

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Saip CİHANGİR

TUZ KARIŞIMLARININ SAFLAŞTIRILMASI

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TUZ KARIŞIMLARININ SAFLAŞTIRILMASI

Saip CİHANGİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 27/12/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Selahattin SERİN Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL Doç. Dr. M. Kemal SANGÜN
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof.Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve
fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat
Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUZ KARIŞIMLARININ SAFLAŞTIRILMASI

Saip CİHANGİR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Selahattin SERİN
Yıl: 2018, Sayfa: 51
Jüri : Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Doç.Dr.M. Kemal SANGUN

Bu çalışmada Konya bölgesinde bulunan, göl sularından tuz elde eden işletmelerin NaCl ve Na₂SO₄ eldesinden sonra geriye kalan atık tuz karışımları kullanılmıştır. Bu atık tuz karışımları kullanılarak, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarının ekonomik öneme sahip tuzlar şeklinde birbirinden ayrılması incelenmiştir. Ayrıştırılan tuzların karakterizasyonları atomik absorpsiyon spektroskopisi ve titrimetrik analiz metotları kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Göl Suları, Atık Tuz Karışımları, Titrimetrik Analiz

ABSTRACT

MSc THESIS

PURIFICATION OF SALT MIXTURES

Saip CİHANGİR

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Selehattin SERİN
Year: 2018, Pages: 51
Jury : Prof. Dr. Selehattin SERİN
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Assoc. Prof. Dr. M. Kemal SANGUN

In this study, It was used the waste salt mixtures which was produced from facilities around Konya region. It was observed to sepearate salt mixtures (contains Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- and SO_4^{2-}) from each other as valuable salts. The characterization of seperated salts carried out by atomic absorption spectroscopy and titrimetric analysis methods.

Keywords: Lake Water, Waste Salt Mixtures, Titrimetric Analysis

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmada Konya bölgesinde bulunan, göl sularından tuz elde eden işletmelerin NaCl ve Na₂SO₄ eldesinden sonra geriye kalan tuz karışımları kullanılmıştır. Bu tuz karışımlarının değişik bölgelerinden alınan örneklerde farklı analiz sonuçları olmasına rağmen elde edilen birkaç numune bir kaba konularak homojen hale getirilip analiz edilmiştir. Bu numune üzerinden çalışmalar yürütülmüştür. Benzer tuz numuneleri kullanılarak, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺ in Cl⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarının birbirinden ayrılması için çalışma şartları ve çift tuz oluşumuna sebep olan Mg²⁺ ve SO₄²⁻ gibi iyonların bir şekilde maskelenmesi ve ortamdan uzaklaştırılması sağlanarak saflaştırma işlemlerinin nasıl yapılabileceği incelenmiştir. Ayrıca ortama Sodyum Karbonat, Sodyum bikarbonat ve Kalsiyum Klorür, girdi maddeleri olarak kullanılmış ve ortamdan yüksek saflıkta leonit, sodyum sülfat, magnezyum karbonat, sodyum klorür, potasyum klorür ve kalsiyum sülfat olmak üzere 6 farklı ürün başarılı bir şekilde saflaştırılmıştır. Bu çalışmada yine kirli tuzdan elde edilen leonit kullanılarak potasyum sülfatın üretilmesi denenmiş ve % 63.28 verimlilikte uygun saflıkta elde edilmiştir. Çalışmalarımızda bazı farklı ayırma teknikleri denenmiş ve bunlardan en başarılı olunan ve literatürlerde desteklenen çalışmalar teze dahil edilmiştir. Ayırıştırılan tuzların karakterizasyonları Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ve titrimetrik analiz metotları kullanılarak yapılmıştır.



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr. Selahattin SERİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve tüm öğretim üyelerine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana her konuda sonsuz destek olan Dr. İlyas GÖNÜL, Arş. Gör. Dr. Burak AY, Öğr. Gör. Serkan KARACA, Arş. Gör. Şefika TÜRKER ve Ender FAKI'ya teşekkür ederim.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi analizlerinde desteklerini benden esirgemeyen Jeoloji Mühendisliği bölümü, jeokimya laboratuvarı teknik personeli Ertuğrul ÇANAKCI ve Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi memurlarından Rıza SANDAL ve Tufan ÜNLÜPINAR'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi desteklerini ve ilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen Babam Osman CİHANGİR, Annem Nebrule CİHANGİR, Kardeşlerim Mehmet CİHANGİR ve Şükriye CİHANGİR SAZİL'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Dünya Çapında Tuz Üretimi ve Tuz Tüketimi	2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	9
3. MATERYAL VE METOD	23
3.1. Materyal.....	23
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	23
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	23
3.2. Metod.....	24
3.2.1. Tuz Karışımlarının Saflaştırılması	24
3.2.1.1. Kirli Tuzun Temizlenmesi.....	24
3.2.1.2. Çift Tuz Kristallerin Ayrılması ve Değerlendirilmesi.....	24
3.2.1.2.1.Çözelti Ortamından Leonitin	
(K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O) Kazanımı	24
3.2.1.2.2 . Leonitten Potasyum Sülfat Üretimi.....	25
3.2.1.3. Çözelti Ortamından Magnezyum Karbonat'ın	
Kazanımı	26
3.2.1.4. Çözelti ortamından Mirabilit'in (Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O)	
Kazanımı	27

3.2.1.5. Çözelti Ortamından Sülfat Anyonunun	
Uzaklaştırılması	28
3.2.2. Elde Edilen Bileşiklerin Karakterizasyonunda Kullanılan	
Yöntemler	30
3.2.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	30
3.2.2.2. Arjantometri Yöntemi ile Klor Analizi	30
3.2.2.3. EDTA Titrasyonu ile Ca^{2+} ve Mg^{2+} Katyon Analizi	31
3.2.2.4. Gravimetrik Analiz ile Sülfat Miktarının	
Hesaplanması	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Atık Kirli Tuz Karışımlarının Saflaştırılması Aşamalarından Elde	
Edilen Bulgularının Değerlendirilmesi	34
4.2. Leonit ve Potasyum Sülfat Üretim Bulgularının Değerlendirilmesi.....	37
4.3. Magnezyum İyonunun Ortamdan Uzaklaştırılması ve Bulguların	
Değerlendirilmesi.....	41
4.4. Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Üretim Bulgularının Değerlendirilmesi.....	42
4.5. Sülfat Anyonunun Uzaklaştırılması Bulgularının	
Değerlendirilmesi.....	42
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45
5.1. Öneriler	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Çeşitli Tuz türlerinin bileşenleri.....	5
Çizelge 1.2. Okyanus tuz sisteminde önemli stabil kristalleştirme tuzları.	6
Çizelge.4.1. Kirli Tuz Karışımlarının Analiz Sonuçları.....	34
Çizelge 4.2. Leonitin kristallendirilmesi için koşulların belirlenmesi.	36





ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil.2.1.	Uygulanan deneysel çalışmaların şematik gösterimi.....	9
Şekil.2.2.	Sulu $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ Üçlü Sistemin Çözünürlüğü: Model sonuçlara sahip sembollerdeki deneysel verilerin karşılaştırılması koyu çizgilerle gösterilmiştir.....	11
Şekil.2.3.	318 K'de $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminin çözünürlük diyagramı	13
Şekil.2.4.	Veri girişi olarak deniz temelli çözelti amonyak ve hidroklorik asit tuz karışımı kullanılarak amonyum sülfat ve potasyum sülfatın üretilmesi için yeni entegre edilmiş proses.....	15
Şekil.2.5.	Çalışmada kullanılan akış şeması.....	16
Şekil 2.6.	Özellik ölçüm deneylerinde çözelti ortamlarını gösteren $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sistemleri için faz diyagramı.	18
Şekil 2.7.	30 °C'de sulu metanol çözeltilerinde çeşitli tuzların çözünürlüğü.. ...	19
Şekil 2.8.	Çöktürülmüş magnezyum karbonatı XRD modelleri üzerinde sıcaklığın etkisi (a) 273 K; (b) 283 K; (c) 293 K; (d) 303 K; (e) 313 K..	20
Şekil 2.8.	Farklı sıcaklıklarda hazırlanan magnezyum karbonat hidrat partikülleri için tipik SEM morfolojileri	21
Şekil 3.1.	Potasyum Sülfat üretim prosesi.	26
Şekil 3.2.	Uygulanan deneysel aşamaların şematik gösterimi.....	29
Şekil.4.1.	Kirli kuz karışımının görünümü	33
Şekil.4.2.	Anyonik polielektrolit çözeltisi (a), Kirli tuz çözeltisi (b) ile Anyonik polielektrolit çözeltisi eklenmiş kirli çözelti görünümü (c)	35
Şekil.4.3.	Kirli tuz çözeltisinin vakumla süzme işlemi(a), süzme sonrası çözelti(b) ve çözünmeyen atık kalıntı(c)	36
Şekil.4.4.	Süzme sonrası çözelti (a), leonit kristallerinin görünümü (b) ve leonit kristallerinin vakumla süzme işlemi (c).	38

Şekil.4.5.	Saf KCl, K_2SO_4 , $MgSO_4$, $MgCl_2$, Na_2SO_4 ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı.....	39
Şekil.4.6.	Potasyum ve magnezyum çift tuzlarının birlikte davranış diyagramı.....	40
Şekil.4.7.	Sodyum karbonat-bikarbonat eklenmesi (a), vakumlu süzme sonrası elde edilen çözelti (b) ve elde edilen $MgCO_3$ kalıntısı (c)	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

K	: Kelvin
°C	: Santigrat derece
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
EDTA	: Etilendiamin Tetra Asetik asit
mL	: Mililitre
Bkz.	: Bakınız
Teo.	: Teorik
Den.	: Deneysel
Mg ²⁺	: Magnezyum iyonu
Ca ²⁺	: Kalsiyum iyonu
Na ⁺	: Sodyum iyonu
K ⁺	: Potasyum iyonu
Cl ⁻	: Klorür iyonu
SO ₄ ²⁻	: Sülfat iyonu
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü



1. GİRİŞ

İbrani, Yunan, Arap ve Perslere ait metinlerde, tuzun kutsal kabul edildiği ve üzerine yemin edilmesi gibi dinsel anlamlar kazandığı görülmektedir. Tuz bazen ilaç olarak da kullanılmıştır (Kurlansky, 2003). Tuz çoğu zaman para yerine kullanılacak kadar değerliydi. İngilizce’de yer alan “maaş, ücret” anlamındaki “salary” kelimesi Latince “salarium”dan gelmektedir. Bu kelime başlangıçta Romalı askerlere verilen tuz tahsisatını ifade ediyordu. Tuz, özellikle Orta Çağda büyük saygı ve onur getiren bir maddeydi. Bugün de bazı toplumlar için en değerli varlıklardan birisidir. Tuz uluslararası ticarete konu olan ilk mallardan birisidir. Bu, devlet tarafından tekelleştirilmelerin ilk kez tuz konusunda olmasına yol açmıştır. Tuz, sürekli tüketilen bir madde olduğu için daima devlet gelirlerinde artış sağlayan unsurlardan birisi olarak görülmüştür. Eski Yunan’da, Romalılarda, Çin’de ve Mayalarda tuz vergilendirilerek ülke için gelir sağlanmaktaydı. Bu durum daha sonraki devletlerin de ortak uygulamalarını oluşturmuştur (Avcı, 2003).

Hayatın olmazsa olmaz bileşiklerini de kapsayan tuz kavramı canlıların besin maddeleriyle vücutlarına alarak kullandıkları ve iz elementlerini de içeren çok geniş kullanımı olan kimyasallardır. Bu tuz kavramı içerisinde yer alan Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} gibi katyonlar ile Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- gibi anyonlardan oluşan ve yaşam için çok kıymetli elementlerden bazılarıdır. Kimyanın en önemli bileşiklerinden oluşan tuz kavramı bir asitin eksi yüklü iyonu ile bir bazdaki artı yüklü iyonun bir araya gelecek şekilde tepkimesi sonucu meydana gelen bileşiklere tuz denilmektedir (Ergin, 1988). Bu asit ile baz arasındaki tepkime nötrleşme tepkimesi olup bu tepkime sonucunda tuz ve su ortaya çıkar. Ortamda oluşan çözelti halindeki tuzların çoğu eksi ile artı yüklü iyonlarına ayrılmış şekilde bulunur ve elektriği iletir. Tuz üretimi yer yüzündeki kaynakların işlenmesi sonucu elde edilmekle birlikte bu kaynakları oluşturan dünya üzerindeki sular ve bu suların

ise %97'sini okyanusların oluşturduğu gerçeği yanında, okyanuslardaki tuz rezervi pratik olarak bitmez tükenmez durumdadır (Aksel, 2014).

Dünya üzerinde eski çağlardan beri ekonomik öneme sahip olan tuzlar, denizlerde bulunan tuz kaynakları bakımından sıvı ve kayalarda bulunan tuz ise kaynakları bakımından katı olarak bulunmaktadır. Yer yüzünde bulunan tuz kaynaklarının başında dünyanın %80'ini kaplayan su kaynakları gelmektedir. Okyanuslar, toplam hacminin yaklaşık %3'ünü tuzların oluşturduğu su kaynaklarının başında geldiği bilinmektedir. Bazı iç denizlerde veya kara içi sularında bu oran % 15'e kadar çıkabilmektedir. Okyanus ve denizler gibi su kaynaklarının dışındaki diğer önemli tuz kaynakları ise, kaya tuzu yataklarından üretilerek elde edilen tuzlardır. Bugün bilinen, çok çeşitli tuz kaynağının işletilebilmesini sağlayacak teknolojik imkânlar mevcuttur.

1.1. Dünya Çapında Tuz Üretimi ve Tuz Tüketimi

Son zamanlarda, yıllık dünya tuz üretimi 200 milyon tonu aşmakla birlikte toplam miktarın yaklaşık üçte biri deniz sularından, diğer bir kısmı ise iç sulardan güneş yardımıyla buharlaştırılması ile üretilir. Diğer üçte biri ise hem yeraltında hem de yüzeyde kaya tuzu birikintisinin çıkarılmasıyla elde edilir. Hindistan ve Çin'de üretilen yıkanmış güneş tuzunun saflığı %99-99.5'e (NaCl, kuru bazda) ulaşırken Avustralya ve Meksika'da üretilen güneş tuzları ise % 99.7 -% 99.8 oranında saflığa ulaşabilmektedir. İşlenmiş kaya tuzu saflığı ABD ve Avrupa'da %97 ile %99 arasında değişmektedir. Vakumla buharlaştırılarak elde edilen tuzlar ise genellikle %99.8-99.95 saflıktadırlar (Sedivy, 2008). Sektörel gelişmelere paralel olarak tuz kullanımının yaygınlaşması ile birlikte dünya tuz üretimi de içinde bulunduğumuz yüzyılın başından itibaren hızla artmıştır. 1900'lü yıllarda yaklaşık 10 milyon ton olan dünya tuz üretim düzeyi 2000'li yıllarda 200 milyon ton değerine ulaşmıştır. 2006 verilerine göre dünya tuz üretiminin yaklaşık 80 milyon kadarı güneşin etkisi ile elde edilen tuzlardan, 60 milyon kadarı kaya tuzlarından ve 70 milyon kadarı ise tuzlu sulardan elde edilmektedir. Artıştaki en

büyük etken, kimya sanayiinde gözlenen olağanüstü gelişmeler ve dünyada kişi başına yıllık tuz tüketiminin artmasıdır. Gelişmiş ülkelerdeki tuz tüketimi ise kişi başına 100-200 kg seviyesine kadar ulaşmıştır. Bu üretim miktarı artan nüfus artışı, gelişen sanayileşme ve çok farklı alanlarda kullanılabilmesi gibi sebepler karşısında bu miktarlar gün geçtikçe artmaktadır.

Kimya endüstrisi, toplam üretimin yaklaşık %60'ını kullanan en büyük tuz tüketicisi konumunda yer almaktadır. Bu endüstride, tahminlere göre dünya tuz üretiminin yaklaşık %60'ı sodyum karbonat, sodyum klorür, sodyum hidroksit ve sodyum sülfat üretimi de dahil tuzu temel olarak petrol arıtımı, petrokimya, organik sentez, cam üretimi, gübre üretimi gibi daha düşünülemeyecek kadar çok fazla sektörlerde ve çok çeşitli kimyasal ürünlere dönüştürülmekte kullanılmaktadır (Kılıç, 2001).

En büyük ikinci tuz kullanıcısı insanlığın kendisidir. İnsanların fizyolojik işlevlerini ve beslenme alışkanlıklarını desteklemek için üretilen toplam tuzun yaklaşık %30'una ihtiyacı vardır. Gıda için tuz, yüzlerce kaliteye sahip binlerce üreticiden elde edilen, en çok alınan ve satılan ürün olup, yemek üretimi ve yemek pişirme için sofraya tuzu olarak kullanılmaktadır. Yollardaki buzlanmaları çözme, su arıtma, soğutma suyu üretimi ve daha birçok küçük uygulamalar için üretilen tuzun yaklaşık %10'u kullanılmaktadır.

I. Besin Maddesi Olarak

- Yemeklerde
- Ekmek yapımında
- Gıda maddelerinde

II. Tarım Alanında

- Hayvan yeminde
- Hayvan yalamasında
- Gübre üretiminde özellikle K_2SO_4 , $MgSO_4$, KNO_3 , NH_4SO_4 gibi
- Yabani otların imhasında

III. Tıp Alanında

- Enjeksiyonda
- Kompres yapımında

IV. Trafik Alanında

- Karayolları buz mücadelesinde
- Demiryolları buz mücadelesinde

V. Sanayide

- Küçük sanayide; Konserve yapımı, Et ve balık, Mandracılık (Tereyağı, Peynir), Gübre, Dericilik, Kozmetik alanında, Su yumuşatmada.
- Büyük sanayide; Çeliğe sertlik vermede, Soğutmada, Tekstil alanında.
- Kimya sanayide; Sodyum Karbonat üretiminde, Klor üretiminde, Sodyum Hidroksit üretiminde, Sodyum üretiminde, Sodyum Sülfat üretiminde, Kalsiyum Klorür üretiminde, Sodyum Nitrat üretiminde, Hidroklorik Asit üretiminde, Sodyum Bisülfat üretiminde, Sodyum Siyanit üretiminde, Sodyum Klorat üretiminde kullanılmaktadır.

Doğal tuzlarda safsızlıklar; Tuzdaki sodyum klorür her zaman aynıdır. Farkı yaratan tuzlardaki safsızlıklardır. Safsızlıkların kaynağı, çözünmez bileşenler hariç karadan taşınan tüm su akıntıları denizlere döküldüğünden deniz sularıdır. Göl tuzları, değişken miktarlarda çevredeki kayaların zeminden sızan bileşenleri içerir. Tuz gölü kimyası kendi başına bir bilim oluşturabilmektedir.

Kalsiyum sülfat en kalıcı tuz safsızlığı oluşturmaktadır. Kaya tuzu içinde kalsiyum sülfat, anhidrit (CaSO_4), hemihidrit($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) veya polihalit ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olarak bulunur. Alçı hem deniz tuzu hem de göl tuzu içinde bulunur. Doğal tuzlu sular, kural olarak, kalsiyum sülfat ile doyurulur (Sedivy, 2006).

Çizelge 1.1. Çeşitli Tuz türlerinin bileşenleri

Safsızlık	Kaya Tuzu	Deniz Suyu	Göl Suları	Brines
CaSO ₄	0.5 - 2%	0.5 - 1%	0.5 - 2%	Saturated
MgSO ₄	Traces	0.2 - 0.6%	Traces	Traces
MgCl ₂		0.3 - 1%	Traces	
CaCl ₂			Traces	
Na ₂ SO ₄			Traces	
KCl			Traces	
NaBr			Traces	
Insolubles	0.1 - 10%	0.1 - 1%	0.1 - 10%	

Magnezyum tuzları her zaman deniz tuzu içinde, genellikle magnezyum klorür veya magnezyum sülfat olarak farklı miktarlarda bulunmaktadır. Göl tuzlarında, örneğin Hindistan'daki Rajasthan'daki Sambhar Gölü tuzlarında veya Ürdün'den Azrak tuzlarında sülfat iyonları genellikle sodyum sülfat olarak bulunur. Magnezyum klorür örneğin Ölü Deniz tuzlu sularında kalsiyum klorür ile birlikte de bulunabilmektedir. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda potasyum klorür ve sodyum bromür de bulunur.

Deniz suyunun ana bileşenleri, bir altılı sulu sistem oluşturan Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ iyonlarını içerir. Buharlaştırma ile çeşitli basit tuzların, tuz hidratlarının, çift tuzlarının ve daha yüksek karmaşıklığa sahip tuz fazlarının bir kristalizasyon dizisi oluşmaktadır (bkz. Çizelge 1.1). Teknoloji, jeokimya ve çevresel değerlendirme prosedürleri için, fazların var olabileceği veya birlikte bulunabileceği sıcaklık-basınç bileşim aralıkları bilgisi önemlidir.

Pitzer ve arkadaşları tarafından iyon etkileşim denklemlerinin geliştirilmesi (Pitzer, 1973), çok iyonlu kuvvetlere sahip çok bileşenli elektrolit çözeltilerinin termodinamik tedavisi için pratik bir çerçeve sağlamıştır. İkincisi, iyonik kuvvetlerin tipik olarak 5 ile 30 mol/kg H₂O arasında değiştiği NaCl, KCl, MgCl₂ veya CaCl₂ gibi tuzlara göre doymuş çözeltiler için özellikle önemlidir. Okyanusal

tuzlar da dahil olmak üzere çeşitli elektrolit sistemleri için Pitzer katsayıları ve uyumlu çözünürlük sabitleri kümeleri oluşturmakiçin çok çaba sarf edilmiştir (Voigt, 2001).

Çizelge 1.2. Okyanus tuz sisteminde önemli stabil kristalleştirme tuzları.

Halite	NaCl	Kainite	4KCl·4MgSO ₄ ·11H ₂ O
Sylvite	KCl	Glaserite	3K ₂ SO ₄ ·Na ₂ SO ₄
Bischofite	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Bloedite	Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O
Mirabillite	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Loeweite	6Na ₂ SO ₄ ·7MgSO ₄ ·15H ₂ O
Thenardite	Na ₂ SO ₄	Vanthoffite	3Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄
Arcanite	K ₂ SO ₄	Picromerite	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O
Epsomite	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Leonite	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O
Hexahydrate	MgSO ₄ ·6H ₂ O	Langbeinite	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄
Kieserite	MgSO ₄ ·H ₂ O	Glauberite	Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Syngenite	K ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ ·H ₂ O
Anhydrite	CaSO ₄	Pentasalt	K ₂ SO ₄ ·5CaSO ₄ ·H ₂ O
Camallite	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	Polyhalite	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·2CaSO ₄ ·2H ₂ O
D'Ansite	3NaCl·9Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄		

Ülkemizde tuzun çıkarılması; Cumhuriyet tarihimizde özel yasa hükümlerine tabi olmuştur. Bu konuda çıkartılan 11.12.1936 tarihli 3078 sayılı Tuz Kanunu 26.06.2001 tarihine kadar yürürlükte kalmıştır. Bu kanunun yürürlük süresi içinde bir takım değişiklikler yapılmış, ancak tuz stratejik öneme sahip ürünler arasında yer almıştır. Bu sebeple ham tuz çıkarılması Devlet tekelinde tutulmuştur. Bu görevi Tekel adı altında faaliyet gösteren kurum üstlenmiştir. (Tekel'in eski adı İnhisarlar İdaresi) 3078 Sayılı Tuz Kanunu'na göre içinde %96 Sodyum Klorür (NaCl) bulunan her türlü madde tuz olarak adlandırılmakta idi.

Bu yasal düzenleme 26.06.2001 tarihine kadar devam etmiş ve 3078 sayılı Tuz Kanunu 26.06.2001 tarihinde yürürlükten kaldırılmış ve Maden Kanunu kapsamına alınmıştır.

Bu çalışma, ülkemizde üretilmeyen Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺ in Cl⁻ ve SO₄²⁻ gibi bileşikler üretilir olacaktır. Dünyada 60 milyon civarı kimyasal madde bilinmekte

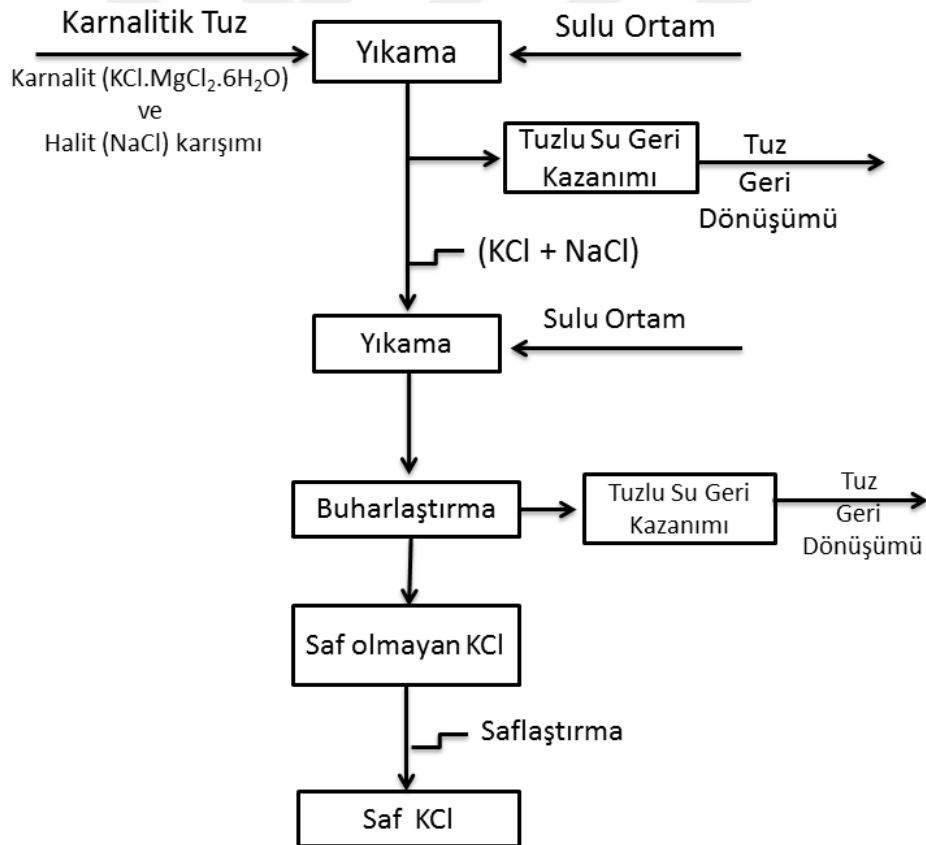
olup, bunun maddeleri yaklaşık 80 bin civarında olanı endüstride kullanılmaktadır. Ülkemizde ise 2600 civarı kimyasal madde üretilmektedir. Türkiye'nin dünya kimya ticaretinde pazar payı %1'in altındadır. Endüstride kullanılan kimyasal maddelerden bazılarının ülkemizde üretilir hale getirilmesi ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmamızda Konya bölgesinde bulunan, göl sularından tuz elde eden işletmelerin NaCl ve Na₂SO₄ eldesinden sonra geriye kalan tuz karışımları kullanılmıştır. Bu tuz karışımlarının değişik bölgelerinden alınan örneklerde farklı analiz sonuçları olmasına rağmen elde edilen birkaç numune bir kaba konularak homojen hale getirilip analiz edilmiştir. Bu numune üzerinden çalışmalar yürütülmüştür. Benzer tuz numuneleri kullanılarak, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺ in Cl⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarının birbirinden ayrılması için çalışma şartları ve çift tuz oluşumuna sebep olan Mg²⁺ ve SO₄²⁻ gibi iyonların bir şekilde maskelenmesi ve ortamdan uzaklaştırılması sağlanarak saflaştırma işlemlerinin nasıl yapılabileceği incelenmiştir. Çalışmalarımızda bazı farklı ayırma teknikleri denenmiş ve bunlardan en başarılı olunan ve literatürlerde desteklenen çalışmalar teze dahil edilmiştir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

A. F. Nylander (1972): Potasyum klorürü karnalit($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve halit(NaCl) içeren karnalitik tuz karışımından üretmişlerdir. Tuz, katı fazda KCl - NaCl karışımının magnezyum klorürden ayrılması için sulu ortamda çözülmesi ile seçici olarak uygulanmıştır. Bu karışım, NaCl 'nin hemen hemen tamamının çözünmesi için yeterli miktarda su ile karıştırılmış ve daha sonra karışımı buharlaşmaya tabi tutmuşlardır. KCl , sistemden kristalleşerek en az gübre olarak kullanılabilen %95 saflıkta KCl 'yi geri kazanmak için yıkama ile saflaştırmaya çalışmışlardır.



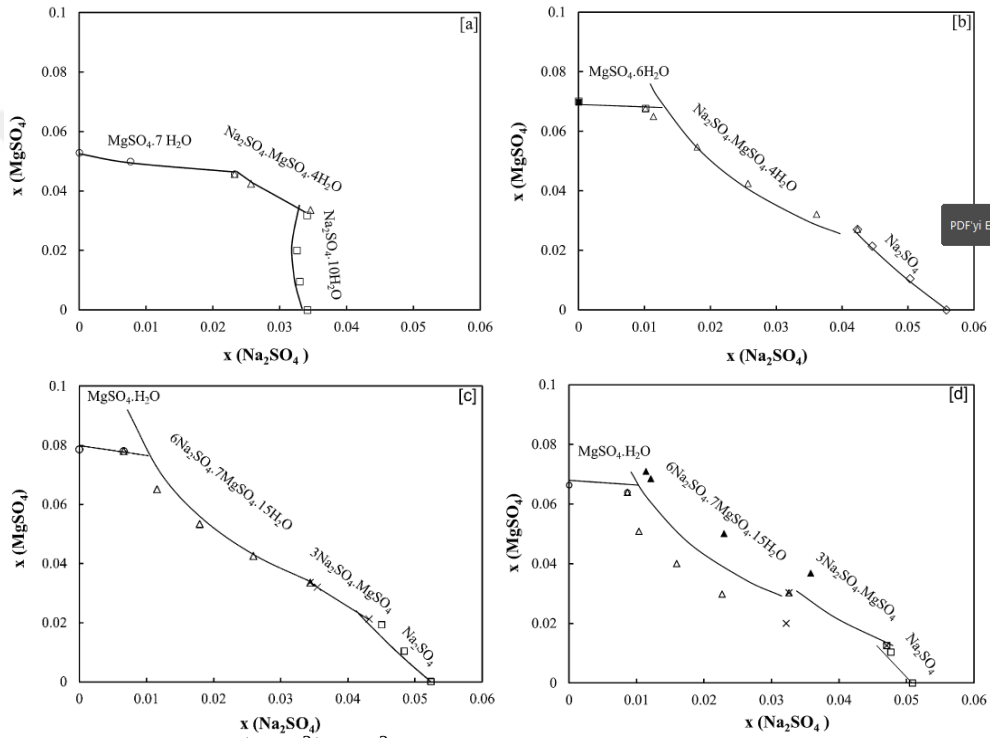
Şekil 2.1. Uygulanan deneysel çalışmaların şematik gösterimi.

M. Altın ve arkadaşları (2016): Aydıncık/İçel dolomitlerinden özütleme-karbonatlaştırma-buharlaştırma yöntemleri kullanılarak magnezyum klorür ($MgCl_2$) taneciklerinin üretilme konusunu çalışmışlardır. Araştırma sonucunda yan ürün olarak aragonit kristallerinden oluşan çöktürülmüş kalsiyum karbonat elde etmişlerdir. Karbonatlaştırma işleminden sonra elde edilen magnezyum yönünden zengin bir çözeltiden kontrollü bir şekilde buharlaştırarak $MgCl_2$ taneciklerini üretmişlerdir. Sonuç olarak, elde edilen ürünler yüksek saflıkta olarak kazanmışlardır.

M. Hancer ve arkadaşları (2000); Flotasyon uygulamalarından bilindiği kadarıyla K^+ ve Mg^{2+} iyonlarının çift tuzları olan Kainit ($KClMgSO_4 \cdot 3H_2O$) ve karnalit ($KClMgCl_2 \cdot 6H_2O$)'in flotasyonunun çok zor olduğu ve kesinlikle potasyumun kazanılmasını sağlamak için Schoenite ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) ve Sylvite (KCl) gibi diğer tuzlara dönüştürmeye çalışmışlardır. Bu çift tuzların flotasyon karakterizasyonlarını hem katyonik hem de anyonik kollektörler yardımıyla çok hassa bir şekilde laboratuvar ortamında yapmışlardır. Deneysel sonuçlar önceki çalışmalar ve bulgular eşliğinde karşılaştırmışlardır. Buna ilaveten Schoenite ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$)'in yükü pH'nın fonksiyonu olarak elektroforetik ölçümlerdeki dengesizliğinden belirlemişlerdir. Schoenit yüzey hidroliz reaksiyonu ile açıklanabilen 3 adet yüke sahip olduğunu belirlemişlerdir. Bu yüzden bu tuzun flotasyon karakteristikleri; elektroforetik ölçümleri, solüsyon kimyasal hesaplamaları, mikroflotasyon sonuçları gibi faktörlere dayandırılmıştır.

S. K. Bhattacharia ve arkadaşları (2015); geniş kapsamlı bir termodinamik model sulu $Na^+ - K^+ - Mg^{2+} - SO_4^{2-}$ kuaterner sistem için geliştirilmiş olan teori rastgele olmayan iki sıvı elektrolit çözeltiye dayanmaktadır. Bu model, su-elektrolit ve elektrolit-elektrolit çifti başına ikili çift etkileşim parametresi ile ideal olmayan sıvı fazılar açıklanmaya çalışılmıştır. İkili etkileşim parametreleri sıcaklık bağımlılığı ayrıca bir Gibbs Helmholtz tip ifadesi ile ilişkili üç sıcaklık katsayısı ile ilişkilendirilmiştir. Uygun termodinamik verileri gerileyerek H_2O : ($Mg^{2+} SO_4^{2-}$), ($Na^+ SO_4^{2-}$): ($Mg^{2+} SO_4^{2-}$) ve ($K^+ SO_4^{2-}$): ($Mg^{2+} SO_4^{2-}$) çiftlerinin ikili etkileşim

parametrelerini elde etmişlerdir. 473.15 K'ye varan sıcaklıklara sahip alt sistemleri ile doygunluğa kadar elektrolit konsantrasyonları ve sulu Na^+ - K^+ - Mg^{2+} - SO_4^{2-} kuaterner sistemin çeşitli termodinamik özelliklerini doğru bir şekilde temsil eden eNRTL modeli. literatürdeki diğer eNRTL ikili etkileşim parametreleri ile entegre etmişlerdir.

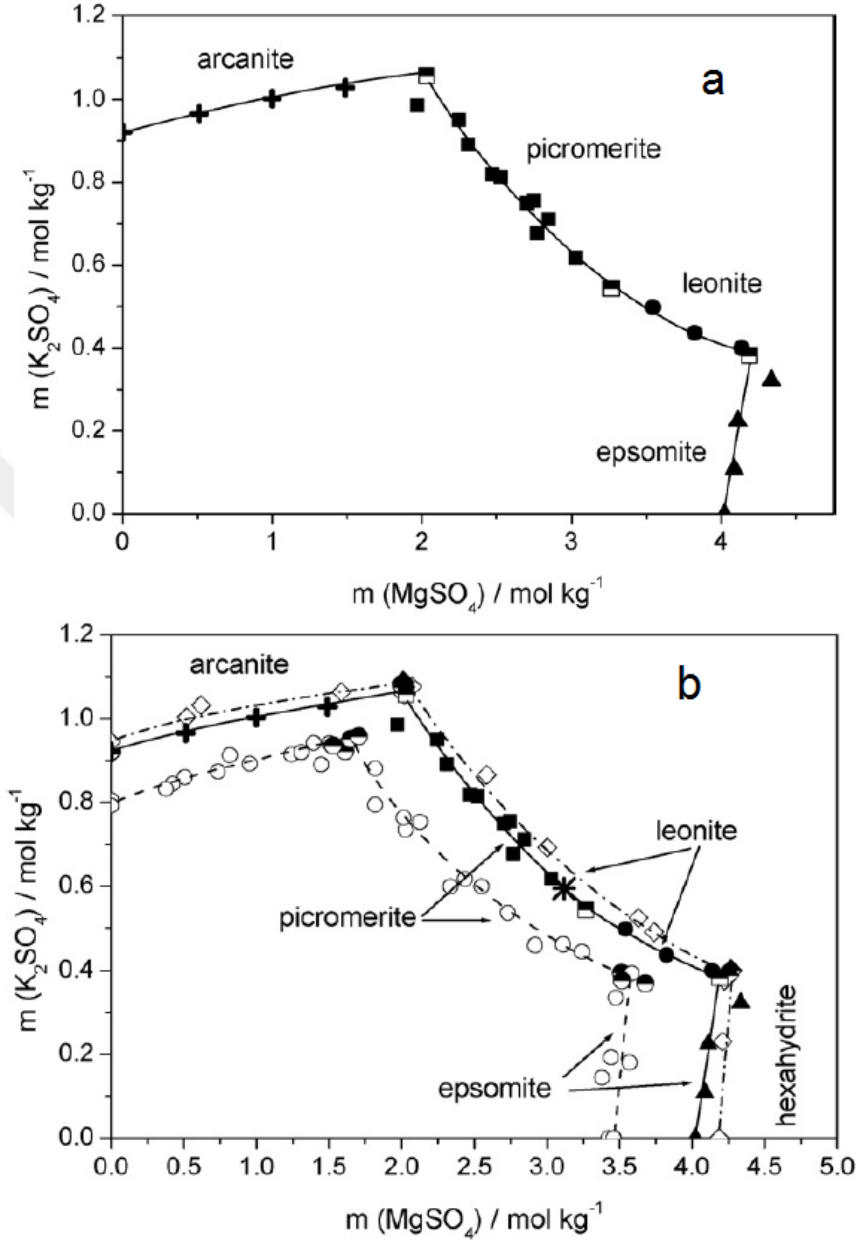


Şekil 2.2. Sulu Na^+ - Mg^{2+} - SO_4^{2-} Üçlü Sistemin Çözünürlüğü: Model sonuçlara sahip sembollerdeki deneysel verilerin karşılaştırılması koyu çizgilerle gösterilmiştir: (a) 298.15 K'de, (b) 298.15 K'de (c) 298.15 K'de ve (d) 298.15 K'deki çözünürlük grafikleri.

W. Voigt ve arkadaşları (2010); K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O sisteminin politermal çözünürlük diyagramı, artan sıcaklıkla bu sırayla ortaya çıkan pikromerit, leonit, langbeinit, üçlü çift tuz oluşumunu göstermektedir. 314.15 K and 320.65 K arasındaki sıcaklık aralığında, pikromerit ve leonit birlikte bulunduğu

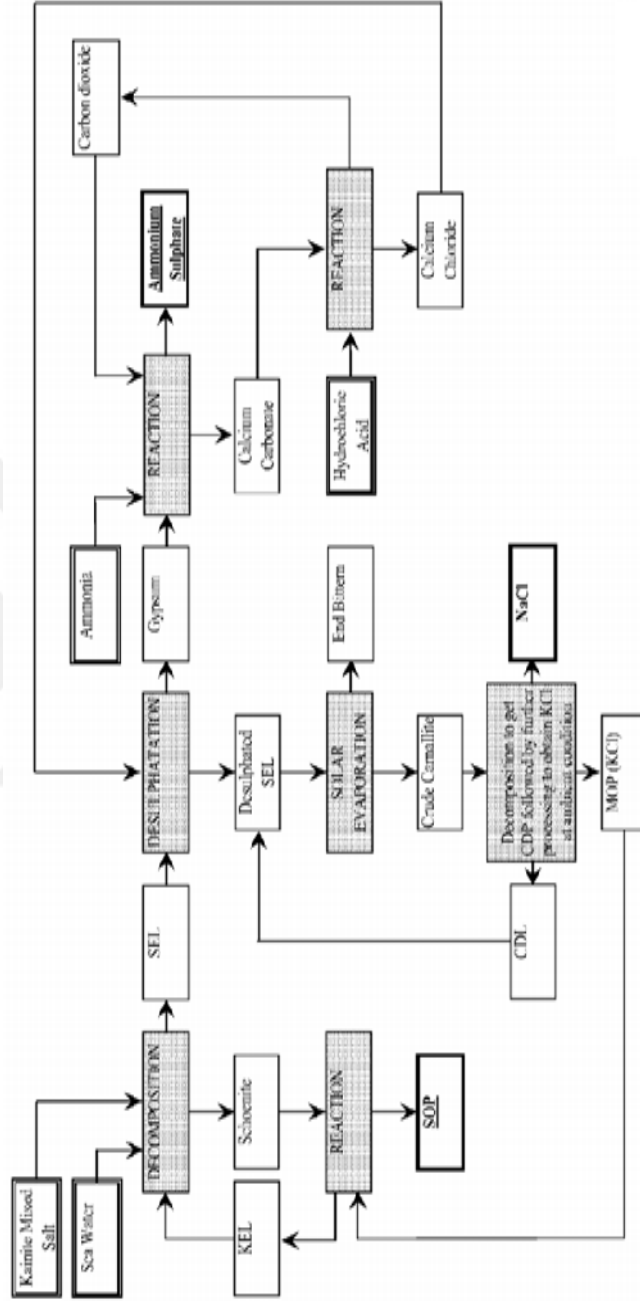
görülmektedir. Literatür araştırmalarında, bu sıcaklık aralığında izotermal faz denge verisi eksikliğini belirlemişlerdir. Bu nedenle, 318 K'daki K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O sisteminde tüm konsantrasyon aralığındaki çözünürlüklerini belirlemişlerdir. Epsomit, leonit, pikromerit ve arkanitlerden oluşan katı fazlar artan potasyum sülfat konsantrasyonu ile oluşmaktadır. Leonit ve picromerit iki tuzlu bir nokta araştırma sıcaklığında 0.618 molal K_2SO_4 ve 3.030 molal $MgSO_4$ olarak belirlenmiştir.





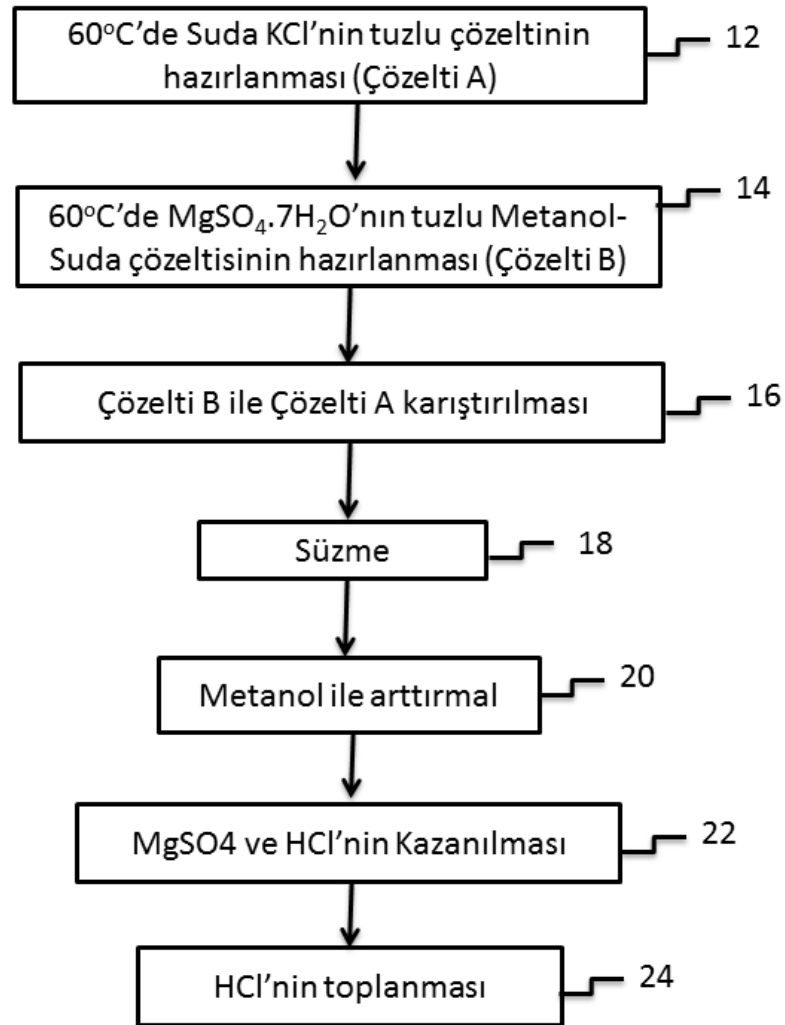
Şekil 2.3. 318 K'de K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O sisteminin çözünürlük diyagramı; (a) yarı dolu sembolü, iki tuz noktası (arcanit: K_2SO_4 ; epsomit: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) ve (b) bu çalışma 318 K dolu sembolü; yıldız, 318K'de iki tuz noktalı pikromerit – leonit; (o) 308 K'de; (♦) 323 K'de; yarı dolu sembolü, iki tuz noktası.

P.K. Ghosh ve arkadaşları (2015); Magnezyum hidroksit üretimi ile hazırlanan kainit karıştırılmış tuzdan elde edilen potasyum (SOP) ve amonyum sülfat gübrelerinin sülfatlarının geri kazanımı için entegre bir işlem gerçekleştirmişlerdir. Bu işlemi kullanarak, diğer aşamaların yanı sıra, hidroklorik asit ilavesiyle kalsiyum karbonattan kalsiyum klorür üretilmesini; katı Schoenite elde etmek için kainit karışık tuzunun su ile ayrıştırılması sırasında akışkan sıvı olarak elde edilen Schoenite'nin son çözeltisinin (SEL) desülfatasyonu için kullanılan kalsiyum klorür; amonyum sülfat çözeltisi ve katı kalsiyum karbonat üretimi için amonyak ile birlikte ortaya çıkan alçı ve karbon dioksitin kullanılması, ikincisi işlem içinde geri dönüştürülmüştür; Desüfatlanmış SEL'den karnalit üretimi: Karnalit ayrıştırılarak, Schoenite'ten SOP'un hazırlanmasında kullanılan saf potasyum klorür (KCl) elde etmek üzere ortam koşulları altında daha da rafine etmiş oldukları karnalit'in ayrılmış ürününü (CDP) geri kazanmak için ayırmışlardır. Katı halde amonyum sülfat geri kazanımı dışında, gerektiğinde tüm işlemleri çevre sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.4. Veri girişi olarak deniz temelli çözelti Amonyak ve hidroklorik asit tuz karışımı kullanılarak amonyum sülfat ve potasyum sülfatın üretilmesi için yeni entegre edilmiş proses.

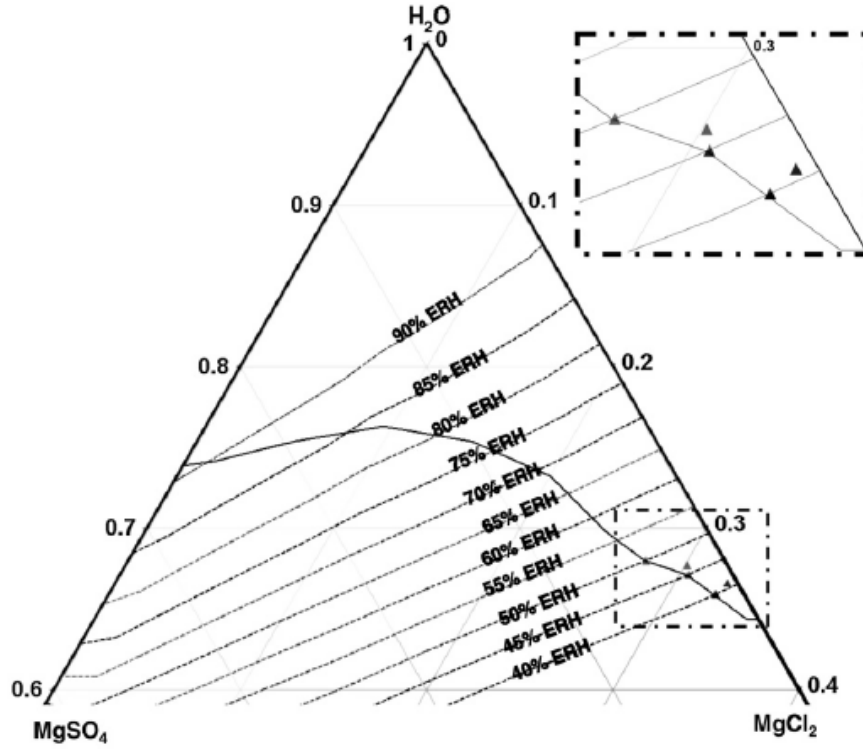
J.-M. Lalancette ve arkadaşları (2013); Metoda göre, magnezyumun geri dönüşümü magnezyum sülfat ve hidroklorik asitin uygun üretim yöntemi ile sonuçlanan magnezyum klorür ve sülfürik asitin reaksiyonu ile geri dönüşümü gerçekleştirilmiş ve bir sulu alkol çözeltisindeki magnezyum sülfat ile potasyumun klorür reaksiyonunu kapsamaktadır.



Şekil 2.5. Çalışmada kullanılan akış şeması

J. A. Lukes ve arkadaşları (1970); Potasyum klorür ve magnezyum sülfat üretmek için önerdikleri metod, söz konusu sülfat reaksiyona sokularak potasyum sülfat veya potasyum sülfat çift tuzundan elde edilen epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ile çalkalanarak, magnezyum klorür içeren sulu bir ortamda 34°C 'yi aşmayan bir sıcaklıkta magnezyum sülfat hidrattan potasyum klorür ayrıştırılmıştır.

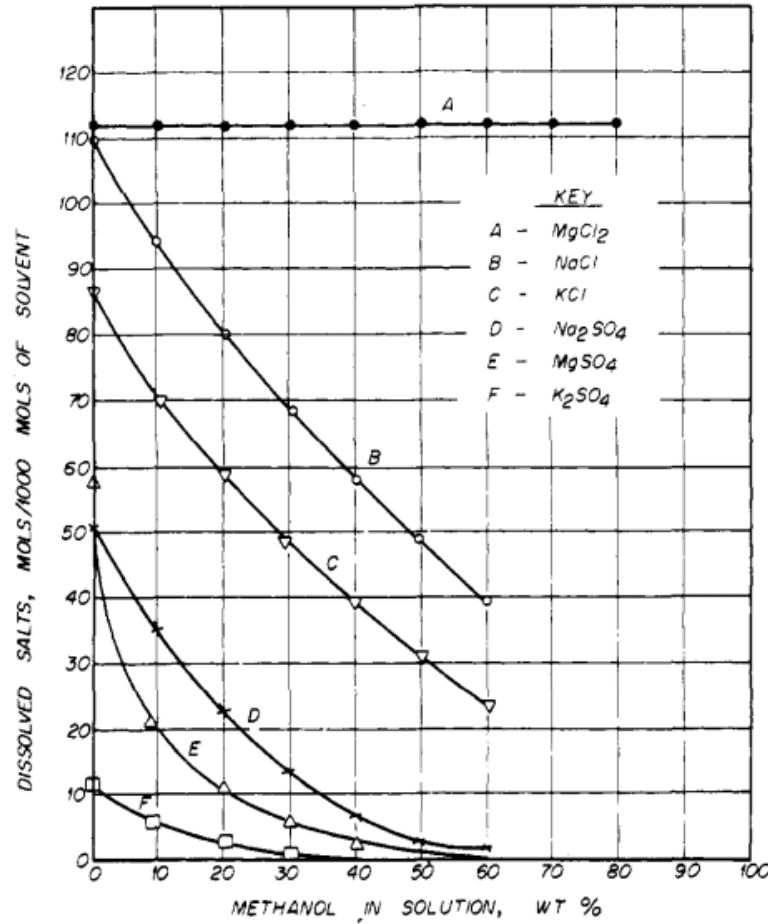
G. Lychnos ve arkadaşları (2002); Soğutma sistemlerinde sıvı kurutucu olarak kullanılan, güneş tuzu işlerinde yan ürün olarak elde edilen konsantre solüsyonlarının özellikleri ile ilgilenmişler. Konsantre edilmiş MgCl_2 - MgSO_4 - H_2O karışımları gibi ana işletme çözeltisindekine benzer bileşenlerde laboratuvarında örnek çözelti oluşturmuşlardır. Buhar basıncının ölçümleri bir izoteniscope kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yoğunluk ile viskozite ölçümleri birlikte rapor edilmiştir. Bu özellikleri temsil eden çeşitli teorik modelleri gözden geçirmişler ve deney sonuçları ile karşılaştırmışlardır; Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki ortalama buhar basıncı için %5 ve diğer iki özelliğin tercih edilen modelleri için daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Bu bulgulara dayanarak, ham deniz suyuna göre konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak çözelti denge bağıl nemi için bir ifade sağlanmıştır. Ana çözeltilerin buhar basınçlarının, sadece magnezyum klorür içeren çözeltilere benzer olduğu, ancak toplam tuzların benzer kütle fraksiyonuna sahip olduğu bulunmuştur. Önceden önerilen magnezyum klorür çözeltisi, önerilen soğutma sisteminin geliştirilmesi için makul bir model oluşturduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.6. Özellik ölçüm deneylerinde çözelti ortamlarını gösteren $\text{MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sistemleri için faz diyagramı.

J.A.F. Lozano (1976): Kaya tuzu üretiminden geriye kalan tuzlu su yaklaşık %2.6 potasyum sülfat ve %4.3 magnezyum sülfat içerdiğini belirlemişler. Diğer tuzların varlığında bu iyonların geri kazanmak çok zor olmuştur. Potasyum sülfat ve magnezyum sülfatın, Potasyum-magnezyum sülfat çift tuzu olarak geri kazanımı üzerine yeni bir metod geliştirmişlerdir. Bu metod belirtilen tuzların sulu metanol çözeltisi içerisinde çözünürlük karakteristiklerine dayanmaktadır. Sıcaklığın tuz kazanım miktarını etkilediği görülmüş ve %23 K_2O ve %13 MgO değerlerine kadar ulaşmışlardır. Bu ulaşılan değerler tuzların direkt gübre olarak kullanımına olanak sağladığı görülmüştür. Laboratuvar ve günlük 1 ton kapasiteli pilot sistem çalışmaları yapılmış ve prosesi mekanik ve kimyasal açıdan fizibilite etmişlerdir.

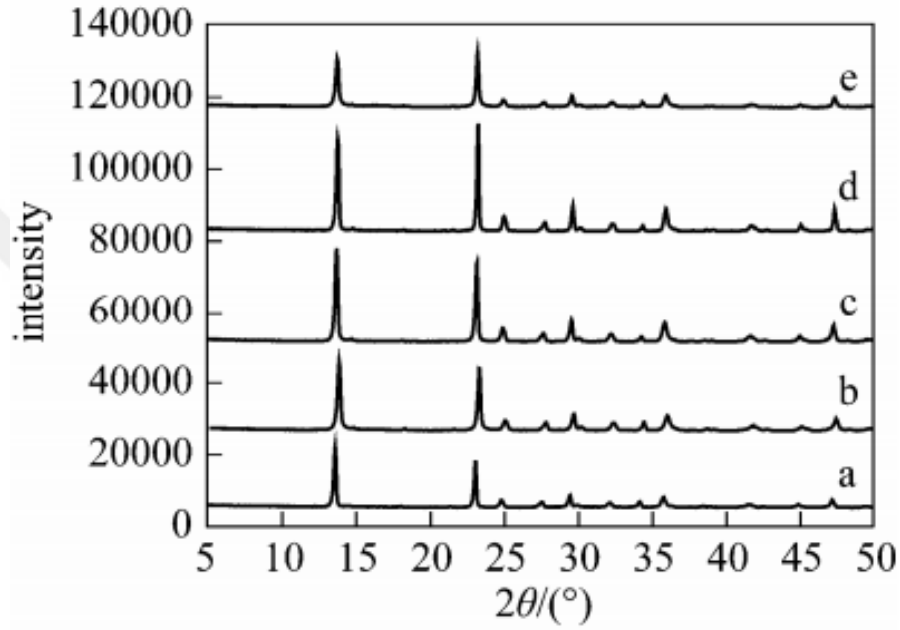
Optimum koşullarda çalışıldığında Potasyum Sülfatın %98 verimle ve sadece %0.21'lik metanol kaybıyla elde edildiğini belirtmişlerdir.



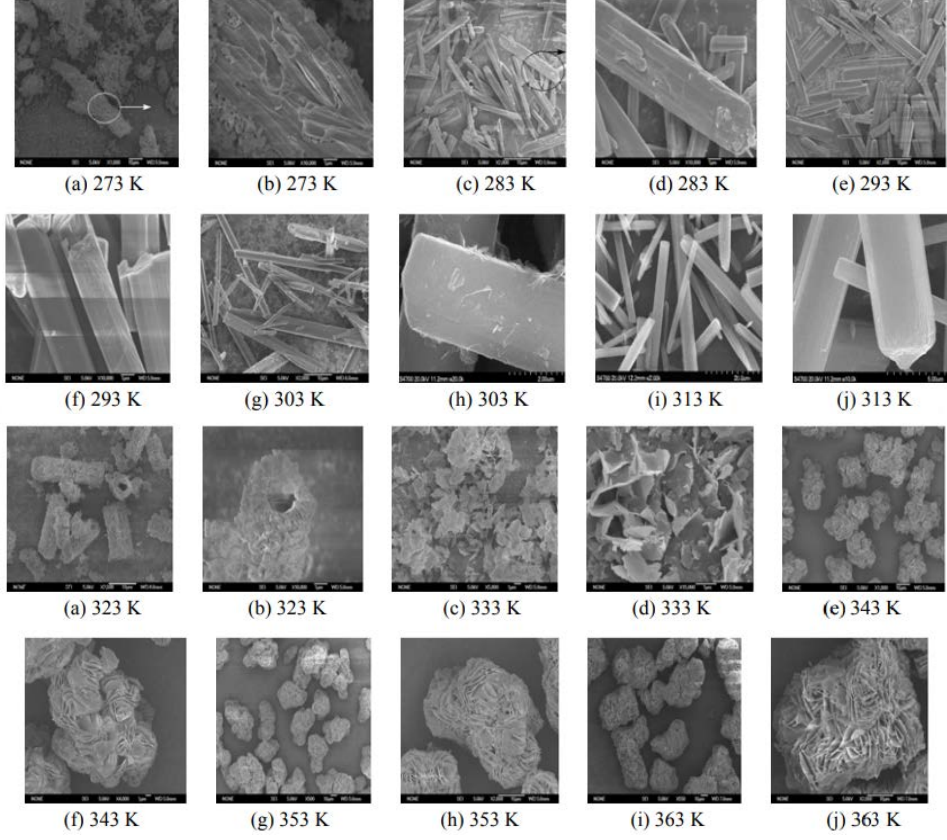
Şekil 2.7. 30 °C'de sulu metanol çözeltilerinde çeşitli tuzların çözünürlüğü.

C. Wenting ve arkadaşları (2009); Aşırı doymuş çözeltide 273 K ile 363 K arasında Na_2CO_3 ve MgCl_2 'ün reaksiyonu sonucu magnezyum karbonat hidratlarının homojen şekilde çöktürülmesi araştırılmıştır. Çökeltilerin morfolojisi, filtrasyonu ve bileşimleri karakteristik olarak detaylıca incelemişlerdir. 313-343 ve 363 K'de elde edilen magnezyum karbonat hidratları iyi morfoloji ve filtrasyon

karakteristik değerleri sergilemişlerdir. Ayrıca magnezyum karbonat hidratlarının 1073 K’de kalsine edilmesiyle yüksek saflıkta MgO (%97.6-%99.4) olarak elde etmişlerdir.



Şekil 2.8. Çöktürülmüş Magnezyum karbonatı XRD modelleri üzerinde sıcaklığın etkisi (a) 273 K; (b) 283 K; (c) 293 K; (d) 303 K; (e) 313 K



Şekil 2.9. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan magnezyum karbonat hidrat partikülleri için tipik SEM morfolojileri



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- Na_2CO_3 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- NaHCO_3 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- EDTA: Merck firmasından temin edilmiştir.
- pH 10 Tamponu
- Eriochrom Black T İndikatörü: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Anyonik Polielektrolit: Merck firmasından temin edilmiştir.
- HCl: Merck firmasından temin edilmiştir.
- HNO_3 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- KCl: Merck firmasından temin edilmiştir.
- K_2CrO_4 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- AgNO_3 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- BaCl_2 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- CaCl_2 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- Saf su
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

- Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı: Velp Scientifica ARE
- Hassas Terazi: Ohaus Adventurer
- Kaba Terazi: GEC Avery
- Vakum Pompası: Pakkens
- Etüv: Elektro-mag EV-018

- Atomik Absorpsiyon Cihazı: Perkin Elmer 3100
- Kül Fırını: Nüve
- pH Metre: Hanna Instruments, pH 211

3.2. Metod

3.2.1. Tuz Karışımlarının Saflaştırılması

3.2.1.1. Kirli Tuzun Temizlenmesi

Konya bölgesinde bulunan, göl sularından tuz elde eden işletmelerin NaCl ve Na₂SO₄ eldesinden sonra geriye kalan içerisinde farklı boyutlarda kum ve organik atıklar içeren kirli tuz karışımlarından 100 g tartılarak bir behere aktarıldı. Üzerine 100 mL su ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile 60°C sıcaklığa kadar ısıtılarak içerisindeki tuz bileşenlerinin çözünmesi sağlandı. Çözünme tamamlanınca çözünmeyen kirlilikleri vakumla süzme işleminde güçlüklerle sebep olduğundan özel flokleştirme amaçlı kullanılan %0.1'lik anyonik polielektrolit çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden 1 mL kadar alınarak 60°C'de ve mekanik karıştırıcı kullanılarak yavaş bir şekilde karışmakta olan çözelti üzerine eklendi. Ekleme sonrası karıştırma kapatılarak 1-2 dk içerisinde çözünmeyen kirlilikler polielektrolit vasıtasıyla kabın dibine çöktürüldü. Dekante edilerek vakumla hızlı bir şekilde süzülmesi sağlandı. 100 g kirli tuzdan ortalama 5.5 g atık çamur elde edildi ve 126 mL sarımsı berrak tuz çözeltisi Çözelti A elde edildi.

Çözelti A: Hacim:126 mL, yoğunluk: 1.30 g/mL, %K⁺: 7.30, %Na⁺: 6.09, %Mg²⁺: 3.54, %Cl⁻: 11.05, %SO₄²⁻: 20.64 şeklinde analiz sonuçları belirlenmiştir.

3.2.1.2. Çift Tuz Kristallerin Ayrılması ve Değerlendirilmesi

3.2.1.2.1.Çözelti Ortamından Leonitin (K₂SO₄·MgSO₄·4H₂O) Kazanımı

Kirli tuz karışımı temizleme işlemi sonrası elde edilen 126 mL sarımsı berrak Çözelti A oda koşullarında 4 saat soğumaya bırakılarak karışımın kristallenmesi sağlandı. Kristallenme sonrası vakumlu süzme işlemi ile kristaller

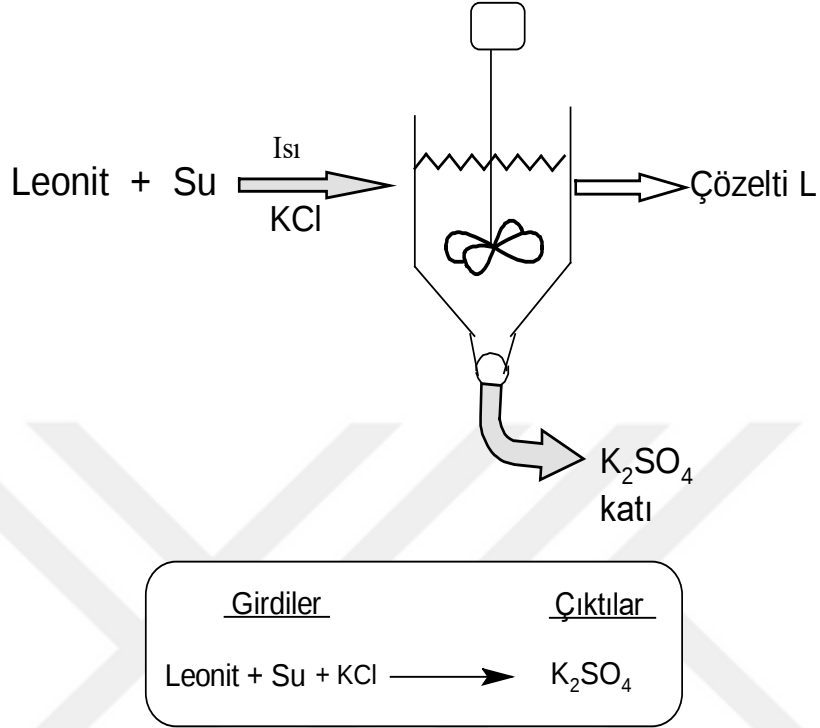
ayrıldı ve oda koşullarında kurutuldu. 17.514 g olarak elde edilen kristaller analiz edildi ve leonit olduğu analiz sonucunda belirlendi. Süzme sonrası geriye kalan çözelti B, 98 mL olarak belirlendi.

Leonit Bileşeni: kristal suyu: Teo:%19.65; Den: %20,07; %K⁺: Teo:%21.34; Den: %20.56, %Na⁺: Teo:%0.00; Den: %0.16, %Mg²⁺: Teo:%6.64; Den: %6.27, %Cl⁻: Teo:%0.00; Den: %0.25, %SO₄²⁻: Teo:%52.37; Den: %50.92 şeklinde analiz edilmiştir.

Çözelti B: Hacim:98 mL, yoğunluk: 1.28 g/mL, %K⁺: 6.56, %Na⁺: 7.92, %Mg²⁺: 3.71, %Cl⁻: 14.40, %SO₄²⁻: 19.60 şeklinde analiz sonuçları belirlenmiştir.

3.2.1.2.2 . Leonitten Potasyum Sülfat Üretimi

36.6 g Leonit tartılarak 50 mL saf suda 70 °C sıcaklıkta çözöldü. Bu leonit çözeltisine 14.9 g potasyum klorür (KCl) yavaş yavaş eklenerek 1 saat 70 °C de karıştırıldı. Karıştırma sonrası oluşan katı çökelti süzöldü ve katı madde 10 mL saf su ile yıkandı. Kurumuş çökelti 21.62 g olarak elde edilip süzöntü hacmi 36 mL ve yoğunluğu 1.20 g/mL olarak ölçöldü.



Şekil 3.1. Potasyum sülfat üretim prosesi

K₂SO₄ Bileşeni: %verim: 63.28, %K⁺: Teo:%44.82; Den: %44.98, %Na⁺: Teo:%0.00; Den: %0.10, %Mg²⁺: Teo:%0.00; Den: %0.17, %Cl⁻: Teo:%0.00; Den: %0.90, %SO₄²⁻: Teo:%55.17; Den: %54.13 şeklinde analiz edilmiştir.

Çözelti L: Hacim: 36 mL, yoğunluk: 1.20 g/mL, %K⁺: 13.50, %Na⁺: 0.00, %Mg²⁺: 5.54, %Cl⁻: 16.21, %SO₄²⁻: 17.27 şeklinde analiz sonuçları belirlenmiştir.

3.2.1.3. Çözelti Ortamından Magnezyum Karbonat'ın Kazanımı

20.94 g Na₂CO₃ ve 3,4 g NaHCO₃ tartılıp 60 mL suda çözöldü ve leonit kristalleri çözeltiden uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan çözelti B üzerine karışma devam ederken yavaş yavaş eklendi. Karıştırma 1 saat daha manyetik karıştırıcı kullanılarak devam ettirildi. Sonrasında çözelti ortamında oluşan magnezyum karbonat çökeltisi vakumlu süzme düzeneği kullanılarak süzöldü. Süzme işlemi

sonrası elde edilen katı süzgeç kağıdından bir behere aktarıldı ve üzerine 100 mL saf su eklenerek 15 dk karıştırılarak tekrar filtrelendi. Bu işlem 2 kez tekrarlanıp elde edilen 200 mL'lik yıkama suyu Çözelti D ise ilk süzülen çözelti içerisine eklenerek çözelti C içerisine eklendi. Elde edilen MgCO_3 kurutuldu ve 13.171 g olarak elde edildi.

MgCO_3 Bileşeni: $\%K^+$: Teo:%0.00; Den: %0.21, $\%Na^+$: Teo:%0.00; Den: %0.48, $\%Mg^{2+}$: Teo:%28.82; Den: %28.44, $\%Cl^-$: Teo:%0.00; Den: %0.41, $\%SO_4^{2-}$: Teo:%0.00; Den: %0.28 şeklinde analiz edilmiştir.

Çözelti C: Hacim:351 mL, yoğunluk: 1.09 g/mL, $\%K^+$: 1.13, $\%Na^+$: 6.99, $\%Mg^{2+}$: 0.12, $\%Cl^-$: 4.36, $\%SO_4^{2-}$: 4.32 şeklinde analiz sonuçları belirlenmiştir.

3.2.1.4. Çözelti ortamından Mirabilit'in ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Kazanımı

351 mL olarak geride kalan Çözelti C hacmi 118 mL kalana kadar buharlaştırıldı. Kalan bu çözelti içerisinde kristal oluşturulması için 1 gece 10 °C sıcaklığa soğutuldu. Filtrelenen kristaller çözelti ortamından ayrılıp üzerinde kalıntı iyonları temizlemek amacı ile 10 mL saf su ile yıkandı. Yıkama suyu ilk süzülen çözeltiye eklenerek geride Çözelti E kaldı. Elde edilen kristaller oda koşullarında kurutuldu ve miktarı 23.05 g olarak belirlenen sodyum sülfat dekahidrat analiz edildi.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Bileşeni: $\%K^+$: Teo:%0.00; Den: %0.58, $\%Na^+$: Teo:%14.29; Den: %14.13, $\%Mg^{2+}$: Teo:%0.00; Den: %0.04, $\%Cl^-$: Teo:%0.00; Den: %0.53, $\%SO_4^{2-}$: Teo:%29.81; Den: %29.48 şeklinde analiz edilmiştir.

Çözelti E: Hacim:110 mL, yoğunluk: 1.18 g/mL, $\%K^+$: 3.32, $\%Na^+$: 12.85, $\%Mg^{2+}$: 0.09, $\%Cl^-$: 15.84, $\%SO_4^{2-}$: 9.54 şeklinde analiz sonuçları belirlenmiştir.

3.2.1.5. Çözelti Ortamından Sülfat Anyonunun Uzaklaştırılması

100 mL olarak geride kalan çözelti E içerisinde bulunan sülfat (SO_4^{2-}) anyonunun CaSO_4 şeklinde ortamdan uzaklaştırıp tüm anyonların Cl^- anyonu olmasını sağlamak için SO_4^{2-} anyonuna ekivalent olacak şekilde ortama 13.02 g CaCl_2 eklendi. Vakumda süzme sonucu ortamdan uzaklaştırılan CaSO_4 tortusu yoğun çamur yapısında elde edildi. Bu çamur 50 mL saf su ile yıkandı ve geride kalan yıkama suyu olarak Çözelti G ilk süzülen çözelti ile birleştirilerek 137 mL çözelti elde edildi. 15.75 g CaSO_4 katısı kurutularak elde edildi. Oluşan 137 mL çözelti buharlaştırıldı ve kaynamakta olan sıcak çözelti olduğu gibi süzüldü. Elde edilen sıcak çözelti, çözelti F olarak belirtildi. Katı şekilde 26.23 g NaCl çöktürülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Çözelti F soğuyunca yeniden kristaller oluştu ve oda koşullarında soğuması sağlandıktan sonra filtrelenerek kurutulan katı, analizi sonucu 2,70 g %98 saflıkta KCl olduğu belirlendi. Tüm işlemler neticesinde geride kalan çözelti H analiz edilerek bileşenleri belirlendi.

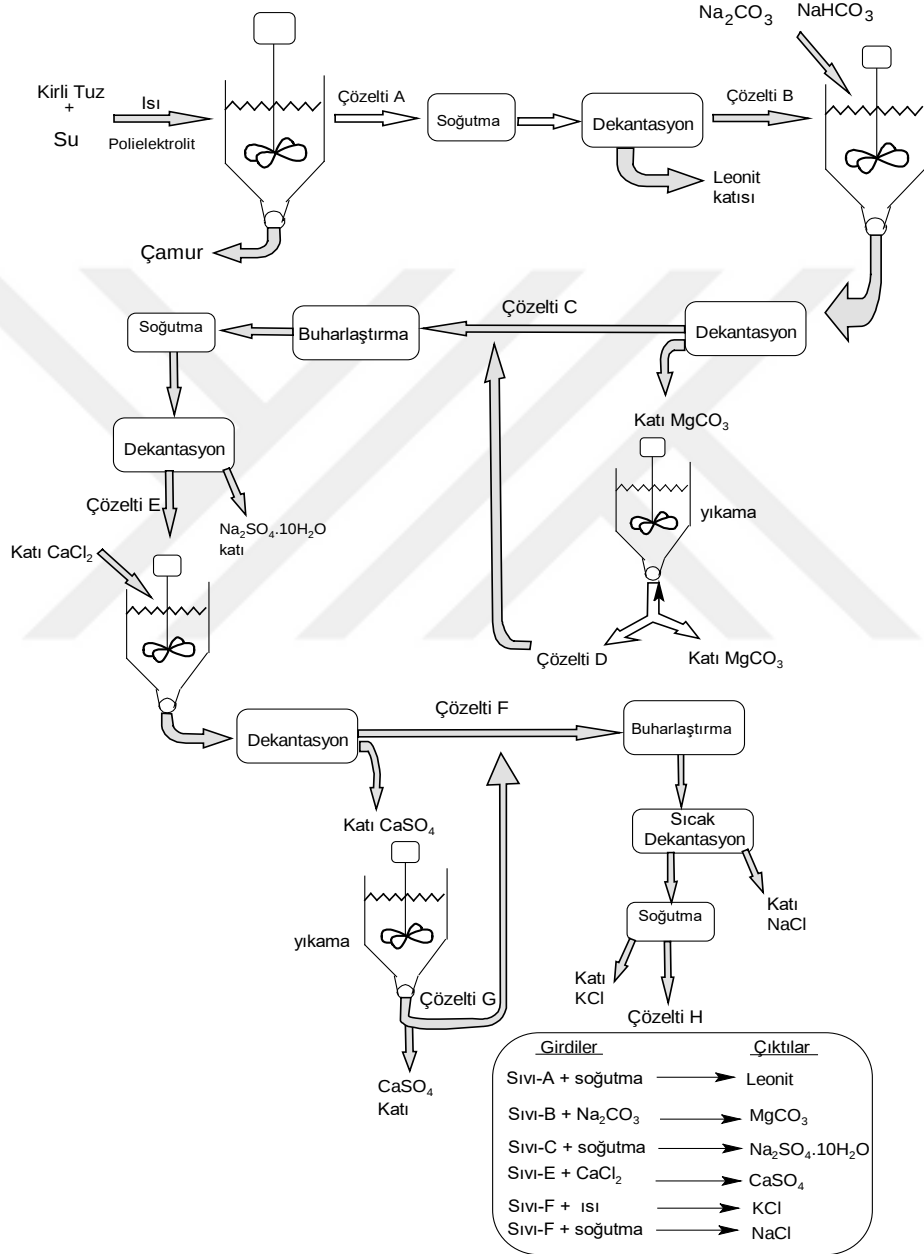
CaSO_4 Bileşeni: $\%K^+$: Teo:%0.00; Den: %0.14, $\%Na^+$: Teo:%0.00; Den: %0.41, $\%Mg^{2+}$: Teo:%0.00; Den: %0.05, $\%Ca^{2+}$: Teo:%4.69; Den: %4.63, $\%Cl^-$: Teo:%0.00; Den: %0.68, $\%SO_4^{2-}$: Teo:%71.50; Den: %70.56 şeklinde analiz edilmiştir.

Çözelti F: Hacim: 45 mL, yoğunluk: 1.216 g/mL, $\%K^+$: 7.15, $\%Na^+$: 8.79, $\%Mg^{2+}$: 0.05, $\%Cl^-$: 20.10, $\%SO_4^{2-}$: 0.07 şeklinde analiz sonuçları belirlenmiştir.

NaCl Bileşeni: $\%K^+$: Teo:%0.00; Den: %0.30, $\%Na^+$: Teo:%39.32; Den: %38.77, $\%Mg^{2+}$: Teo:%0.00; Den: %0.03, $\%Ca^{2+}$: Teo:%0.00; Den: %0.4, $\%Cl^-$: Teo:%60.68; Den: %59.83, $\%SO_4^{2-}$: Teo:%0.00; Den: %0.11 şeklinde analiz edilmiştir.

KCl Bileşeni: $\%K^+$: Teo:%52.3400; Den: %51.30, $\%Na^+$: Teo:%0.00; Den: %0.58, $\%Mg^{2+}$: Teo:%0.00; Den: %0.05, $\%Ca^{2+}$: Teo:%0.00; Den: %0.3, $\%Cl^-$: Teo:%47.65; Den: %47.60, $\%SO_4^{2-}$: Teo:%0.00; Den: %0.06 şeklinde analiz edilmiştir.

Çözelti H: Hacim: 39 mL, yoğunluk: 1.18 g/mL, %K⁺: 5.43, %Na⁺: 10.45, %Mg²⁺: 0.05, %Cl⁻: 21.11, %SO₄²⁻: 0.07 şeklinde analiz sonuçları belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Uygulanan deneysel aşamaların şematik gösterimi

3.2.2. Elde Edilen Bileşiklerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler**3.2.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi**

Tamamen çözünebilen tuzlar ve çözeltiler için uygun miktarda tartımlar alındı. Çözünmeyen $MgCO_3$ gibi bileşiklerde tartılarak çözünmesi için nitrik asit ile asitlendirildi. Çözünmüş numuneler deiyonize su ile 100 mL'lik balon jojeye aktarıldı. Standart çözeltileri derişim aralığına göre uygun seyreltmeler yapılarak AAS cihazında analiz değerleri belirlendi. Her analiz 3 kez tekrarlandı ve gerekli seyreltmeler göz önüne alınarak hesaplamalar ortalaması alınarak yüzde değerleri belirlendi. TSE'nin TS 4530 numaralı yöntemine göre yapıldı.

3.2.2.2. Arjantometri Yöntemi ile Klor Analizi

0.100 N Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması: Ağzı cam kapaklı tartım kabına 10 g kadar gümüş nitrat ($AgNO_3$) alınarak etüvde 100-110 °C'de 2 saat kadar kurutuldu. Desikatörde soğutulan maddeden 8.496 g alınarak 500 mL'lik balon jojeye aktarıldı. Önce bir miktar saf suda çözüldü. Daha sonra balon jojenin ölçü çizgisine kadar saf su ile dolduruldu. Böylece derişimi tam 0.100 N olan gümüş nitrat ($AgNO_3$) çözeltisi elde edildi. TSE'nin TS 4164 ISO 9297 numaralı yöntemine göre yapıldı.

0.100 N Gümüş Nitrat Çözeltisinin Ayarlanması: Gümüş nitratin saflık derecesinden emin olunmadığı durumlarda hazırlanan 0.100 N gümüş nitrat çözeltisi primer standart özellikteki sodyum klorür'e ($NaCl$) karşı ayarlandı.

Primer Standart Maddeler ile Ayarlanması: Primer standart olduğu bilinen $NaCl$ tuzu nem çekebilme ihtimaline karşı 100-110 °C'de 2 saat kadar bir etüvde kurutulduktan sonra kullanıldı. Kurutulduktan sonra desikatörde soğutulan $NaCl$ 'den 0.100 -0.200 g civarında duyarlı olarak tartılır. Yaklaşık 100 ml'lik çözelti hâline getirildikten sonra mohr yöntemine göre titre edilerek ayarlama işlemi yapıldı. Her analiz 3 kez tekrarlandı ve ortalaması alınarak sonuçlandırıldı.

3.2.2.3. EDTA Titrasyonu ile Ca^{2+} ve Mg^{2+} Katyon Analizi

EDTA Çözeltisinin Hazırlanması: $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (Titriplex III) tuzundan bir miktar madde 80°C 'de etüvde 1 saat kadar bekletildi. Bundan dikkatle 7.448 g tartılarak 1000 mL'lik balon jojede çözüldü ve saf suyla 1000 mL'ye tamamlandı. Bu şekilde elde edilen çözeltinin konsantrasyonu 0.020 M olarak elde edilmiş oldu. TSE'nin TS 4474 ISO 6059 numaralı yöntemine göre yapıldı.

Eriochrome black T indikatörünün hazırlanması 20 g sodyum klorür (NaCl) tartılıp havanda dövülerek iyice ezildi. 0.1 g eriochrome black T (erio T) indikatörü tartılarak sodyum klorür üzerine eklendi ve toz hâline gelinceye kadar iyice öğütüldü. Bu şekilde derişik olan indikatör 200 kat seyreltilmiş hale geldi.

pH 10 Tampon Çözeltisi: 3.35 g NH_4Cl tuzu ile 28 mL derişik amonyak (%25'lik NH_3) karıştırılarak çözüldü ve saf suyla 50 mL'ye tamamlanarak hazırlandı.

EDTA ile Magnezyum Tayini: Tartımı bilinen numune bir erlene aktarıldı. Hacmi yaklaşık 50 mL'ye tamamlandı ve üzerine hazırlanmış olan 10 ml kadar pH=10 tampon çözelti eklendi. 5–6 damla indikatör (eriochrom black T) konularak renk maviye dönünceye kadar ayarlı EDTA çözeltisiyle titre edildi.

EDTA ile Kalsiyum Tayini: Tartımı bilinen numune bir erlene aktarıldı. Hacmi yaklaşık 50 mL'ye tamamlandı ve üzerine 10 ml kadar pH=12 tampon çözeltisi eklendi. 5-6 damla indikatör (kalkon) eklendi ve renk maviye dönünceye kadar ayarlı EDTA çözeltisiyle titre edildi. Her analiz 3 kez tekrarlandı ve ortalaması alınarak sonuçlandırıldı.

3.2.2.4. Gravimetrik Analiz ile Sülfat Miktarının Hesaplanması

Gravimetrik Metot: Yöntem genel olarak BaCl_2 ile SO_4^{2-} asidik ortamda BaSO_4 şeklinde çöktürülerek ağırlık farkından hesaplanır. 10 mg/L ve üzeri derişimlerde ölçüm için uygun bir metoddur ve her analiz 3 kez tekrarlandı ve ortalaması alınarak sonuçlandırıldı. TSE'nin TS 1347 numaralı yöntemine göre yapıldı.

Metodun Uygulaması: 100 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 L destile suda çözüldü ve %10'luk $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlanmış oldu. Asetik Asit/Sodyum Asetat yardımıyla pH:5 civarına ayarlanıp uygun miktarda çözelti behere konuldu ve %10'luk $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile çöktürme yapıldı. Sülfat iyonlarının BaSO_4 halinde çöktürdükten sonra çökelek düz ısıtıcıda ısıtılıp olgunlaştırmaya bırakıldı. Daha sonra bir miktar daha $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin fazlası eklenip çökme olup olmadığı gözlemlendi. Çökme tamamlanmışsa çökelek özellikle mavi bantlı ve kül bırakmayan süzgeç kağıdı ile süzülüp kül fırınında $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tartıma getirilen krozede yakma yapıldı. Yakma sonrası ağırlık farkından sülfat miktarı hesaplandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında, Konya bölgesinde bulunan, göl sularından tuz elde eden işletmelerin NaCl ve Na₂SO₄ üretiminden geriye kalan atık tuz karışımlarının bileşenleri analiz edilmiştir. Bu tuz karışımlarından alınan örneklerde farklı analiz sonuçları olmasına rağmen ön çalışmalarımızda uygulanan ayırma teknikleri değerlendirilmiş ve tuz karışım ayırma metotlarından en uygun olanları ise sonuçlar göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Belirlenen bu yöntemler sadeleştirilip, bu çalışma kapsamında en uygun olan metotlar seçilerek kullanılmıştır. Çalışmalarımızda kullanılan atık (kirli) tuz karışımının analizi Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Kirli tuz karışımının görünümü

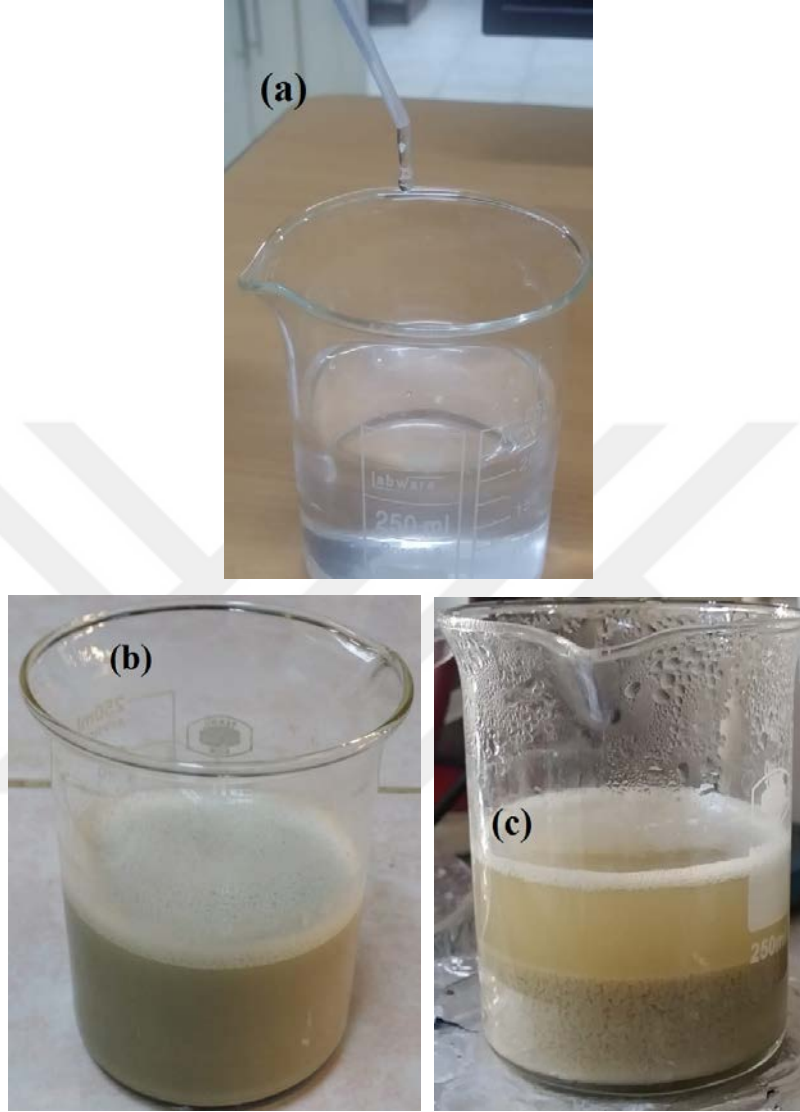
Çizelge 4.1. Kirli tuz karışımlarının analiz sonuçları

Numune	%H ₂ O	%Cl ⁻	%Mg ⁺²	%Ca ⁺²	%SO ₄ ⁻²	%Na ⁺	%K ⁺	%Safsızlık
1	15.05	18.64	6.10	0.00	32.06	9.80	11.13	5.40
2	14.61	17.93	5.80	0.00	34.20	10.00	11.95	5.50
3	17.48	16.40	5.39	0.17	31.89	12.13	8.93	5.60
Ort. Tuz Analizi	15.71	17.66	5.76	0.06	32.72	10.64	10.67	5.50

4.1. Atık Kirli Tuz Karışımlarının Saflaştırılması Aşamalarından Elde Edilen Bulgularının Değerlendirilmesi

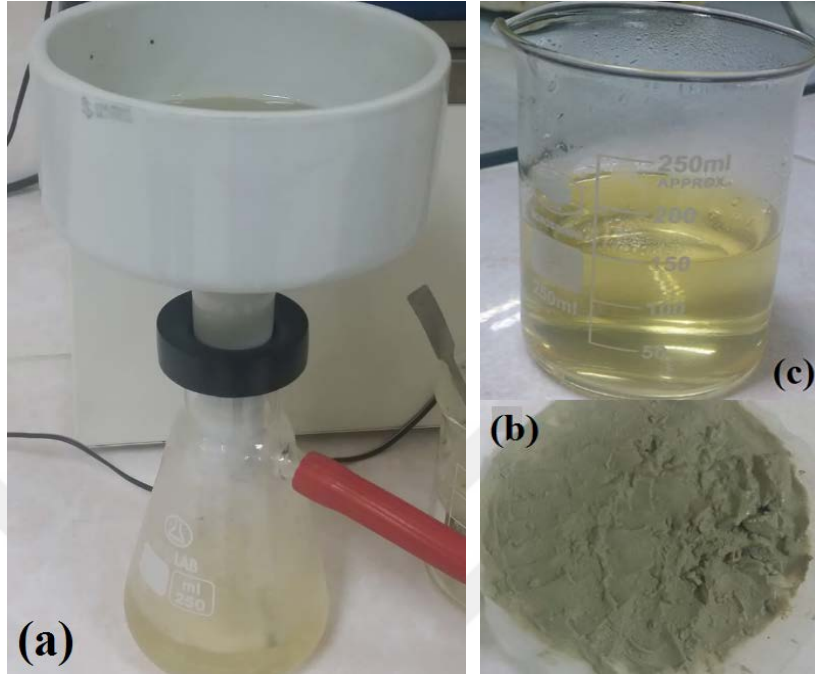
Bu çalışmada kullanılan kirli tuz atığının 60°C’de çözünmesi sonucu süzme işlemi uygulanmıştır. 100 g kirli tuzdan 5.50 g kuru çözünmeyen atık çamur elde edilmiş ve % 5.50 atık olduğu belirlenmiştir. Süzme sonrası elde edilen katı atık ayrıldıktan sonra berrak olarak 126 mL sıvı tuz çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen çözelti atomik absorpsiyon ve titrasyon yöntemleri kullanılarak içerdiği % iyon miktarları analiz edilmiştir. Bu analiz değerleri incelendiğinde 60°C de 126 mL çözelti 163.8 g ağılıkta olduğu ve iyon yüzdeleri toplamı hesaplandığında %48.62 olduğu görülmüştür. Bu da 163.8 g ağırlığındaki çözeltinin 79.64 g’ının katı tuz bileşen ve 84.16 g su olduğunu göstermiştir. Bu hesaba göre 60°C’deki çözeltinin içerdiği katı miktarının fazlalığı ve soğuduğunda bu fazlalığı çökme olarak bırakma eğiliminde olduğu düşünülmektedir.

Çözelti A: Hacim:126 mL, yoğunluk: 1.30 g/mL, %K⁺: 7.30, %Na⁺: 6.09, %Mg²⁺: 3.54, %Cl⁻: 11.05, %SO₄²⁻: 20.64 şeklinde analiz sonuçları belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Anyonik polielektrolit çözeltisi (a), kirli tuz çözeltisi (b) ve anyonik polielektrolit çözeltisi eklenmiş kirli çözelti görünümü (c).

Yapılan süzme ve çöktürme denemelerinde belirlenen en uygun çöktürme ve süzme kolaylığı sağlayan anyonik polielektrolit kullanılarak kirli tuz çözeltisindeki çözünmeyen atıkların uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.



Şekil 4.3. Kirli tuz çözeltisinin vakumla süzme işlemi (a), süzme sonrası çözelti (b) ve çözünmeyen atık kalıntı (c).

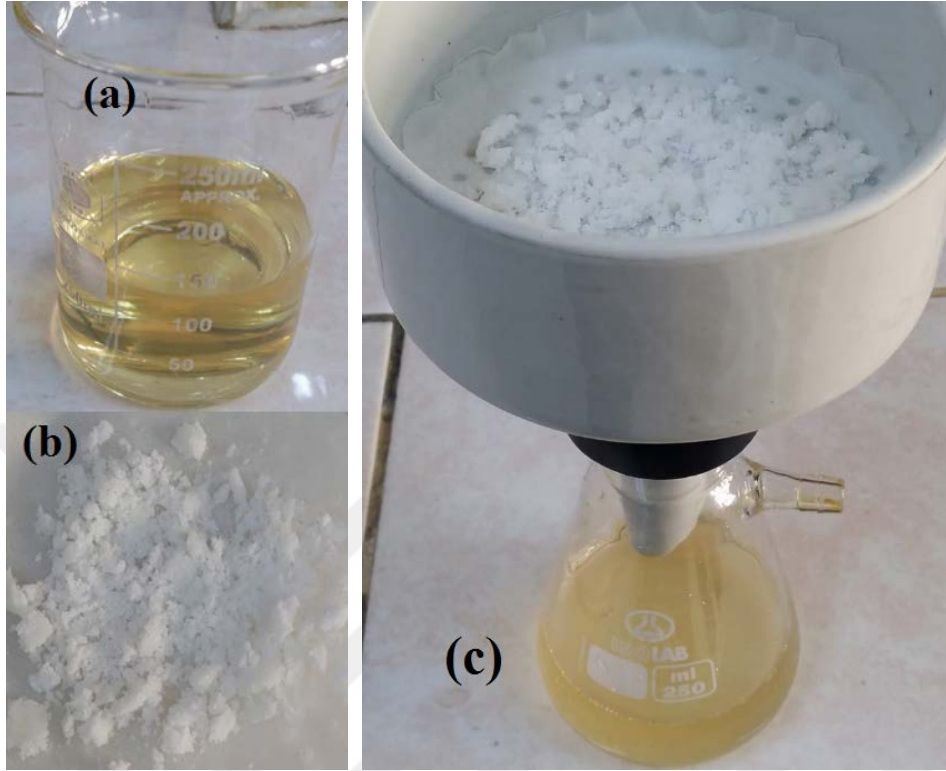
Çizelge 4.2. Leonitin kristallendirilmesi için koşulların belirlenmesi.

	Saf su	Kirli Tuz	Isıtma	Çamur	Leonit Kristali
Buzdolabında (10°C, 1 gece)	100 ml	100 g	60 C ⁰	5-6 g	22- 23 g
Buzdolabında (10°C, 4- 5 saat)	100 ml	100 g	60 C ⁰	5-6 g	21 g
Oda Koşulu (1 gece)	100 ml	100 g	60 C ⁰	5-6 g	20 g
Oda Koşulu (4-5 saat)	100 ml	100 g	60 C ⁰	5-6 g	17.514g

Leonitin kristallendirilmesi için en uygun koşul oda koşulları olarak belirlenmiştir.

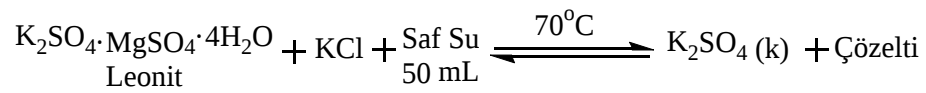
4.2. Leonit ve Potasyum Sülfat Üretim Bulgularının Değerlendirilmesi

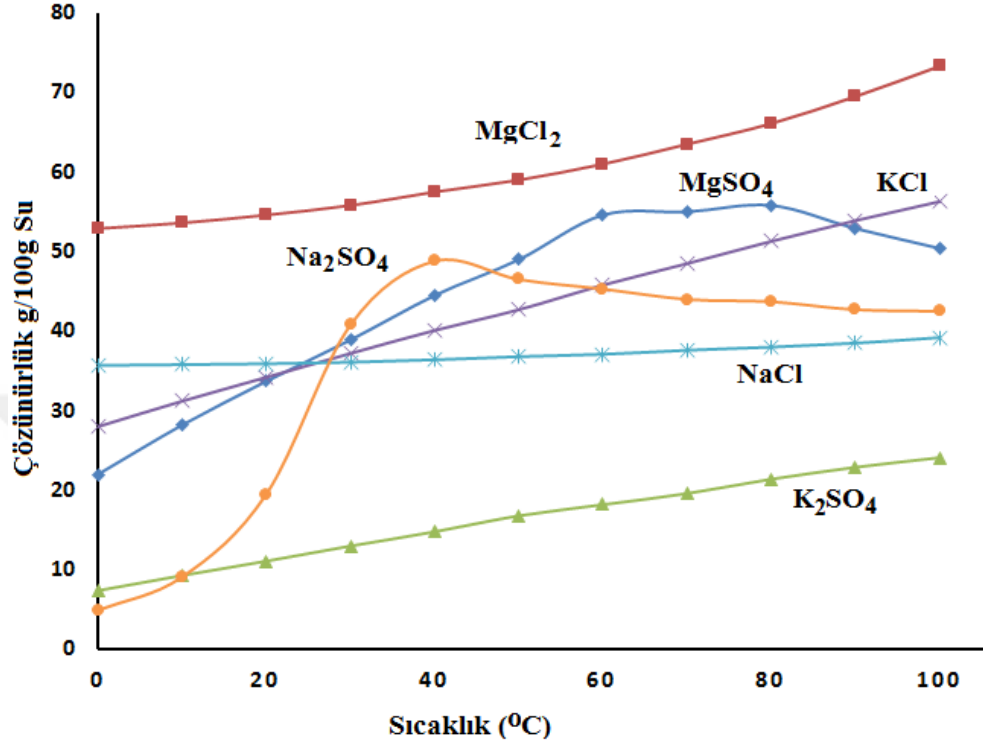
Ekonomik öneme sahip tuz bileşenlerinden oluşan leonit, 60°C’de çözünmeyen safsızlıklarından arındırılan çözelti A oda koşullarında kadar soğutulduğunda kristal oluşturarak çözeltiden ayrılmıştır. Filtrelendikten sonra çok az su ile yıkanarak oda koşullarında kurutulan leonit çift tuz kristalleri 17.514 g olarak tartıldı. Geride kalan çözelti B içerisindeki sınırlayıcı iyon olan K⁺’ya göre hesaplandığında ortamda 29.85 g toplam leonit mevcut iken bu miktarın %58.67’si kristallendirilmiştir. Bu elde edilen kristaller analiz edildiğinde leonit yapısındaki su Teo:%19.65; Den: %20,07 olarak belirlenmiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ve titrasyon sonuçları katı kristallerin K⁺: Teo:%21.34; Den: %20.56, Mg²⁺: Teo:%6.64; Den: %6.27, SO₄²⁻: Teo:%52.37; Den: %50.92, Na⁺: Teo:%0.00; Den: %0.16, Cl⁻: Teo:%0.00; Den: %0.25 değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu değerler deneysel ve teorik olarak karşılaştırıldığında çok yakın olduğu belirlenmiş ve literatür ile de uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Çalışma kapsamında leonit %99.59 saflıkta elde edilmiştir (Autenrieth, 1959).



Şekil 4.4. Süzme sonrası çözelti (a), leonit kristallerinin görünümü (b) ve leonit kristallerinin vakumla süzme işlemi (c).

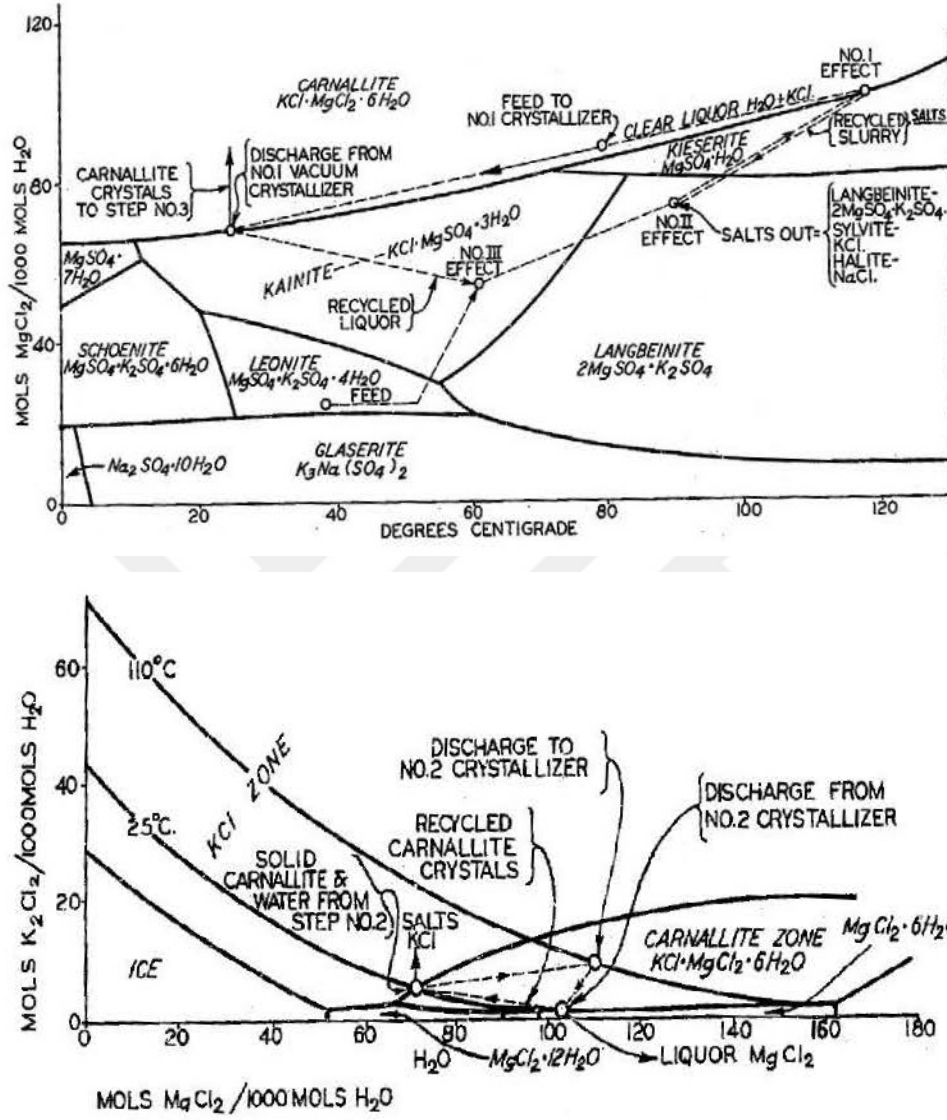
Potasyum Sülfat Üretimi, Leonit, 36.6 g tartılarak 50 mL saf suda 70°C sıcaklıkta çözülmüştür. Elde edilen leonit çözeltisine 14.9 g potasyum klorür (KCl) yavaş yavaş eklenerek 1 saat 70°C de karıştırıldı. Literatür çalışmaları ve yaptığımız deneysel çalışmalar neticesinde 70°C sıcaklığın leonit çift tuzu için kritik bir sıcaklık olduğu belirlenmiştir (Chastain, 2018).





Şekil 4.5. Saf KCl, K₂SO₄, MgSO₄, MgCl₂, Na₂SO₄ ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı (Dean, 1999).

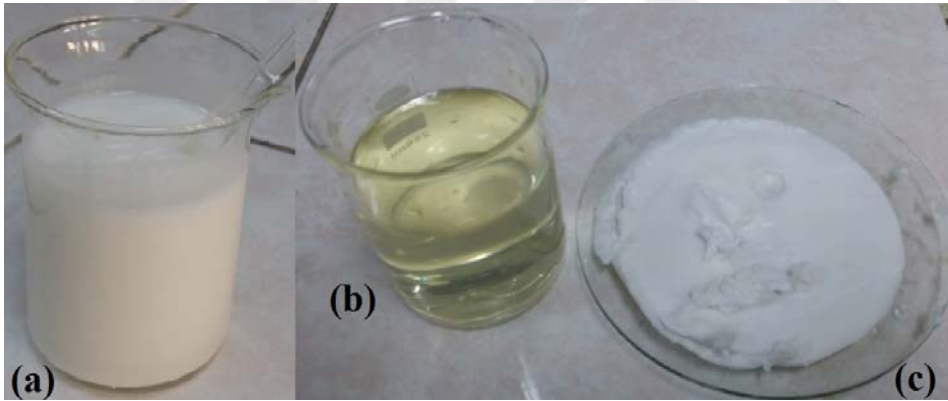
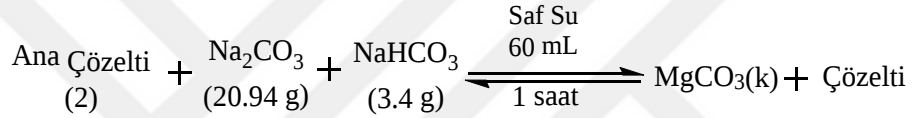
Çift tuzlar genelde tek bir molekül gibi davranış sergilediklerinden bu belirlenen sıcaklıkta leonitin bu davranışının bozulduğu ve ayrı ayrı iki bileşik gibi davrandığı belirlenmiştir. Ayrıca bu sıcaklıkta MgSO₄ ile MgCl₂ çözünürlükleri farklı olduğu ve MgCl₂'ün daha fazla çözündüğü bilinmektedir. Çözelti ortamdaki MgSO₄ ve eklenen KCl tuzu etkileşerek bir denge ortamında K₂SO₄ ve MgCl₂'e dönüşümü mevcuttur. Bu dönüşüm leonitin yapısında bulunan K₂SO₄ ile birlikte çözeltinin çözme kapasitesinden fazla oluşan K₂SO₄ tuz çökmeye başlar. Bu tuz dönüşüm döngüsü ortalama 1 saat kadar karıştırıldıktan sonra filtrelenmiş ve elde edilen katı 10 mL soğuk su ile yıkanmıştır. Bu katı ürün analiz edildiğinde elde edilen K₂SO₄'ün saflığının %98.3 olarak çok yüksek saflıkta olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Potasyum ve magnezyum çift tuzlarının birlikte davranış diyagramı (Burke, 1949)

4.3. Magnezyum İyonunun Ortamdan Uzaklaştırılması ve Bulguların Değerlendirilmesi

Leonit kristalleri çözeltiden uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan çözelti B analiz edildi ve ortamda hangi iyonların olduğu metotlar bölümünde verilmiştir. Bu iyonların varlığı değerlendirildiğinde çift tuz oluşumuna sebep olan anyonlar ve katyonlardan denemelerimiz sonucu en makul olanı ortamdan magnezyum katyonunu uzaklaştırıp bu işlemle ortamda bulunan 3 farklı katyon sayısı ikiye indirilmiştir. Bu sayede çözelti üzerinden yürütülecek olan diğer ayrıştırma basamaklarında çalışmamıza kolaylık sağlayacağı düşünülmüştür.



Şekil 4.7. Sodyum karbonat-bikarbonat eklenmesi (a), vakumlu süzme sonrası elde edilen çözelti (b) ve elde edilen MgCO₃ kalıntısı (c)

Magnezyum iyonunu, magnezyum karbonat olarak 60 mL suda çözülmüş olan 20.94 g Na₂CO₃ ile çöktürülmüştür. Bu aşamada MgCO₃ filtreleme işleminde süzülme güçlüğü oluşturacak şekilde jelleşme göstermiştir. Bu sorunu aşmak için çözülmüş olan Na₂CO₃ içerisine 3.14g NaHCO₃ eklenerek oluşturulan çözelti ana çözelti içerisine oda koşullarında eklenerek MgCO₃'ın jelleşmesi önlenmiş ve

süzme zorluğu ortadan kaldırılmıştır (Cheng, 2009). Düzgün bir süzme işlemi sonrası elde edilen katının üzerinde tutunan diğer iyon türlerini katı yüzeyinden uzaklaştırmak için toplam 200 mL saf su ile 3 kısım şeklinde yıkanmıştır. Yıkama suyu ana çözeltiye eklendi ve kurutularak 13.171 g olarak elde edilen $MgCO_3$ ve kalan çözelti C analiz edildi ve metot bölümünde verilmiştir.

4.4. Mirabilit ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) Üretim Bulgularının Değerlendirilmesi

Magnezyum iyonunu uzaklaştırmak için ortama eklenen çok miktarda Na^+ iyonu ile ortamda fazla miktarda bulunan SO_4^{2-} iyonu diğer iyonların çözünürlük denge grafiğine bakıldığında uygun derişimde çökme eğiliminde olduğu görülmüştür. Ayrıca magnezyum iyonunu uzaklaştırdıktan sonra çözelti C üzerine iyon kaybı olmaması için, $MgCO_3$ yıkama suları olan çözelti D eklenerek çözelti hacmi ve çökmesi gereken madde miktarı çözücü fazlalığından engellenmektedir. Bu yüzden uygun derişime getirilene kadar buharlaştırma işlemi yapılmıştır. Ana çözelti yıkama suları ile birlikte 351 mL ve yoğunluğu 1.09 g/mL iken buharlaştırma sonrası 118 mL çözelti hacmi ve 1,18 g/mL olana kadar buharlaştırma devam edilmiştir. Elde edilen yoğun çözelti 10°C'ye kadar soğutularak kristallendirilmesi sağlanmıştır. Oluşan kristaller süzülerek çözülden uzaklaştırılmış ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ve titrasyon yöntemi kullanılarak analizleri yapılmıştır.

4.5. Sülfat Anyonunun Uzaklaştırılması Bulgularının Değerlendirilmesi

Her işlem sonunda hacimsel miktarı ve içeriğindeki iyon dengesi değişen çözelti E'nin analizi yapılarak içerdiği sülfat (SO_4^{2-}) anyonu belirlenmiştir. Bu iyonu ortamdaki uzaklaştırması ve çözelti iyonlarının sadeleştirilmesi için ortama sülfat iyonuna ekivalent miktarda $CaCl_2$ tuzu eklenerek $CaSO_4(k)$ yapısında ortamdaki uzaklaştırılmıştır. $CaSO_4$ bileşiğinin su tutma özelliğinden dolayı süzme güçlüğü yaşanmış ve süzme sonrası çamur yapı iyice saf su ile yıkanmış Çözelti G süzülen çözelti ile birleştirilerek buharlaştırılır. Sonrasında kurutulup 15.75 g

CaSO₄ katısı elde edilmiştir. Katının analizleri yapılarak ortamda kalmış olabilecek iyonlar metot bölümünde verilmiştir.

Oluşan 137 mL çözelti buharlaştırıldı ve sıcak süzme yapılmıştır. Bu aşamada 26.23 g NaCl çöktürülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Çözelti F soğuyunca KCl olarak %98 saflıkta ve % 69 verimle kristallendiğı analiz sonuçları değerlendirildiğinde görölmektedir. Tüm metotlar sonucunda 39 mL olarak geride kalan çözelti H analiz edilerek bileşenleri belirlendi.





5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Konya bölgesi göl sularından tuz elde eden işletmelerin NaCl ve Na₂SO₄ eldesinden sonra geriye kalan atık tuz karışımlarından alınan örneklerin analiz sonuçları değerlendirilerek tuz bileşenlerine ayırıştırma ve saflaştırma işlemleri uygulanmıştır. Saflaştırma işlemleri sırasında sodyum karbonat, sodyum bikarbonat ve kalsiyum klorür olmak üzere 3 farklı tuz kullanılmıştır. İşlemler sonrasında ise leonit, magnezyum karbonat, sodyum sülfat, kalsiyum sülfat, sodyum klorür ve potasyum klorür olmak üzere 6 farklı tuz yüksek saflıkta elde edilmiştir.

Çalışma aşamaları sırasında Na⁺, K⁺, Mg²⁺ ve Ca²⁺ katyon analizleri atomik absorpsiyon spektroskopisi ve titrimetrik olarak analiz edilmiştir. Anyon analizleri ise klor için arjantometrik titrasyon ve sülfat için ise BaCl₂ ile çöktürülerek gravimetrik olarak analizler yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları değerlendirilerek elde edilen değerli tuzların saflıkları belirlenmiştir.

Sonuçta geride kalan 39 mL çözelti H içeriğindeki KCl ve NaCl içeren çözelti devamlı bir proses tuz saflaştırma çalışmalarından veya üretimlerinde ana proses çözeltilerine dahil edilerek sistemden atık olarak hiçbir iyonun kaybolmadan devamlı üretim olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle sonuç çözelti ilk leonit alınmadan önceki çözeltiliye eklenmiştir. Bu çözeltinin seçilmesi çözelti ortamında leonit oluşumunda sınırlayıcı bileşen olarak K⁺ katyonu olduğunda proses sonunda kalan çözelti içeriğindeki K⁺ katyonu leonit oluşum miktarını arttıracığı sonucuna varılmıştır.

5.1. Öneriler

Bu çalışmada sürekli bir proses çalışılmamış ve sürekli proses şeklinde çalışıldığında şu anki elde edilen tuzların miktarlarındaki verimsel artışlarının belirlenmesi incelenebilir.



KAYNAKLAR

- Aksel, A., 2014. "İğdır Bölgesinde Çıkarılan Kaya Tuzu Örneklerindeki Bazı Eser Metallerin ICP-MS Analizi", Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Altınır, M., Yıldırım, M. 2016 "Aydıncık/İçel Dolomitlerinden Magnezyum Klorür ($MgCl_2$) Üretimi" Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi Yıl:2016 Cilt:34-3.
- Autenrieth, H., 1959. "Process Forthe Production of Potassium and Magnesum sulfate doublesalts" United States Patent Office, Patent no: 2,881,050.
- Avcı, S., 2003. "Ekonomik Coğrafya Açısından Önemli Bir Maden: Tuz (Tarihi, Önemi ve Dünya Tuz Ekonomisi)" Coğrafya Dergisi, Sayı 11, s. 21-45, İstanbul.
- Kurlansky, M., 2003, "Tuz-İnsanlığın Tuzlu Tarihi", (Çev. A. Çakıroğlu), Aykırı Yayıncılık, İstanbul.
- Burke, W.E., Smith, W.A., 1949. "Productionof Magnesium Chloride" United States Patent Office Patente no: 2,479,001.
- Chastain, R.W., 2018. "Methods for the Production of Potassium Sulphate from Potassium-Containing Ores at High Ambient Temperatures" United States Patent Application Publication Pub . No . : US 2018 / 0111839 A1.
- [Cheng, W., Li Z. Demopoulos, G.P.](#) 2009. "Effects of Temperature on the Preparation of Magnesium Carbonate Hydrates by Reaction of $MgCl_2$ with Na_2CO_3 " [Chinese Journal of Chemical Engineering Vol.17, Is. 4,](#) P. 661-6.
- Dean, J. A.(1999). "Lange's Handbook of Chemistry.(Fifteenth Edition)", McGrawhill, Inc. Sayfalar: 5.15-5.18-5.20-5.21.
- Ergin, Z., 1988, "Tuzun üretim Teknolojisi ve İnsan Sağlığındaki Yeri" Madencilik, Cilt XXVII, Sayı 1.

- Ghosh P.K., Maiti P., Gandhi M.R., 2015. "Integrated Process of Production of Potassumsulphate and Ammonum Sulphate from Kanite Mixed Salt" United States Patent Application Publication, Pub. No.: US 2015/0225250 A1.
- [Hancer](#), M., [Miller](#), J.D., 2000. "The flotation chemistry of potassium double salts: Schoenite, kainite, and carnallite" [Minerals Engineering Vol. 13, Iss. 14–15](#), Pag. 1483-93.
- Kılıç, Ö., Kılıç, A. M., Uyanık, E., 2001. "Tuz Gölü'nden Tuz Yan Ürünleri Üretiminin/Araştırılması" 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu 118-19 Ekim, izmir, Türkiye.
- Lalancette J.-M., Lemieux D., Dubreuil B., 2013. "Method And System for the Production of Potassium sulphate From Potassium Chloride" United States Patent, Patent No.: US 8,409,542 B2.
- [Lozano](#), J.A.F., (1976). "Recovery of Potassium Magnesium Sulfate Double Salt from Seawater Bittern" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15 (3), pp 445–449
- Lukes, J.A., 1970. "Production Of Potassium Chloride From Schoenite and from Brines Containing Potassium, Magnesium, Chloride And Sulfate" United States Patent Office Patente no: 3,533,735.
- Lychnos G. ve arkadaşları (2002)
- Nylander, A. F. 1972. "Production Of Potassium Chloride From Carnallitic SALTS" United States Patent No: 3,642,454.
- Pitzer, K.S.. J. Phys. Chem. 77, 268 (1973).
- Pitzer, K. S. and G. Mayorga. J. Phys. Chem. 77, 2300 (1973).
- Sedivy, V. M., 2008. "Economy of Salt in Chloralkali Manufacture" National Salt Conference, Gandhidham.
- Sedivy V.M., 2006. "Upgrading and refining of salt for chemical and human consumption" www.researchgate.net/publication/228760203.

- Voigt, W., 2001. "Solubility equilibria in multicomponent oceanic salt systems from $t = 0$ to 200 °C. Model parameterization and databases" Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 5, pp. 831–844.
- Voigt W., Wollmann, G., 2010. "Solid–liquid phase equilibria in the system K_2SO_4 – $MgSO_4$ – H_2O at 318K" Fluid Phase Equilibria 291, 151–153.
- Wenting C., Zhibao L., Demopoulos G.P., 2009. "Effects of Temperature on the Preparation of Magnesium Carbonate Hydrates by Reaction of $MgCl_2$ with Na_2CO_3 " Chin. J. Chem. Eng., Vol. 17, No. 4.





ÖZGEÇMİŞ

01/06/1984 yılında ADANA'ın Çukurova ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kurttepe İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Ahmet Kurttepe Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. Çeşitli Tübitak ve Kosgeb Araştırma Projelerinde yer aldı. 2013-2014 yılları arasında askerlik hizmetini Gıda Kontrol Laboratuvar Subayı olarak tamamladı. Gübre ve gıda sektörlerinde kimyager olarak çalıştı.