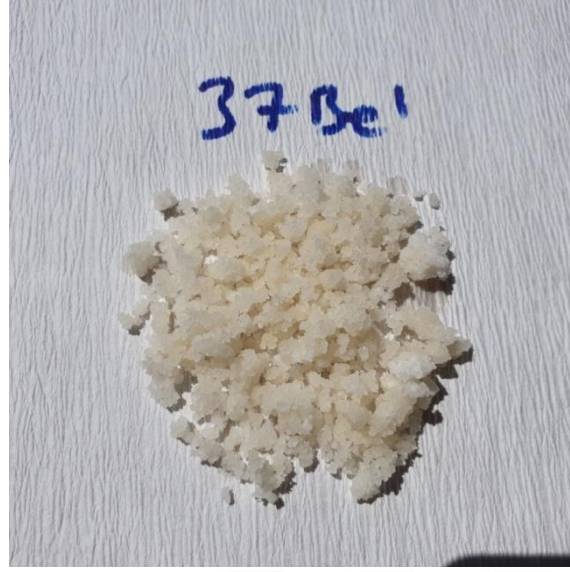
Çizelge 4.37 36,0 – 37,0 Bome Aralığında Çöken Tuzun Bileşik Yüzdeleri (%).

Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam
0,39	51,78	44,03	0,00	0,00	2,90	0,90	0,00	100

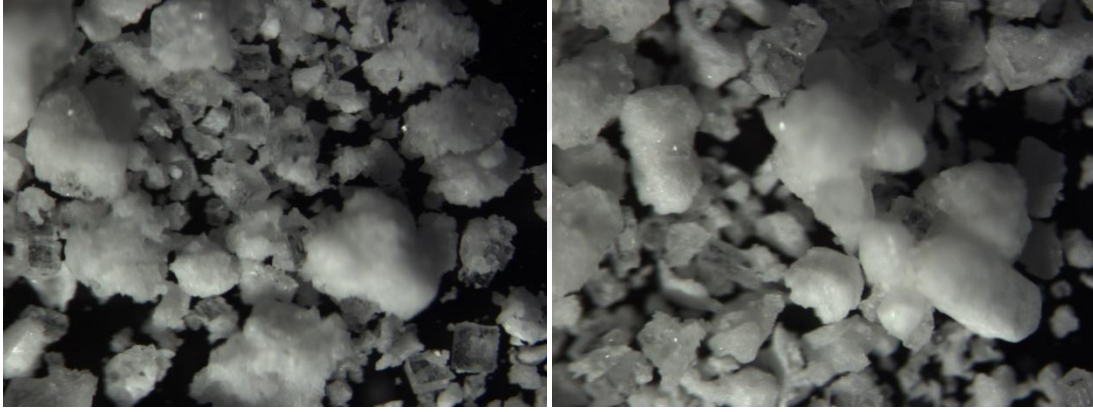
Çizelge 4.38 36,0 – 37,0 Bome Aralığında Kütle Balansı.

Kalan Katı + Sıvı Miktarı (g)	Buharlaştıran Su Miktarı (g)	Çöken Tuz Miktarı (g)	Solüsyon Miktarı (g)
606,84	73,16	77,32	529,52

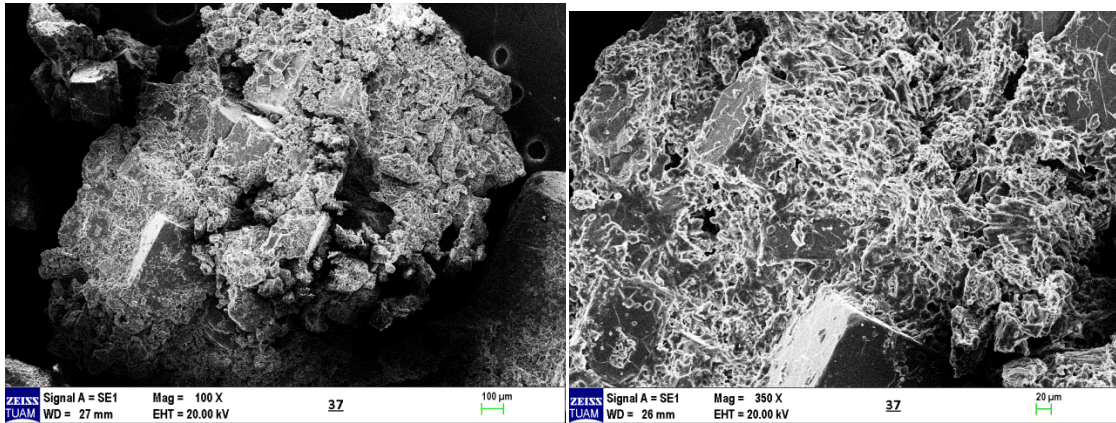
36,0 – 37,0 Bé aralığında çöken kristallerin %51,78’inin NaCl, %44,03’ünün MgSO₄, %2,90’ının ise KCl olduğu tespit edilmiştir. Resim 4.9 ve Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26’dan görüldüğü üzere 36,0 – 37,0 Bé aralığında oluşan kristaller SEM’de incelendiğinde; NaCl kristallerinin başlangıca göre neredeyse yarı yarıya azaldığı, bu azalışın yerini MgSO₄ ve KCl’e bıraktığı tespit edilmiştir.



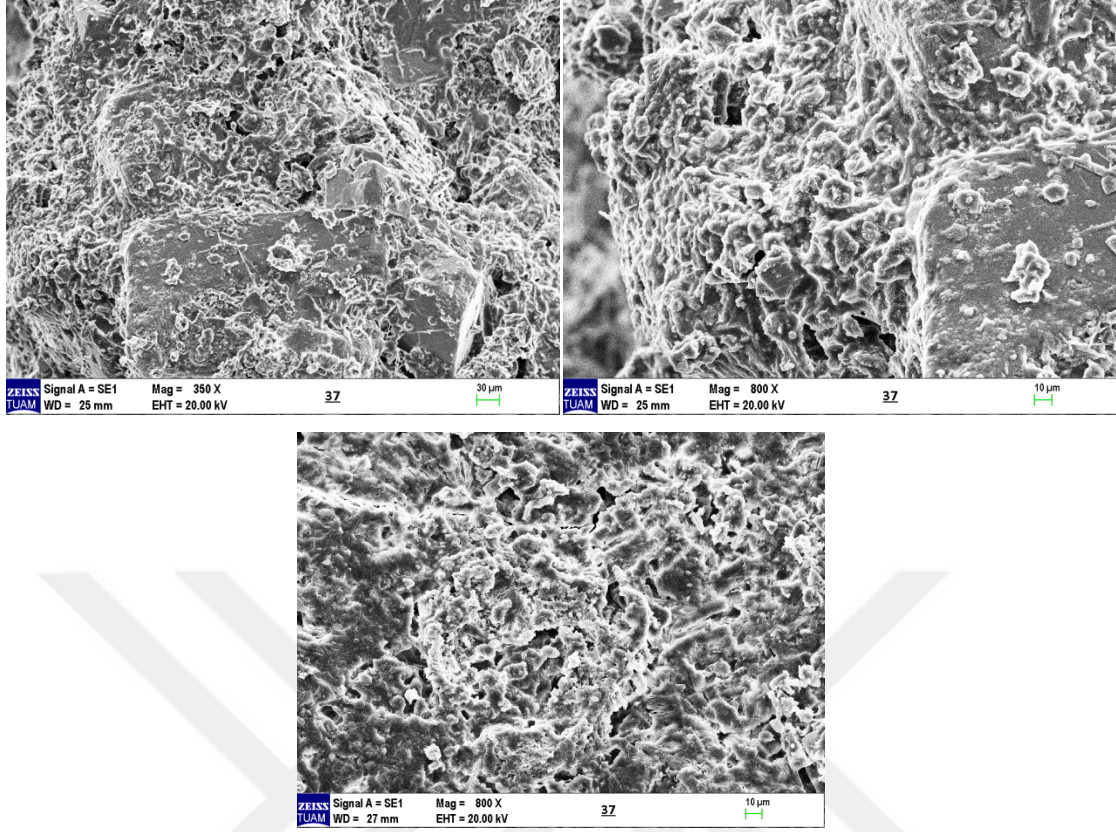
Resim 4.9 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.



Şekil 4.24 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüleri.

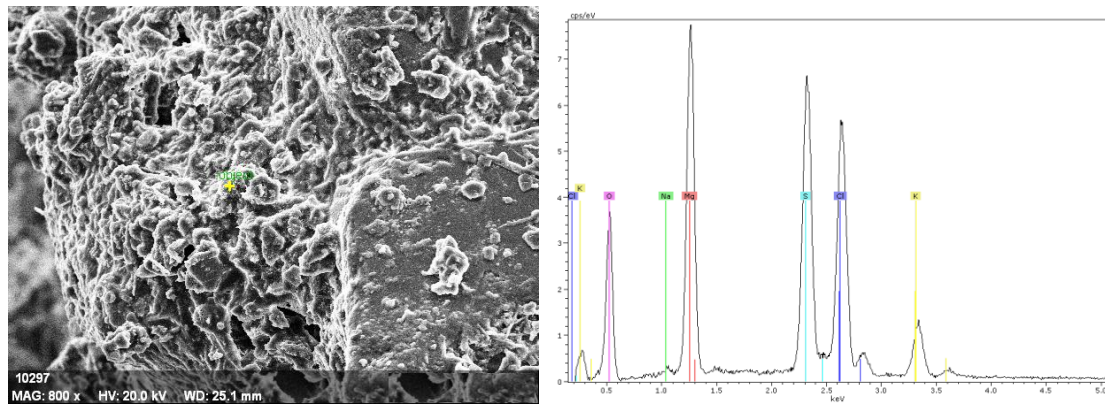


Şekil 4.25 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X ve 350X büyütmede SEM görüntüleri.



Şekil 4.26 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 350X ve 800X büyütmede SEM görüntüleri.

EDS analizi ise Şekil 4.27’de verilmektedir. Kristallerin Na ve Cl elementlerinden oluştuğu, ancak miktarının azaldığı aynı zamanda $MgSO_4$ ve KCl’ünde artarak çökmeye devam ettiği tespit edilmiştir.



Element	O	Na	Mg	S	Cl	K
%	53,71	0,21	15,48	12,11	14,31	4,18

Şekil 4.27 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS görüntüsü ve analizi.

4.4.9 37,0 – 38,7 Bé Aralığında Çöken Tuzların Tayini ve SEM Analizi

37,0 Bé 514,35 g solüsyon 38,7 Bé ye gelene kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonrasında 38,7 bomeye ulaşan solüsyonun ve çöken tuzun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.39, 4.40, 4.41 ve 4.42’de çalışmaya ait analizler verilmektedir.

Çizelge 4.39 37 Bomeye Yükseltlen Solüsyon Analizi (g/100 ml).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Bome	Dansite (g/cm ³)	Bakiye (g/100ml)
0,165	0,31	0,022	12,252	7,40	30,881	38,7	1,366	51,03

Çizelge 4.40 37,0 – 38,7 Bome Aralığında Çöken Tuz Analizi (Kuru Baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Nem (%)
6,730	8,799	0,033	10,016	28,322	26,136	15,68

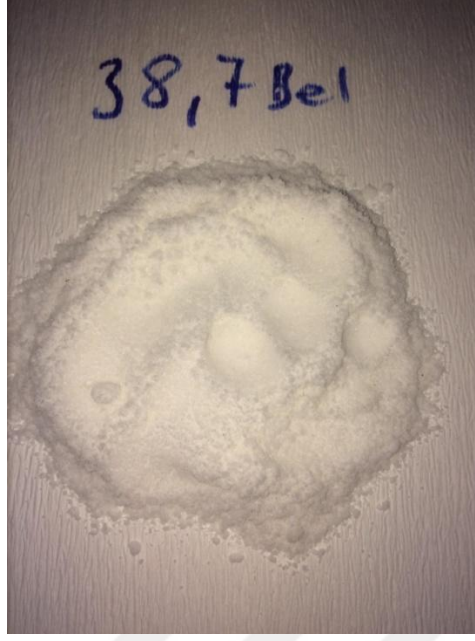
Çizelge 4.41 37,0 – 38,7 Bome Aralığında Çöken Tuzun Bileşik Yüzdeleri (%).

Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam
0,23	15,90	35,20	11,39	0,00	16,81	0,11	0,00	79,63

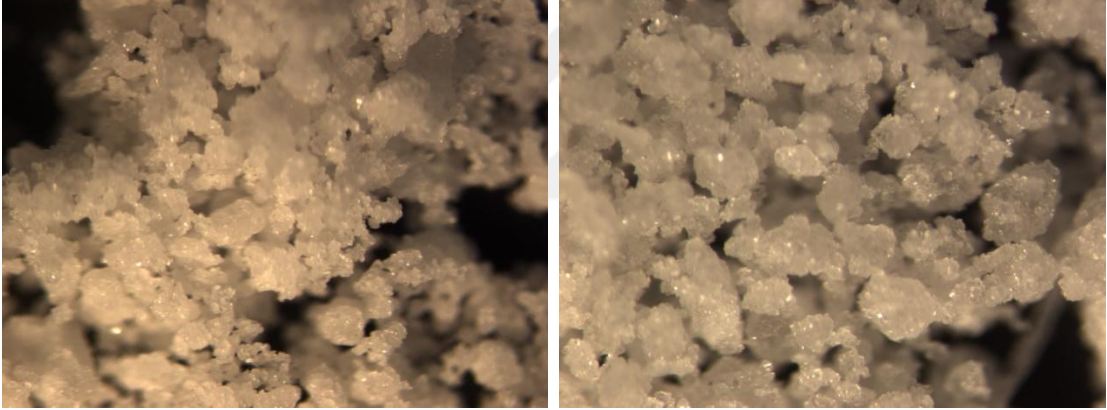
Çizelge 4.42 37,0 – 38,7 Bome Aralığında Kütle Balansı.

Kalan Katı + Sıvı Miktarı (g)	Buharlaştıran Su Miktarı (g)	Çöken Tuz Miktarı (g)	Solüsyon Miktarı (g)
243,70	270,65	119,59	124,11

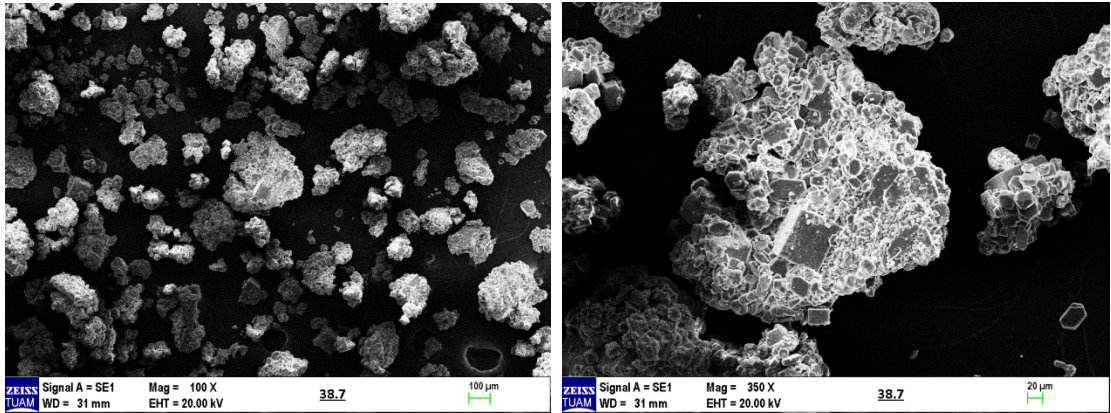
37,0 – 38,7 Bé aralığında çöken kristallerin %15,90’ı NaCl, %35,20’sinin MgSO₄, %16,81’inin ise KCl olduğu tespit edilmiştir. Resim 4.10 ve Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30’dan görüldüğü üzere, 37,0 – 38,7 Bé aralığında oluşan kristaller SEM’de incelendiğinde; NaCl kristallerinin çok azaldığı aynı şekilde ortamdaki Mg iyonlarının da azaldığı, ve bu azalışların yerini KCl’e bıraktığı tespit edilmiştir.



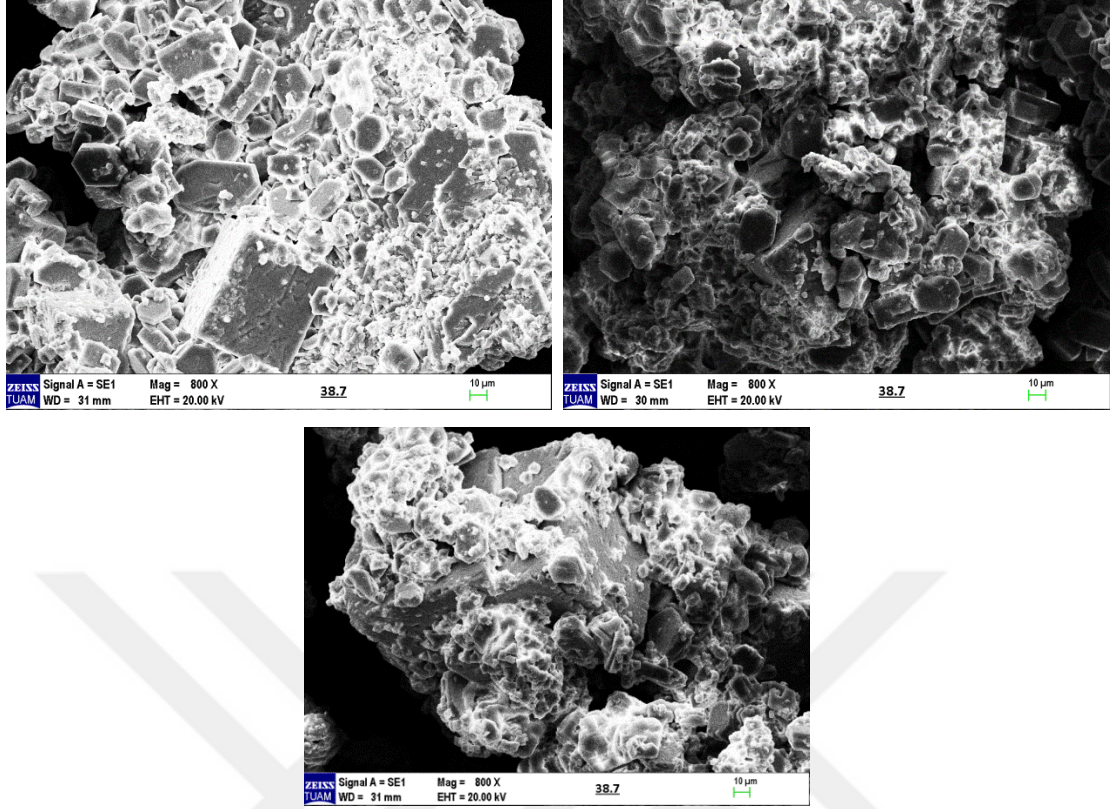
Resim 4.10 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristali görseli.



Şekil 4.28 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristalinin stereo mikroskop görüntüleri.

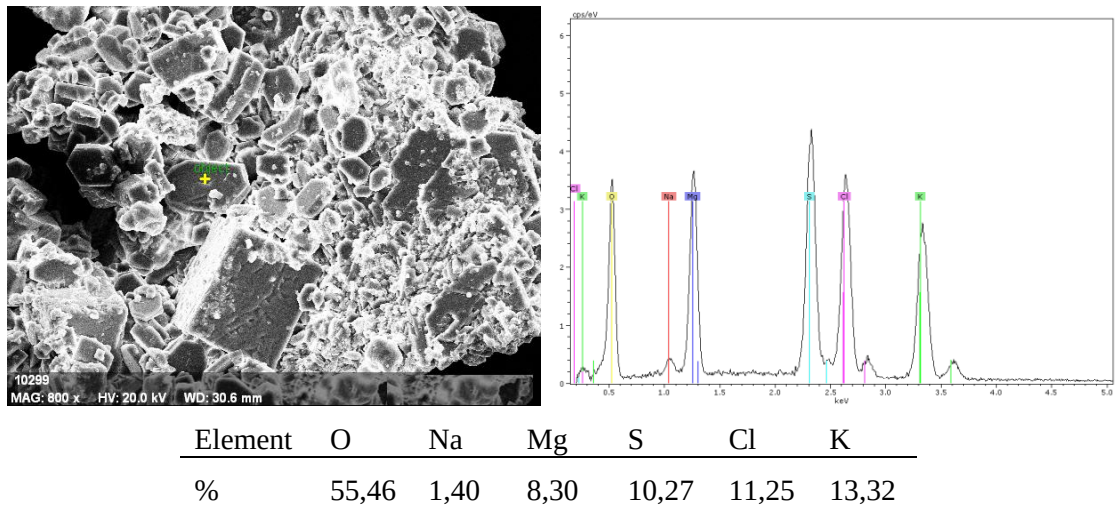


Şekil 4.29 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 100X ve 350X büyütmede SEM görüntüleri.



Şekil 4.30 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede SEM görüntüleri.

EDS analizi ise Şekil 4.31’de verilmektedir. NaCl kristallerinin yerini KCl’e bıraktığı görülmektedir. NaCl’nin miktarının oldukça azaldığı aynı zamanda $MgSO_4$ ’ında azalmaya başladığı ve KCl’ünde artarak çökmeye devam ettiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.31 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz kristalinin 800X büyütmede EDS görüntüsü ve analizi.

Çizelge 4.43’de 29,8 – 38,7 Bome aralığında kademeli buharlaştırma ile çöken tuzların yüzde oranları karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Elde edilen; kimyasal analiz verileri, SEM ve EDS bulguları incelendiğinde birbirini tamamlar nitelikte olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.32’de ise 29,8 – 38,7 Bome aralığında çöken tuzlar akım şeması halinde verilmiştir.



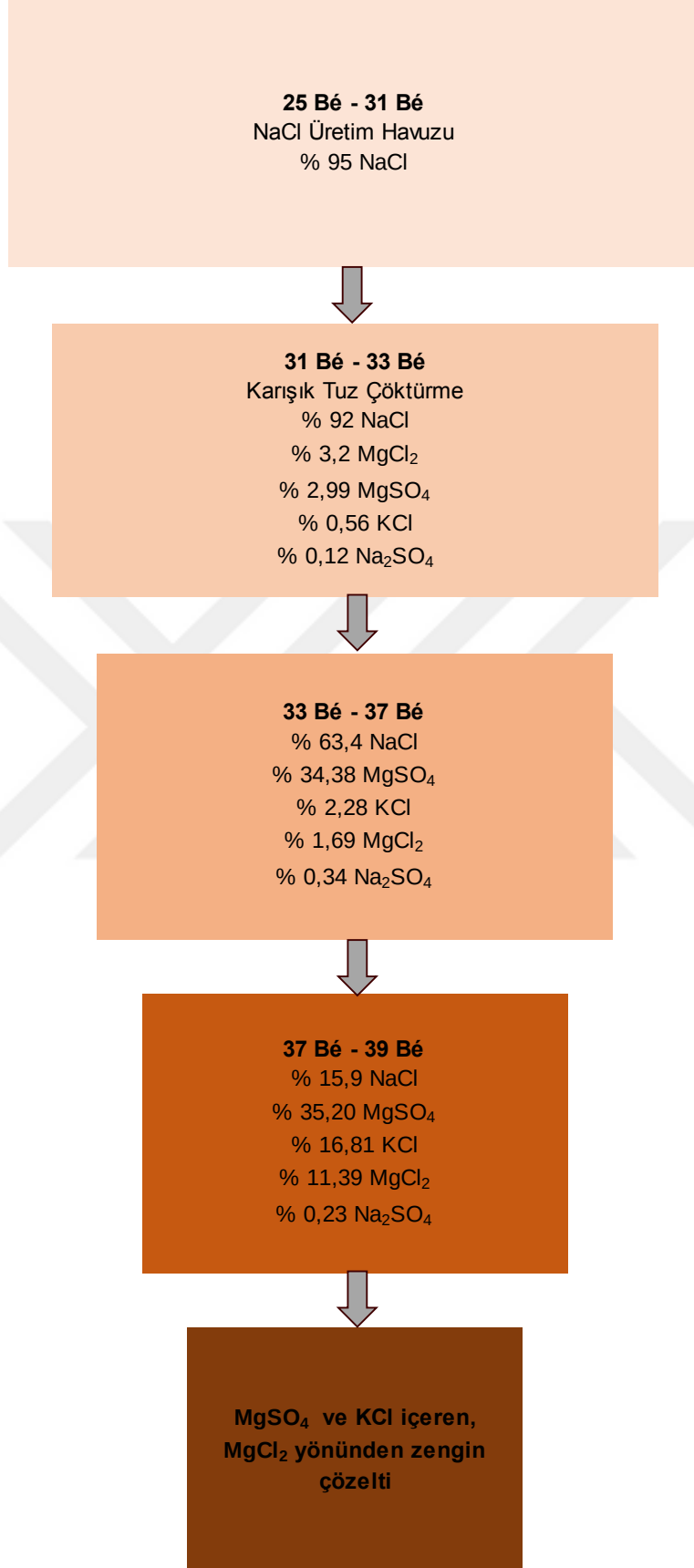
Çizelge 4.43 29,8 – 38,7 Bome aralığında kademeli buharlaştırma ile çöken tuzların yüzde oranları.

Bome (Bé)	29,8	30,8	32,0	33,3	34,3	35,2	36,0	36,5	37,0	38,7
Dansite (g/ml)	1,260	1,271	1,285	1,300	1,312	1,323	1,333	1,345	1,357	1,366
NaCl	94,39	94,18	92,99	90,23	72,65	65,92	56,97	42,39	31,230	15,900
Na₂SO₄	0,1	0,26	0,05	0,07	0,74	0,04	0,19	0,26	0,39	0,23
MgCl₂	3,21	3,82	2,73	3,16	0	0,24	0	2,34	6,55	11,39
MgSO₄	1,28	0,85	3,06	5,08	24,16	30,3	39,06	41,56	44,03	35,20
KCl	0,42	0,33	0,63	0,72	1,43	2,20	2,62	2,75	2,9	16,81
K₂SO₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPLAM	99,4	99,44	99,46	99,26	98,98	98,7	98,84	89,30	85,1	79,53

Halit

Halit + Epsomit

Epsomit+Halit+Kainit

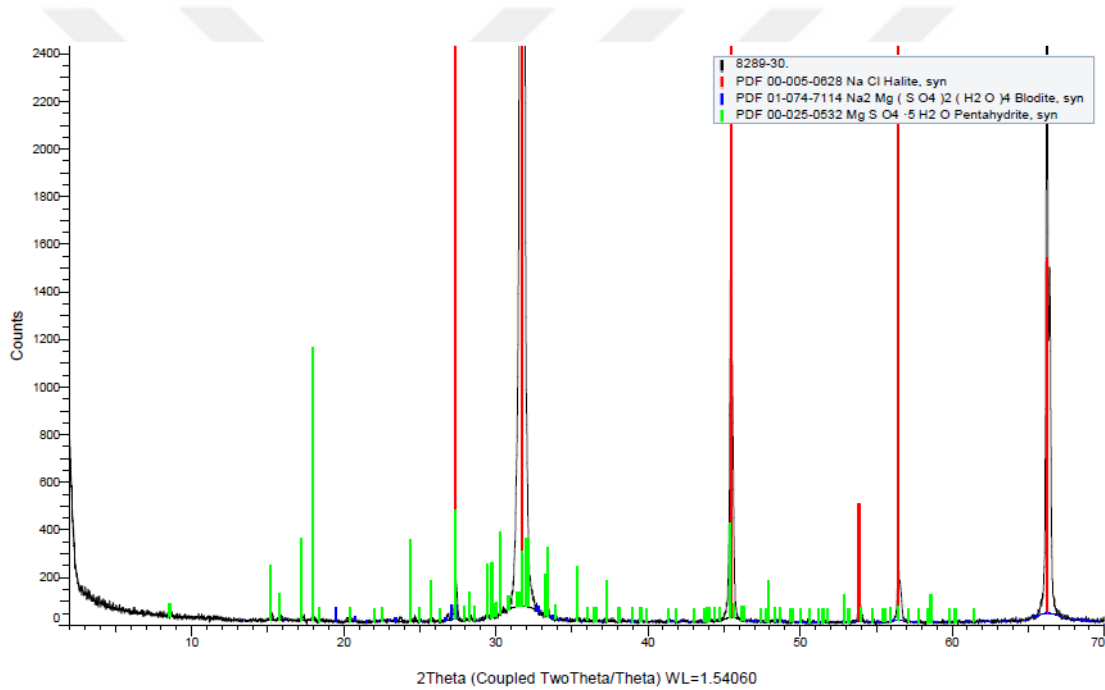


Şekil 4.32 29,8 – 38,7 Bome aralığında çöken tuzların sıralaması.

4.5 Mineralojik Analiz Bulguları

Çalışmada elde edilen ürünlerin kimyasal analizleri ve SEM görüntüleri ile elde edilen bulgular doğrultusunda mineralojik bileşimin dolayısıyla mevcut tuz bileşiklerinin tespiti için XRD analizi yapılmıştır. 29,8 – 30,8 Bome aralığında çöken tuz numunesinin Halit (NaCl), Blödit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$) ve magnezyum sülfat pentahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içerdiği tespit edilmiştir.

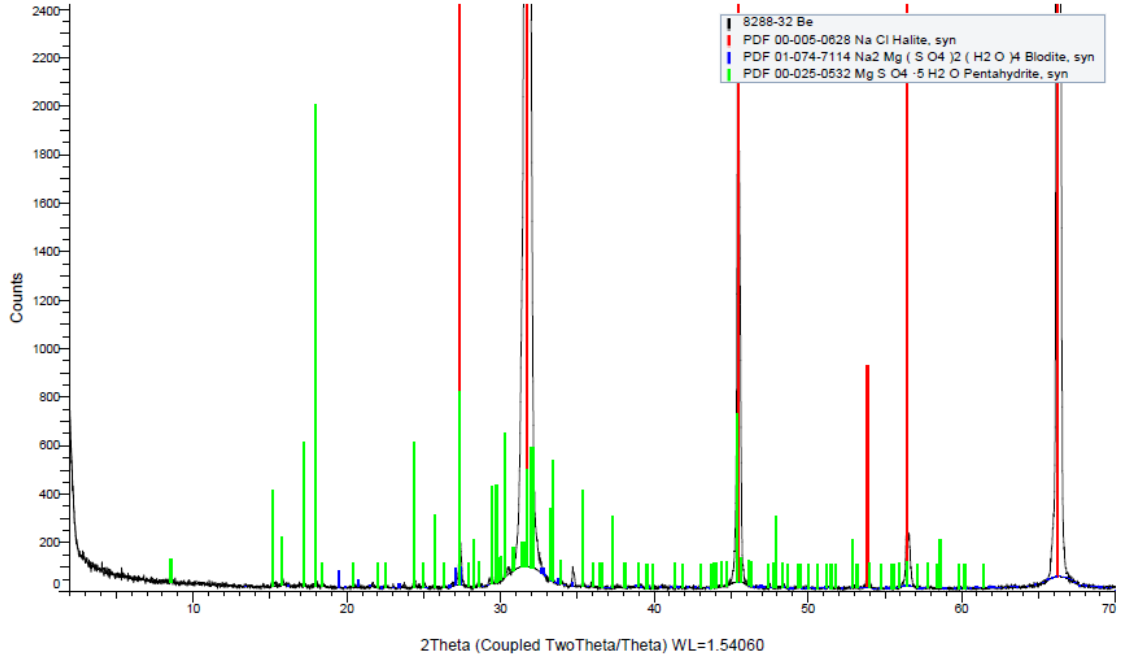
Şekil 4.33’de 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.33 29,8 - 30,8 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.

30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin Halit (NaCl), Blödit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$) ve magnezyum sülfat pentahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içerdiği tespit edilmiştir.

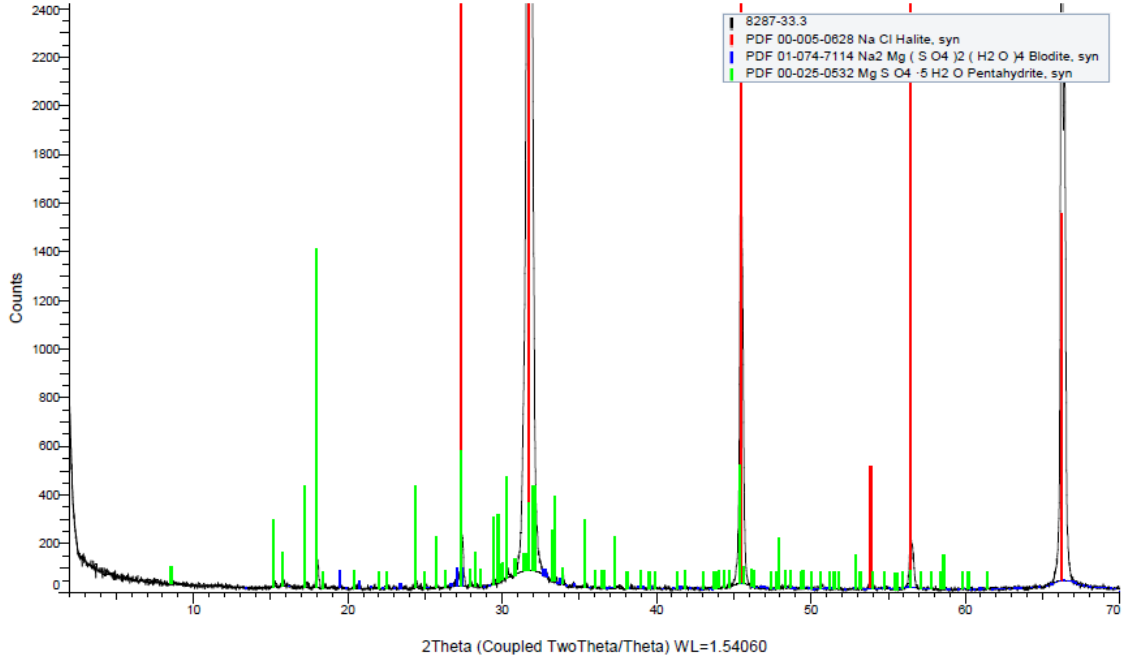
Şekil 4.34’de 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.34 30,8 – 32,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.

32,0 – 33,3 Bome aralığında çöken tuz numunesinin Halit (NaCl), Blödit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve magnezyum sülfat pentahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içerdiği tespit edilmiştir.

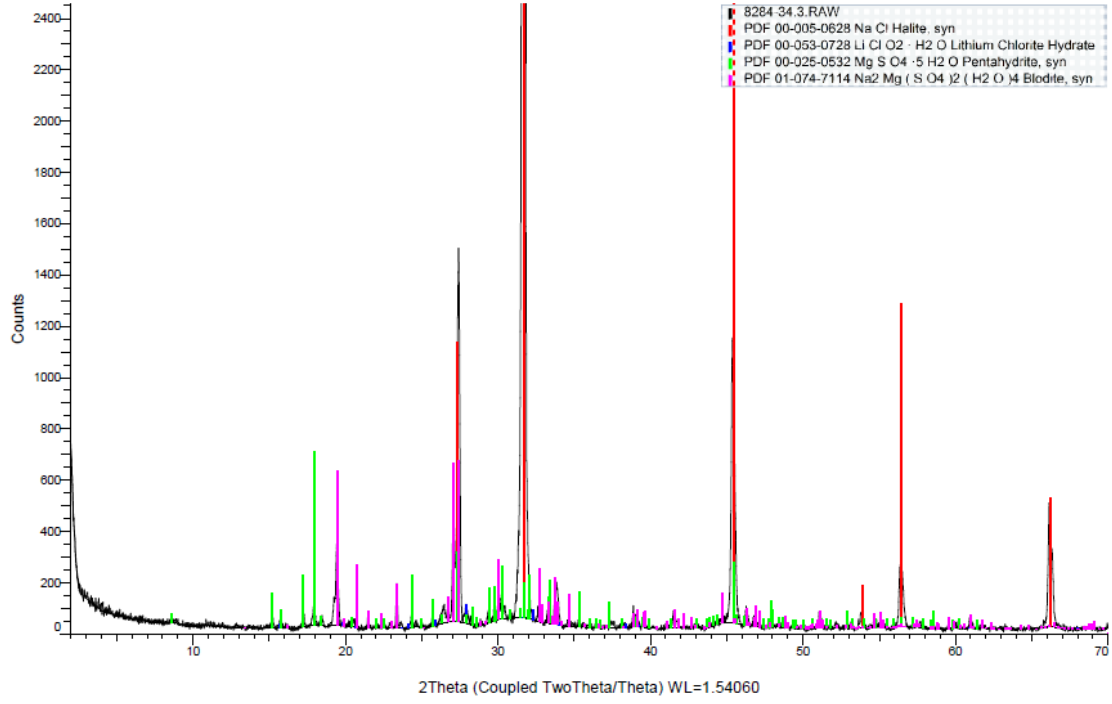
Şekil 4.35’de 32,0 - 33,3 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.35 32,0 - 33,3 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.

33,3 – 34,3 Bome aralığında çöken tuz numunesinin Halit (NaCl), Lityum klorit hidrat ($\text{LiClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnezyum sülfat pentahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve Blödit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) içerdiği tespit edilmiştir.

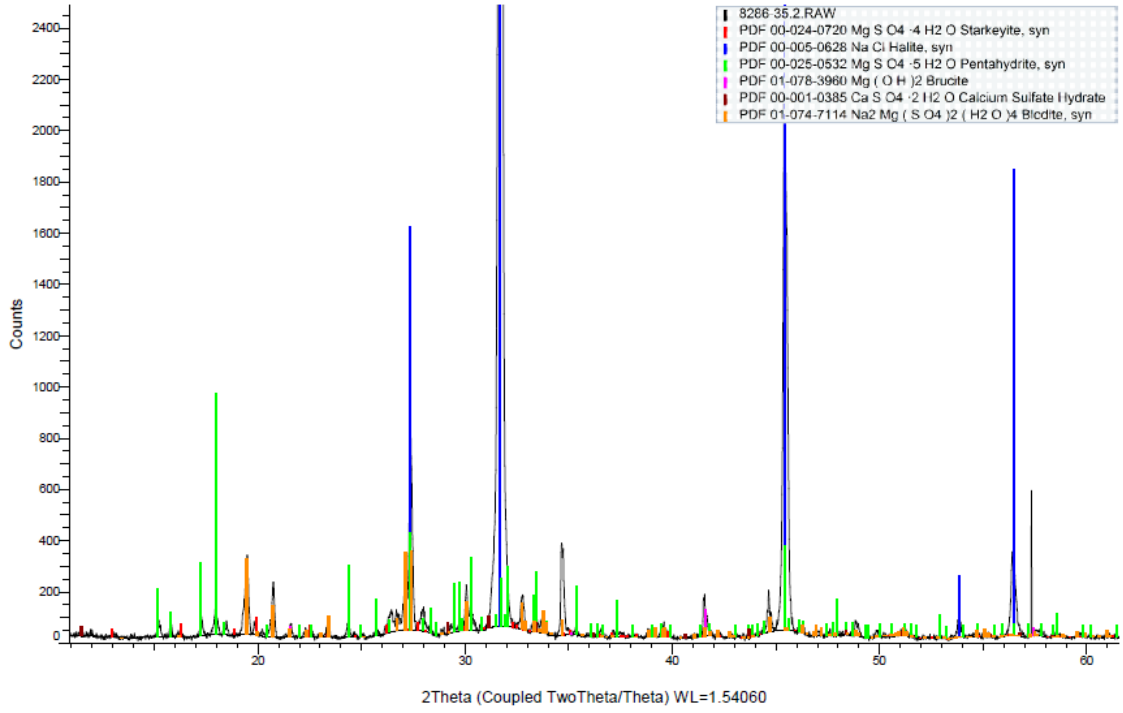
Şekil 4.36’de 33,3 - 34,3 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.36 33,3 - 34,3 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.

34,3 – 35,2 Bome aralığında çöken tuz numunesinin Starkeyit (Leonardit)-($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Halit (NaCl), Magnezyum sülfat pentahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Brusit (Magnezyum hidroksit)-($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Kalsiyum sülfat hidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Blödit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) içerdiği tespit edilmiştir.

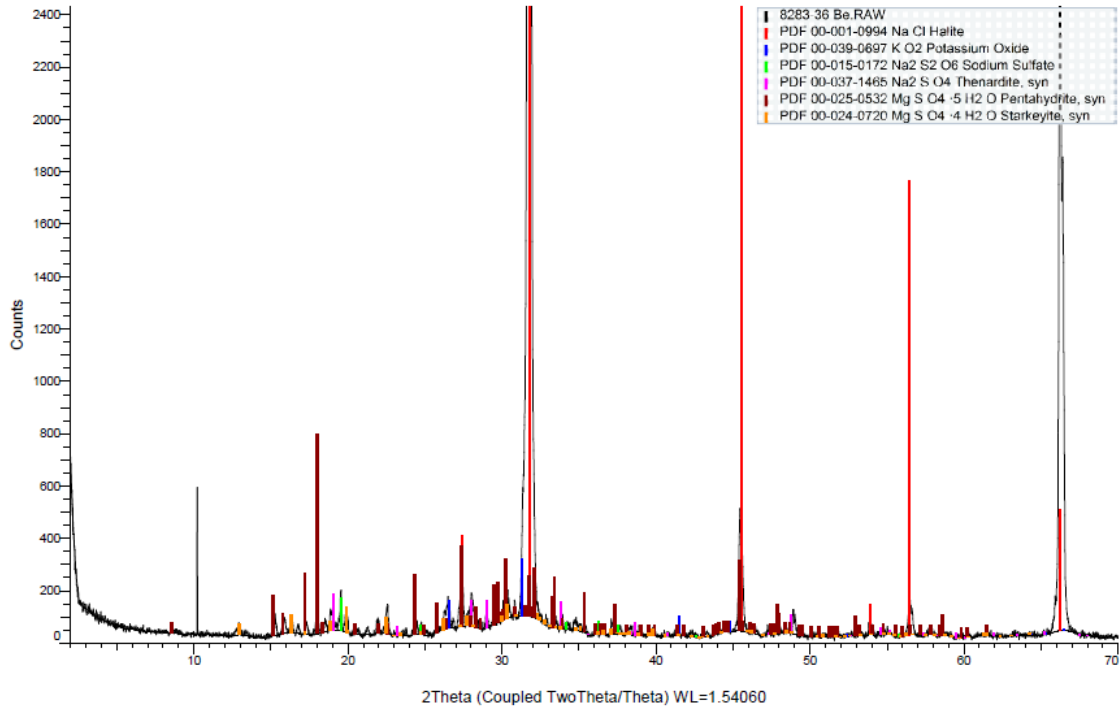
Şekil 4.37’de 34,3 - 35,2 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.37 34,3 - 35,2 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.

35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin Halit (NaCl), Potasyum oksit (KO₂), Disodyum ditiyonat (Na₂S₂O₆), Tenardit (Na₂SO₄), Magnezyum sülfat pentahidrat (MgSO₄.5H₂O) ve Starkeyit (Leonardit)-(MgSO₄.4H₂O) içerdiği tespit edilmiştir.

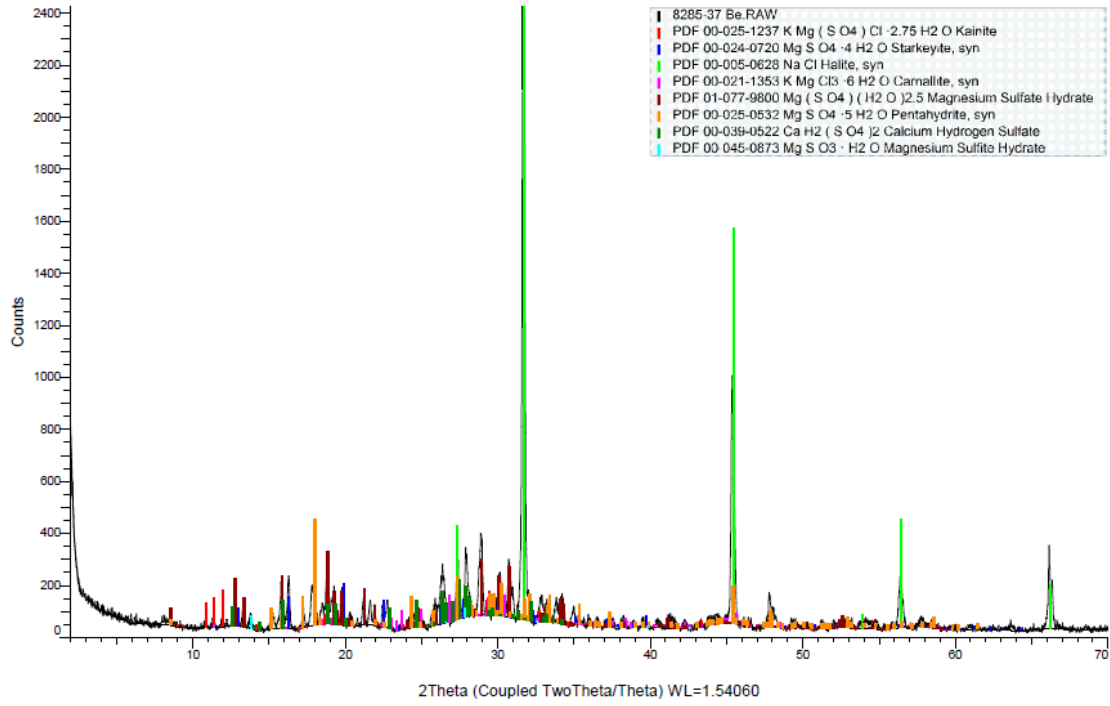
Şekil 4.38’de 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.38 35,2 – 36,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.

36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin Kainit ($\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$), Starkeyit (Leonardit)-($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Halit (NaCl), Karnalit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Magnezyum sülfat hidrat ($\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2,5}$), Magnezyum sülfat pentahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Kalsiyum hidrojen sülfat ($\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$) ve Magnezyum sülfat hidrat ($\text{MgSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) içerdiği tespit edilmiştir.

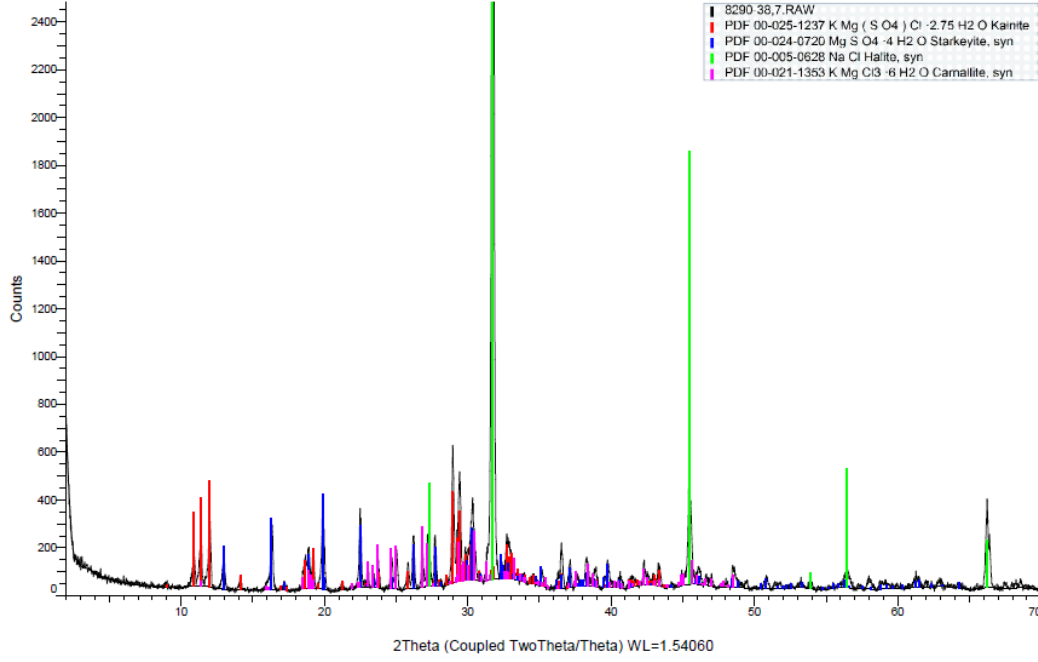
Şekil 4.39’de 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.39 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.

37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz numunesinin Kainit ($\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$), Starkeyit (Leonardit)-($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Halit (NaCl) ve Karnalit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) içerdiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.40’da 37,0 - 38,7 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.40 37,0 – 38,7 Bome aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları.

4.6 Tuz Üzeri 33,0 Bome Solüsyonun Soğutulması ve Sonrasında Tekrar Kademeli Buharlaştırılması

Tuz üretim havuzundan tuz çökelimi tamamlandıktan sonra havuzdan boşaltılan yaklaşık 30 bomedeki artık çözelti, başka bir havuza alınarak 33 bomeye kadar buharlaşması beklenmiştir. 33,3 bomeden 34,3 bomeye çıkmasının beklendiği çalışmada; magnezyum değerinin 33 bomeden sonra artmaya başladığı gözlenmiştir. Bu sebeple 33 bomedeki çözelti kristalizatörde sıfır dereceye soğutulup 16 saat bekletildikten sonra kristal halinde çöken katının analizleri yapılmış, kalan bakiye çözelti ise tekrar kademeli buharlaştırmaya tabi tutulmuştur. Çalışmada; 33 bomedeki çözeltinin soğutulmasıyla magnezyum sülfat kristalizasyonu incelenmiştir. $MgSO_4$ kristalizasyonu sağlanır ise kalan çözeltinin potasyum konsantrasyonu yükseleceğinde potasyum klorür ve potasyum sülfat üretiminin yapılabilirliği değerlendirilmiştir. Çizelge 4.44’de 33 bome solüsyonun soğutulduktan sonra kademeli buharlaştırılması ile çöken katıların ve her kademede kalan bakiye solüsyonlarının analizleri verilmiştir. Çizelge 4.45’de çöken katının bileşik hali (%) verilmiştir. Çizelge 4.46’da ise solüsyonun soğutulmasının ardından tekrar kademeli buharlaştırılması ile çöktürülen tuzların bileşik halleri (%) verilmiştir.

Çizelge 4.44 33 bome solüsyonun soğutulduktan sonra kademeli buharlaştırılması ile çöken katıların ve her kademede kalan bakiye solüsyonların analizleri.

	Bome (Be')	100 cc Bakiye (%)	Dansite (g/ml)	(Solüsyonda %)						
				Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	
Soğutma Buharlaştırma	Başlangıçtaki çözelti	33,3	40,31	1,3	7,113	1,476	0,016	4,198	11,321	16,192
	Çöken Katı	-	-	-	34,739	0,79	0,000	2,031	55,88	12,65
	0 dereceye soğutulmuş çözelti	31,6	39,00	1,280	5,893	1,646	0,008	4,721	9,060	17,669
	31,6 - 32,1 Bé çöken katı	-	-	-	40,424	0,219	0,067	0,700	0,713	61,132
	32,1 Bé çözelti	32,1	40,51	1,286	5,702	1,771	0,031	5,110	9,777	18,118
	32,1 – 33,0 Bé çöken katı	-	-	-	41,861	0,39	0,033	1,049	1,816	60,35
	33,0 Bé çözelti	33,0	41,65	1,296	5,341	1,754	0,016	5,589	10,656	18,298
	33,0 – 34,0 Bé çöken katı	-	-	-	35,747	0,512	0,042	1,606	2,791	58,258
	34,0 Bé çözelti	34,0	43,26	1,308	4,882	1,977	0,013	6,113	11,770	18,509
	34,0 - 35,1 Bé çöken katı	-	-	-	37,020	0,507	0,126	2,085	4,784	56,566
	35,1 Bé çözelti	35,1	44,59	1,322	4,078	2,191	0,014	6,784	13,022	18,498
	35,1 - 35,9 Be' çöken katı	-	-	-	31,755	0,734	0,223	2,674	7,592	54,53
	35,9 Bé çözelti	35,9	45,39	1,331	3,622	2,344	0,016	7,174	13,67	18,665

Çizelge 4.45 33,0 bome solüsyonun soğutulması ile çöken katının bileşik hali (%).

Na_2SO_4	NaCl	MgSO_4	MgCl_2	K_2SO_4	KCl	CaSO_4	CaCO_3	Toplam
69,39	19,28	9,86	0	0	1,48	0	0	100

Çizelge 4.46 33,0 bome solüsyonun soğutulmasından sonra tekrar kademeli buharlaştırılması ile çöktürülen tuzların bileşik halleri (%).

Bome	Na_2SO_4	NaCl	MgSO_4	MgCl_2	K_2SO_4	KCl	CaSO_4	CaCO_3	Toplam
31,6-32,1	0	96,51	0,68	2,17	0	0,41	0,22	0	100
32,1-33,0	0	94,65	2,15	2,36	0	0,73	0,11	0	100
33,0-34,0	0,05	91,75	3,37	3,7	0	0,99	0,14	0	100
34,0-35,1	0	89,11	5,69	3,78	0	0,98	0,43	0	100
35,1-35,9	0	85,37	8,93	3,52	0	1,42	0,77	0	100

Çizelge 4.47’de kademeli buharlaştırma ile soğutmadan sonra yapılan kademeli buharlaştırma sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir. Kademeli buharlaştırma yapılması ile 33 bomedede soğutma yapılarak sonrasında kademeli buharlaştırma yapılması arasında üretime yönelik bir farklılık görülmemiştir. 33 bomedeki çözelti soğutulduğunda çözeltideki sodyum sülfat kristallenerek çözeltiden ayrılmaktadır. Çözeltinin sodyum klorür oranı yükselmektedir. Ortamdaki sülfat, sodyum iyonu ile birleşerek sodyum sülfat şeklinde kristallendiği için, kademeli buharlaştırmada 35 – 36 bome arasında %39 oranlarına kadar çöken magnezyum sülfat, soğutmadan sonra maksimum %8,9 oranında çökebilmiştir.

Çizelge 4.47 Kademeli buharlaştırma ile soğutmadan sonra yapılan kademeli buharlaştırma sonuçlarının karşılaştırılması.

Buharlaştırma ile Çöken Tuzların Bileşik Halleri (% wt)											Çözeltideki Eriyik Tuzların Bileşik Halleri (%) g/100 ml								
Soğutmadan sonra kademeli buharlaştırma	Bome	Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam	Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam
	31,6-32,1	0,00	96,51	0,68	2,17	0,00	0,41	0,22	0,00	100,0	4,50	10,73	8,35	13,42	0,00	3,38	0,11	0,00	40,482
	32,1-33,0	0,00	94,65	2,15	2,36	0,00	0,73	0,11	0,00	100,0	4,93	9,50	9,13	14,68	0,00	3,35	0,05	0,00	41,647
	33,0-34,0	0,05	91,75	3,37	3,70	0,00	0,99	0,14	0,00	100,0	5,58	7,83	9,99	16,06	0,00	3,78	0,04	0,00	43,3
	34,0-35,1	0,00	89,11	5,69	3,78	0,00	0,98	0,43	0,00	100,0	6,13	5,33	11,08	17,82	0,00	4,18	0,05	0,00	44,6
	35,1-35,9	0,00	85,37	8,93	3,52	0,00	1,42	0,77	0,00	100,0	6,18	4,11	11,72	18,84	0,00	4,48	0,05	0,00	45,4
kademeli buharlaştırma	Bome	Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam	Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Toplam
	30,8-32,0	0,05	92,99	3,06	2,73	0,08	0,63	0,46	0,00	100,0	0,79	17,51	10,56	8,36	1,68	1,44	0,37	0,01	40,724
	32,0-33,3	0,07	90,23	5,08	3,16	0,09	0,72	0,66	0,00	100,0	1,29	14,58	11,22	10,86	1,99	1,71	0,42	0,01	42,087
	33,3-34,3	0,74	72,65	24,16	0,00	0,00	1,43	1,03	0,00	100,0	4,26	10,63	10,99	13,05	0,45	3,45	0,43	0,01	43,3
	34,3-35,2	0,04	65,92	30,30	0,24	0,00	2,20	1,28	0,00	100,0	2,72	8,38	12,85	15,26	0,54	4,17	0,53	0,02	44,5
	35,2-36,0	0,19	56,97	39,06	0,00	0,00	2,62	1,16	0,00	100,0	4,96	4,88	10,25	18,94	0,67	5,19	0,35	0,00	45,2

4.7 36,0 – 37,0 Bome Aralığında Çöken Tuzdan Magnezyum Sülfat Üretilmesi

Kademeli buharlaştırma deneyinde elde edilen 36 bome solüsyonun 37 bomeye kadar buharlaştırılması ile çöken tuzun bileşik olarak içeriğine baktığımızda magnezyum sülfat çökeliiminin %30'u geçtiği görülmektedir (Çizelge 4.49). Magnezyum sülfat tuzu sıcaklığa bağlı çözünürlüğü artan bir tuzdur. Çözünürlüğü yaklaşık 80° C'de maksimuma ulaşmaktadır. Magnezyum sülfatın sıcaklığa bağlı çözünürlüğünden faydalanarak çöken karışık tuz içerisinde ayrılmasına çalışılmıştır.

Çizelge 4.48'de analizi verilen 36 Bé – 37 Bé arasında çöken tuzdan 500 g tartılmıştır. Bu tuza 340 g su ilave edilerek 65° - 70 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Süspansiyon içerisinde çözünmeyen NaCl süzülerek doymuş MgSO₄ solüsyonu ayrılmıştır. Ayrılan doymuş solüsyon 10 °C'ye soğutulmuş MgSO₄'ın kristalize olması sağlanmıştır. Soğutma işlemi sonrası oluşan kristal süzülerek tartılmış ve analizi yapılmıştır. Analiz sonucu Çizelge 4.50'de verilmiştir.

Çizelge 4.48 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken karışık tuzun analizi (kuru baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	Nem (%)
12,126	1,048	0,048	11,133	37,541	24,779	30,14

Çizelge 4.49 36,0 – 37,0 Bome aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri (%).

Na ₂ SO ₄	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	KCl	CaSO ₄	CaCO ₃	Nem(%)
0,05	21,81	32,73	4,57	0,00	1,397	0,11	0,00	30,14

Çizelge 4.50 Doymuş MgSO₄ solüsyonunun soğutulmasından sonra çöken ve süzülen kristalin analizi (yaş baz).

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	Nem(%)
1,064	0,019	0,082	5,436	22,809	0,57	70,02

Süzülen kristalin nem tayin cihazında bağıl nemi %5 olarak tespit edilmiştir. Buna göre %5 bağıl nem uzaklaştırıldığında kristal molekül suyu ile nem %65 olmaktadır.

Nem tayin cihazında kurutulmuş kristalin analizi Çizelge 4.51’de verilmiştir.Çizelge 4.52’de ise nem tayin cihazında kurutulmuş kristalin kuru bazda bileşik hali verilmiştir.

Çizelge 4.51 Süzülen $MgSO_4$ kristalinin kurutulduktan sonraki analizi (sadece kristal molekül suyu ile).

Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	SO_4^{-2}	Cl^-	Nem(%)
1,242	0,022	0,096	6,346	26,630	0,665	65

Çizelge 4.52 Kurutulmuş kristalin bileşik analizi (kuru baz).

Na_2SO_4	$NaCl$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	K_2SO_4	KCl	$CaSO_4$	$CaCO_3$	Kristal Suyu
1,97	1,06	31,41	0,00	0,00	0,042	0,33	0,00	65,00

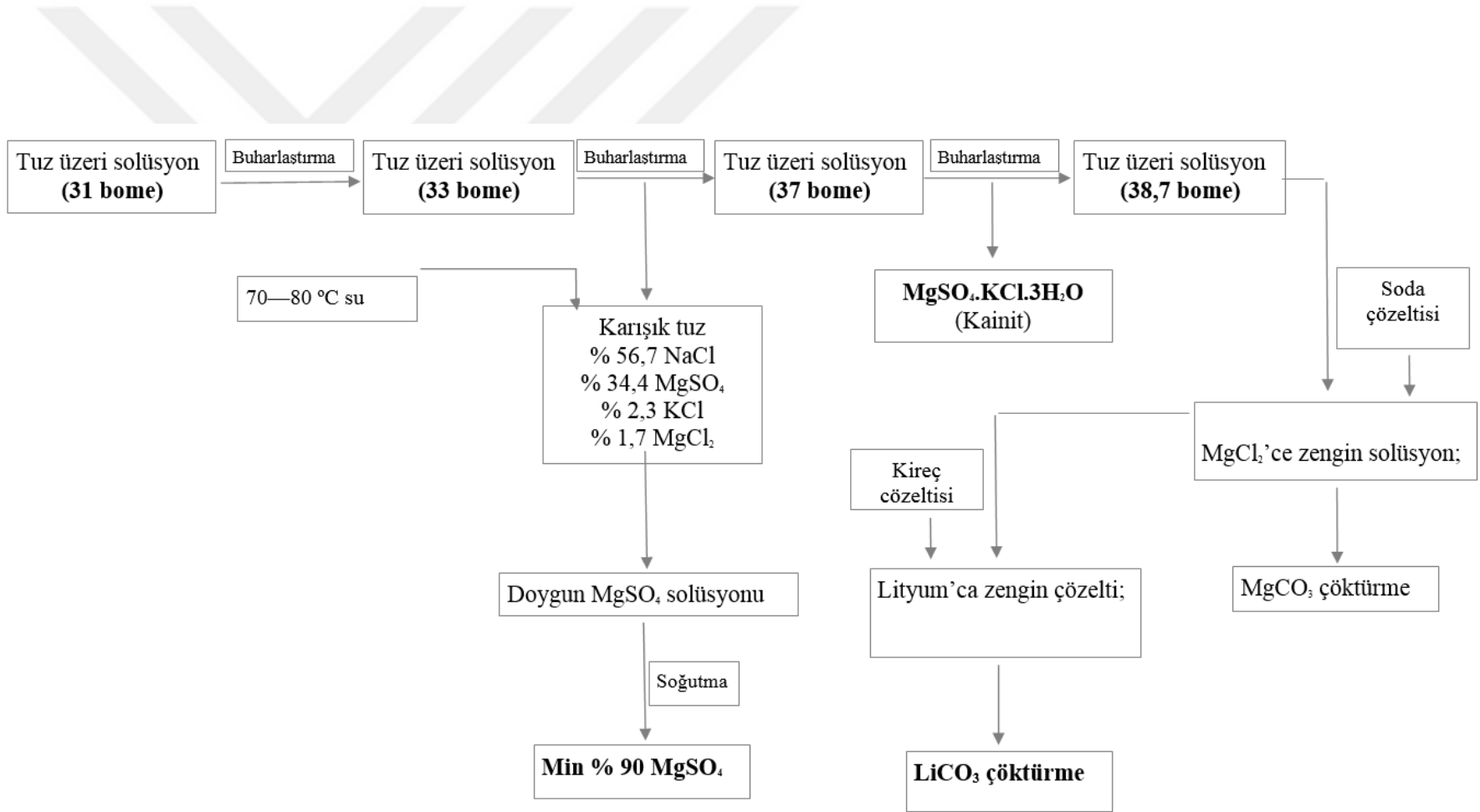
Süzülen kristal nem tayin cihazında kurutulmuş, içerisinde kalan diğer kristal suyunu uzaklaştırmak için kül fırınında 800 °C’de 2 saat bekletilmiştir. Kristal suyu uzaklaştırıldıktan sonra susuz formdaki tuzun analizi yapılarak Çizelge 4.53’de verilmiştir.Çizelge 4.54’de analizi yapılan susuz formdaki tuzun bileşik hali verilmiştir.

Çizelge 4.53 Kül fırınında kurutulmuş susuz formdaki kristal tuzun analizi.

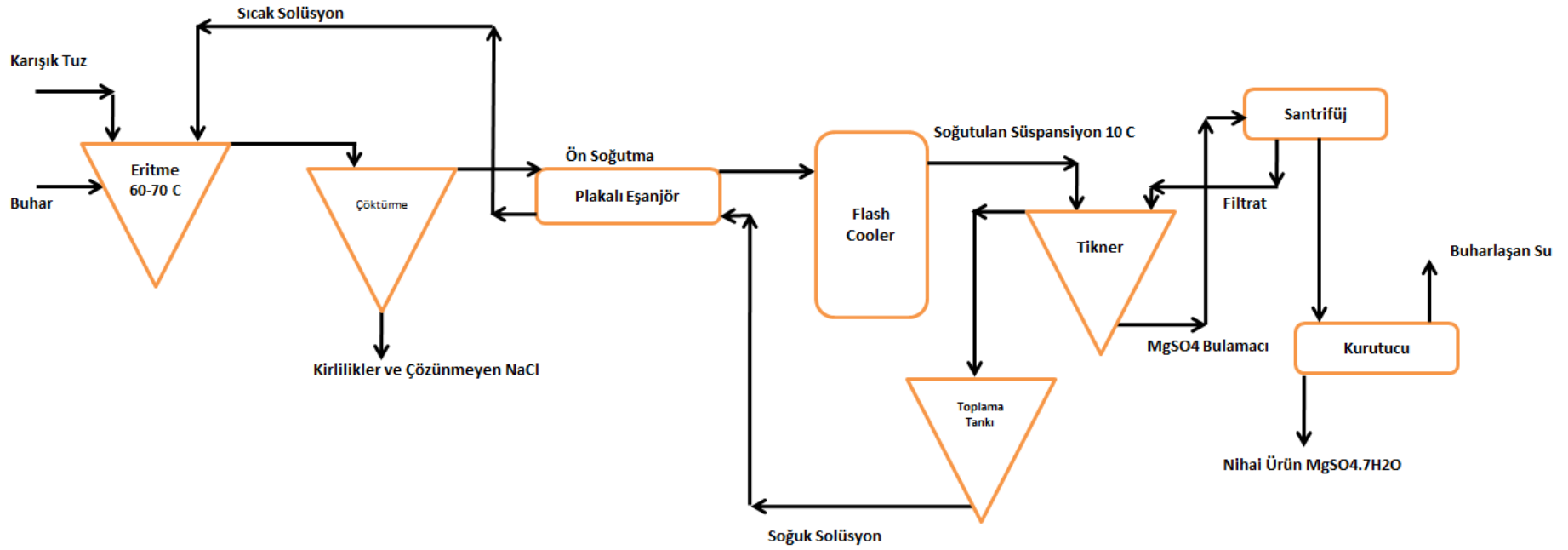
Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	SO_4^{-2}	Cl^-
3,552	0,063	0,273	18,133	76,080	1,901

Çizelge 4.54 Susuz formdaki tuzun bileşik hali (%).

Na_2SO_4	$NaCl$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	K_2SO_4	KCl	$CaSO_4$	$CaCO_3$
5,65	3,04	90,26	0,00	0,00	0,120	0,93	0,00



Şekil 4.41 Tuz üretiminden sonraki sulardan Mg-K-Li türevlerinin üretimini gösteren akım şeması.



Şekil 4.42 36,0 – 37,0 bome aralığında çöken karışık tuzdan $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ üretimini gösteren akım şeması.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tuz doğada katı olarak kaya tuzu yataklarında ve çözelti şeklinde ise denizlerde, göllerde, tuzlu su kaynaklarında bulunmaktadır. İhtiyaç halinde ise bu kaynaklardan çeşitli yöntemlerle elde edildikleri bilinmektedir. Tuz sanayide NaCl şeklinde tüketilmekle birlikte tuzla birlikte kristallenen tuz türevleri Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KCl, MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgSO_4 şeklinde de üretilebilmektedir. Yapılan çalışma ile çözünmüş halde Acıgöl bünyesinde bulunan Na^+ , Mg^{+2} , K^+ , Ca^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} 'ün iyon miktarları göz önünde bulundurularak, sistemden çözgen eksiltmek suretiyle ve tuzların çözünürlük özelliklerinden de yararlanılarak kristallendirme yöntemiyle ayrıştırma çalışması yapılmıştır.

Çalışmada hedeflenen, alkali tuzların birlikte bulunduğu ortamlarda, çözünürlük seviyesi ve konsantrasyon ilişkisinden yararlanılarak alkali tuzların ayrıştırılmasıdır.

İlk etapta sodyum sülfatı mirabilit formunda çöktürerek ortamdan ayrıştırılması amacıyla belirli miktar Acıgöl suyu buharlaştırma tavasında infrared lambalar ile buharlaştırılarak 24 bomeye getirilmek suretiyle göl suyu konsantrasyonu arttırılmıştır. Akabininde bu çözelti takribi sıfır dereceye soğutularak çözelti bünyesindeki sodyum sülfatı mirabilit kristali olarak çöktürülmüş ve süzülerek kalan çözelti ayrılmıştır.

Bu basamaktan sonra 21 bomedeki çözelti, 25 bomeye kadar buharlaştırılarak sodyum klorür çöktürme doyumluğuna getirilmiştir. 25 bomeden itibaren yaklaşık 29,8 bomeye kadar çözeltideki sodyum klorürün (Halit) % 65'i yaklaşık % 97-98 saflıkta çökelmektedir. 29,8 bomeye ulaşıldığında çöken Halit kristali ile bakiye çözelti süzülerek ayrılmıştır.

Çizelge 5.45'de, tuz üretiminden sonra kalan suların buharlaştırılarak çözücü miktarının azaltılması esnasında, 29,8 bome ile 33 bome arasında Halit mineralinin yoğun olarak çökmeye devam etmesi ve 32 - 33 bomeden sonra MgSO_4 tuzunun çökme miktarında önemli artış olduğu görülmektedir. Yoğun MgSO_4 tuzu çökelişi 37 bomeye kadar devam etmektedir.

MgSO₄'ın çözeltiden kristallendirilerek ayrılması ve kalan çözeltinin de potasyumca zenginleştirilmesi amacıyla, MgSO₄'ün doymunluğa ulaşıp çöktüğü 33 bomeye ulaşmış çözelti, sıfır dereceye kadar soğutulmuştur. Burada ortamdaki sülfatın magnezyum ile değil sodyum ile birleşerek mirabilit kristali olarak çöktüğü tespit edilmiştir. Dolayısıyla MgSO₄ kristallendirilerek çözeltiden ayrıştırılamamıştır. Burada çözeltideki sülfatın Na₂SO₄ şeklinde kristallenmesi nedeniyle çözeltideki sülfat konsantrasyonu düşmüş olup, bu çözeltide buharlaşma işlemleri kademeli olarak devam ettirildiğinde çöken MgSO₄ miktarında da azalma olmuştur. MgSO₄'ın azalmasına bağlı olarak Kainit oluşumunun da azalması öngörölmüştür. Dolayısıyla çözeltinin bu aşamada soğutulmasının potasyum zenginleştirme için doğru bir işlem olmadığı görölmüştür.

36 – 37 bome aralığında çöken tuzun sıcak su ile liç edilmesiyle doymun MgSO₄ solüsyonu elde edilmiştir. Bu solüsyon 10 °C'ye soğutulmuş ve soğutma işlemleri akabinde teşekköl etmiş olan kristaller incelendiğinde (kimyasal analiz) çöken kristalin %90 saflıkta Epsomit (MgSO₄.7H₂O) kristali olduğu belirlenmiştir.

37 bomeden sonra çözelti buharlaştırmaya devam edildiğinde, çözeltide bulunan potasyum konsantrasyonu doymunluk seviyesine ulaştığı için, hali hazırda çökmeye devam eden MgSO₄ ile birlikte Kainit tuzu (KCl.MgSO₄.3H₂O) olarak çökmeye başlar. Bu çökme süreci, çözeltideki potasyum miktarına bağlı olarak takribi 38,5 – 39,0 bome aralığında büyük ölçüde tamamlanmaktadır.

Tüm bu işlemlerden sonra kalan bakiye çözelti yaklaşık % 40-41 oranında MgCl₂, %9-10'luk kısım ise MgSO₄ az miktarda da NaCl ve KCl ihtiva etmektedir. Çözelti bu doymunluğa geldikten sonra çözeltiye kireç sütü eklenerek magnezyum hidroksit eldeside sağlanabilir. Bu aşamada Mg(OH)₂'in kalsinasyonu ile de MgO üretilebilme imkanı bulunmaktadır. .

Çalışmada, tuz üretimi yapıldıktan sonra göle verilen tuz üstü solüsyonunun kademeli buharlaştırılması ile çöken tuzların içerikleri net olarak ortaya konulmuştur. Göl suyunun kompozisyonuna bağlı olarak her bir bome artışında çöken tuzların hangi tuz bileşikleri olduğu tespit edilmiştir.

Özetle tuz üretiminden sonra göle geri verilen 30,8 bomedeki 1 m³ bakiye çözeltinin teorik içeriği;

- MgSO₄ : 58,83 kg/m³
- Na₂SO₄ : 56,10 kg/m³
- NaCl : 160,10 kg/m³
- KCl : 23,08 kg/m³
- MgCl₂ : 93,22 kg/m³
- TOPLAM : 391,33 kg/m³'dür.

Ancak çalışmanın neticesinde yukarıda verilen bileşiklerden Na₂SO₄, NaCl ve KCl'nin ayrıştırılamadığı, bu içeriğe sahip çözeltiden ayrıştırılabilen ve ekonomiye kazandırılabilen tuzların Epsomit, Kainit ve % 40-41'lik Magnezyum klorür çözeltisi olduğu ortaya konmuştur.

Potasyum bileşikleri çözeltiden başlıca üç yolla elde edilirler. İyon değiştiricilerle, flotasyonla veya kristalizasyon ile, göl suyunun çözelti halinde olması nedeniyle kristalizasyon metodunun daha uygun olacağı görüşüne varılmıştır. SEM görüntülerinden ve kimyasal analizlerden potasyum kristallenmesi gözlemlenmiş ve tanımlanmıştır.

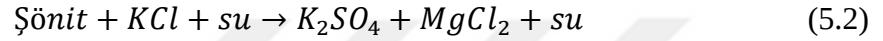
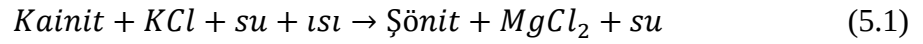
Yapılan çalışmalar incelendiğinde 37 Bé den 38,7 Bé'ye getirilen solüsyonda çöken kainit miktarı 119,59 g ve bu tuzdaki KCl oranı %16,81 dir. Bu durumdan hareket ile 20,10 g KCl tuzunun miktarsal olarak çöktüğü tespit edilmiştir.

30,8 Bé için başlangıç solüsyonu miktarı 2.619,85 g (2.061,25 ml)'dir. KCl nin karışık tuzdan %100 verimle alındığı varsayılırsa bu tuz üstü solüsyonundan 20,10 g KCl elde edilebilir. Bir başka deyişle; 1m³ tuz üstü solüsyondan 9,751 kg KCl elde edilebilir.

Tuzlu çözeltilerde iyon içeriğine bağlı olarak potasyum; magnezyum ile birlikte çökmektedir. Acıgöl'ün iyon içeriğine bağlı olarak, çözeltinin sülfat iyonu yüksek olduğu için Kainit (KCl.MgSO₄.3H₂O) çift tuzu ve sodyum klorür beraber çökmektedir. Acıgöl'deki NaCl üretiminden sonra göle deşarj edilen tuz üstü çözelti ile yapılan bu çalışmada buharlaştırmaya devam edildiğinde Magnezyumun MgSO₄ tuzu olarak

kristallenme eğilimi ve baskınlığı çözeltideki potasyumun K_2SO_4 tuzu olarak kristallenmesini engellemekte, çözeltideki potasyum, ortamdaki sülfat azlığı ve klor zenginliği nedeniyle KCl tuzu olarak kristallenmektedir. Çökmekte olan $MgSO_4$ ile birleşerek Kainit mineralini oluşturmaktadır.

Kainit, kimyasal proseslerde KCl ile reaksiyona sokularak Denklem 5.1 ve 5.2’de verilen iki aşamalı işlem ile önce Şönite dönüştürülür, şönitin parçalanması ile K_2SO_4 ’eldesi mümkündür.



Lityum ile ilgili Kanada laboratuvarında yapılan analizlerde, ham tuz çöktürüldükten sonra üretim havuzundan boşaltılan yaklaşık 31 bomelik tuz üstü çözeltide 31022 pbb oranında, 35,5 bome tuz üstü çözeltide ise 53494 ppb’lik Li elementi saptanmıştır. 31 bomelik çözelti içindeki Li miktarı $0,03102 \text{ kg/m}^3$ ‘dür.

Lityum elementini ancak $LiCO_3$ olarak çöktürmek mümkündür, dolayısı ile bir metreküpte $0,03102 \text{ kg}$ bulunan lityum kireç ile çöktürüldüğünde $0,299 \text{ kg/m}^3$ $LiCO_3$ elde edilebilmektedir.

Kademeli buharlaştırma sonrası 38,7 Bomedde Li oranı 0,588 ppm, magnezyum oranı ise 12,252 g/ml’dir. Lityumun kullanılan en önemli bileşiği Li_2CO_3 ’dır. Göl sularının Lityum içeriğinin düşük olmasına karşın bu sulardan lityum kazanımının mümkün olduğu bilinmektedir. Lityum kazanımı için en önemli belirleyici ise kazanılacağı çözelti içerisindeki Mg^{++} / Li^{+} oranı olup bu oranın en fazla 6/1 olması istenmektedir (Yıldız, 2016). Oran arttıkça kazanım için yapılacak çalışmaların maliyeti yükselmektedir. Lityumun çalışmadaki konsantrasyon değerinin düşük olması nedeniyle, Mg^{++} / Li^{+} oranı yaklaşık 208.367 olarak tespit edilmiştir Elde edilen sonuç ile kazanımının maliyet açısından yüksek olacağı tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Bichara, M. and Wendling, E., Bodu, M. (1985). US Patent No. 4533536, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Bulutçu, A. N. (1981). Tuzla Atık Çözeltilerinden Potasyum ve Magnezyum Tuzlarının Kazanılması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Cevidalli, G. (1963). US Patent No. 3082063, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Dean, J. A. (1999). Lange's Handbook of Chemistry (Fifteenth Edition), McGrawhill, Inc. 5: 15-18, 20, 21.
- Dave, R. H. ve Ghosh, P. K. (2006). Efficient Recovery Of Potassium Chloride From Liquid Effluent Generated During Preparation Of Schoenite From Kainite Mixed Salt And Its Reuse In Production Of Potassium Sulfate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45**: 1551-1556
- Davraz, A. ve Özdemir, A. (2014). Groundwater Quality Assessment And Its Suitability In Çeltikçi Plain (Burdur/Turkey), *Environmental Earth Sciences*, **72**(4): 1167-1190.
- Erbil, Ö. ve Kartal, M. (1988). Tuzla Ana Çözeltilerinden Sodyum Sülfat Üretim Olanaklarının Araştırılması. *E.Ü Mühendislik Fakültesi Dergisi*, **5**: 41-46
- Akgök, Y.Z. ve Şahiner, M. (2017). Dünyada ve Türkiye’de Lityum, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, MTA Genel Müdürlüğü.
- Gündüz, T. ve Özbay, Y. (1976). Bolluk Gölü Salımlarından Potasyum Tuzlarının Elde Edilmesi, Trag-201: Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Temel Bilimler Araştırma Grubu.
- Gündoğan, İ. Mordoğan, H. ve Helvacı, C. (1995). Türkiye'deki Acı Güllerden Sodyum Sülfat Üretimi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 257-266.
- Garrett, D. E. (2001). Sodium Sulfate: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use.

- Ghosh, P. K., Langalia, K. J., Gandhi, M. R., Dave, R. H., Joshi, H. L., Vohra, R. N., ve Mohandas, V. P., Halder, K., Deraiya, H. H., Rathod, R. D. and Hamidani, A. U. (2006). US Patent No. 7041268. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Garrett, D.E. (1970). US Patent No.3528767, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Hildebrand, J. H. (1917). The Extraction of Potash and Other Constituents From Sea Water Bittern, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **10**(2): 96-105.
- Helvacı, C. (2002). Evaporit Jeolojisi ve Türkiye Borat Yatakları Kurs Notları, MTA, Ankara.
- Helvacı, C., Gündoğan, İ., Gemici, Ü. ve Alçıçek, M. C. (2010). Acıgöl (Denizli) Havzasının Jeolojik, Hidrojeolojik, Mineralojik Evrimi ve Sodyum Sülfat Potansiyeli, İzmir.
- Karaman, M. (2017). Tuzlu Göllerin Hidrojeokimyasal Özellikleri ve Uzaktan Algılama Yöntemleri İle Değerlendirilmesi: Acıgöl(Denizli), Doktora Tezi.
- Kazancı, N., Boyraz, S., Özkul, M., Alçıçek, M. C., ve Kadioğlu, Y. K. (2011). Late Holocene terrestrial tephra record at western Anatolia, Turkey: Possible evidence of an explosive eruption outside Santorini in the eastern Mediterranean, *Global and Planetary Change*. **80**: 36-50.
- Kütükçü, M.N. (2013). Tuzla Artık Salamuralarından Potasyum ve Magnezyum Bileşiklerinin Üretim Proseslerinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi.
- Lewis, W.J. (1969). US Patent No.3484195, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Lewis, W.J. (1971). US Patent No.3615174, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Mordoğan, H. Ertem, M.E. Erbil, Ö. Yamık, A. (1997). Çamaltı Tuzlası Artık Çözeltilerinin Değerlendirme Olanakları, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

- Mullin J. W. (2001). Crystallization, 4th Edition, Reed Educational and Professional Publising Ltd.
- Özbay, Y. (1976). Çamaltı Tuzlası Salamuralarından KCl, Br₂ ve Mg(OH)₂ Üretimi, Doçentlik Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- Patel, K. P., Vyas, R. P. and Seshadri, K. (1969). Potassium Sulfate from Syngenite, *Salt Research & Industry*. **6**: 2
- Sehsadri, K. (1970). Manufacture of Potassium Chloride and Byproducts From Sea Bitterns. *Salt Research & Industry*, **7**: 39-44.
- Sadan, A. (1979). US Patent No.4140747. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Saraiya, U. P. (2004). US Patent No. 6776972, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Schambra, W. P. (1945). The Dow Magnesium Process At Freeport, Texas, *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, **41**: 35-51.
- Şahinci, A. (1991). Doğal Suların Jeokimyası, Reform Matbaası, İzmir, 151-246
- Thomsen, K., Rasmussen P. And Gani, R. (1998). Simulation And Optimization of Fractional Crystallization Processes, *Chemical Engineering Science*, **53**(8): 1551-1564.
- TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları: 81, (2004). Evaporitler ve Tuzlar Semineri, MTA Genel Müdürlüğü Kültür Sitesi, Ankara.
- Tolun, R. ve Sanır, S. (1967). Türkiye Alünitlerinden Potasyum Sülfat, Amonyum Sülfat ve Alüminyum Oksit Üretimi, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Araştırma Projesi, Mühendislik Araştırma Grubu: 39, 27.
- Tufan, E. Ö., (1972). Çamaltı Tuzlasındaki Ana Çözeltinin Kıymetlendirilmesi, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Sınai Kimya Kürsüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- Vohra, R. N., Ghosh, P. K., Bhagvanjibhai, A., Joshi, H. L., Dave, R. H., Ramniklal, M., Langalia, K. J., Halder, K., Daga, S. L., Rathod, R. D., Deraiya, H. H., Jadav, P. R., Mohandas, V. P. and Hamidani, A. U. (2006). US Patent No. 7014832. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Yıldız, N. (2016). Lityum, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 36-38



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mahmut ESER
Doğum Yeri ve Tarihi : ADANA / 14.04.1981
Yabancı Dili/ (varsa puan) : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 05336989677 / mahmut.eser@alkim.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Şehit Temel Cingöz Lisesi, (1995-1998)
Lisans : Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü,
(1999-2004)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İş
Güvenliği Anabilim Dalı (2014-2016),
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı (2016-2019)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Ahmetoğulları Mermer Makine (2005), Çandıklı Ali
Madencilik (2006), Temmer Mermer (2007), Balmahmut
Mermer (2007-2008), Alkim Alkali Kimya AŞ (2008-
Devam ediyor)