İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TUZLA ARTIK SALAMURALARINDAN POTASYUM VE MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİM PROSESLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Mehmet Nuri Kütükçü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

ŞUBAT 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TUZLA ARTIK SALAMURALARINDAN POTASYUM VE MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİM PROSESLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Mehmet Nuri KÜTÜKÇÜ
(505062003)

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Sabri Çelik

ŞUBAT 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505062003 numaralı Doktora Öğrencisi **Mehmet Nuri KÜTÜKÇÜ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"TUZLA ARTIK SALAMURALARINDAN POTASYUM VE MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİM PROSESLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde basarı ile sunmustur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof.Dr. Fatma ARSLAN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof.Dr. Mehmet Suat SOMER Koç Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Nusret BULUTÇU İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Yrd. Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR İstanbul Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 28 Aralık 2012
Savunma Tarihi : 11 Şubat 2013

Rahmetli Babam ALAATTİN KÜTÜKÇÜ

Annem SEKİNET KÜTÜKÇÜ

ve Eşim EVRİM ÖZDEMİR'e

ÖNSÖZ

İlk olarak, bu tez çalışmasına olanak sağlayan ve her aşamasinda destek veren, tez danışmanım ve değerli hocam Prof.Dr.Mehmet Sabri Çelik'e; tez sürecinde laboratuvar olanaklarını sunan, her konuda fikren ve manen destek veren, değerli hocam Prof.Dr.Mehmet Suat Somer'e; tez izleme süresince yorumlarıyla katkıda bulunan, tez izleme komitesi üyesi, değerli hocam Prof.Dr.Fatma Arslan'a; tez çalışmasının değerli jüri üyeleri Prof.Dr.Nusret Bulutçu'ya, Yrd.Doç.Dr.Orhan Özdemir'e, Prof.Dr.Ayhan Ali Sirkeci'ye ve Yrd.Doç.Dr.Kenan Çinku'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Ayrıca tez çalışması süresince, analizlerden deneylere kadar birçok aşamada destek veren, yönlendiren ve sürekli motive eden arkadaşlarım Fırat Karakaş, Onur Güven, Alper Çelik, Selçuk Acar, İlkin Kokal, Burcu Uslu, Coşkun Erkan, Meltem İpekçi, Evren Ergön ve Lütfiye Eyüpoğlu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Şubat 2012

Mehmet Nuri KÜTÜKÇÜ
Yüksek Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

1. GİRİŞ 1
1.1 Tezin Amacı 1
1.2 Literatür Araştırması 3
1.2.1 Tuzlu su sistemlerine ait faz diyagramlarının incelenmesi 3
1.2.2 Salamura sistemlerinden potasyum tuzlarının üretimi 9
1.2.3 Salamura sistemlerinden magnezyum hidroksit, magnezyum oksit ve magnezyum klorür üretimi: 15
1.2.3.1 Magnezyum hidroksit üretimi 16
1.2.3.2 Magnezyum oksit üretimi 19
1.2.3.3 Magnezyum klorür üretimi 21
2. ANALİZ METOTLARI 23
2.1 Buharlaştırma Deney Düzeneği 23
2.2 Mikroskop İncelemesi 23
2.3 Element Analizleri 23
2.3.1 Endüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi (ICP - OES) 23
2.3.2 Mohr metoduyla klor tayini 24
2.4 X-Işını Toz Kırınımı Yöntemi 25
2.5 Flotasyon 27
2.6 Termal Analiz 27
2.7 Analizler Sırasında Karşılaşılan Sorunlar 28
3. TERSAKAN GÖL SUYU KOMPOZİSYONUNDAN ENDÜSTRİYEL HAMMADDELERİN ÜRETİLMESİ 33
3.1 Potasyum Tuzlarının Üretimi İçin Hammadde Eldesi 33
3.2 Magnezyum Tuzlarının Üretimi İçin Hammadde Eldesi 44
3.3 Gölden Hammadde Üretimine Ait Akım Şeması 44
4. SON ÇÖKEN TUZ KARIŞIMINDAN POTASYUM TUZLARININ ÜRETİMİ 47
4.1 Düşük Verim ve Yatırım Maliyetine Sahip Üretim Prosesi 47
4.1.1 Deneysel sonuçlar 48
4.2 Seçimli Liç ve Flotasyon Kullanılarak Yüksek Verimli Potasyum Sülfat Eldesi 51
4.2.1 Seçimli liç ve flotasyon kullanılarak yüksek verimli potasyum sülfat eldesi ile ilgili deney sonuçları 55
4.2.1.1 “1” nolu basamak: kainitin şönite dönüştürülmesi 55
Döngü çözeltisinin hazırlanması: 55
Döngü çözeltisine son çöken tuz karışımının karıştırma oranının hesaplanması: 56
4.2.1.2 “2” nolu basamak: şönit flotasyonu 61
4.2.1.3 “3” nolu basamak: şönitten potasyum sülfat üretimi 65

4.3 Yüksek Yatırım Maliyeti Olan ve %100'e Yakın Verim ile Çalışan Üretim Prosesi 68
5. ÖNERİLEN MAGNEZYUM OKSİT ÜRETİM PROSESİ: 71
5.1 Magnezyum Oksit Üretim Deneyler 73
6. SONUÇLAR 77
KAYNAKLAR 81
ÖZGEÇMİŞ 87

KISALTMALAR

^{o}Bé	**:** Bome
ICP	**:** Endüktif Eşleşmiş Plazma
OES	**:** Optik Emisyon Spektrometresi
XRD	**:** X-Işınımı kırınımı
DTA	**:** Diferansiyel Termal Analiz
TGA	**:** Termogravimetrik Analiz
SDS	**:** Sodyum Dodesil Sülfat
DAH	**:** Dodecil Amin Hidroklorür

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Tuz içeren göller ve Çamaltı Tuzlası artık salamurasına ait iyon içerikleri. 1
Çizelge 1.2 : Endüstriyel atık su miktarları ve atıldıkları yerler. 16
Çizelge 1.3 : Magnezitin ve değişik kalitedeki MgO'in kimyasal analizleri. (H.M.: Ham Magnezit, K.K.M.: Kostik Kalsine Magnezit, S.M.: Sinter Magnezit, F.M.: Fused Magnezit, D.S.S.M.: Deniz Suyu Sinter Magneziti) 21
Çizelge 2.1 : ICP – OES ölçümünde kullanılan dalga boyları ve R değerleri. 24
Çizelge 2.2 : Çok kullanılan 5 anot malzemesi ve karakteristik dalga boyları. 26
Çizelge 3.1 : Tersakan Gölü'ne ait artık salamuranın kompozisyonu. 33
Çizelge 3.2 : Tersakan Gölü artık salamurasının göl kenarında buharlaştırılmasına ait yoğunluğa bağlı iyonların konsantrasyonlarının değişimini gösteren analiz sonuçları. 34
Çizelge 3.3 : 25°C'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H_2O çözelti sistemine ait mol/1000 mol H_2O çözünürlük tablosu. 36
Çizelge 3.4 : 25°C'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H_2O çözelti sistemine ait g/Kg H_2O cinsinden çözünürlük verileri. 37
Çizelge 3.5 : İlk çöken tuz karışımının niceliksel element analizi. 39
Çizelge 3.6 : "İlk Çöken Tuz Karışımı" çöktükten sonra buharlaştırılmaya devam edilen salamuranın içeriği. 40
Çizelge 3.7 : En son çöken tuz karışımının niceliksel element analizi. 42
Çizelge 3.8 : Son solüsyona ait element analizi. 44
Çizelge 4.1 : Tuzlara ait g/Kg cinsinden sıcaklığa bağlı çözünürlük değerleri. 48
Çizelge 4.2 : Son çöken tuz karışımının çeşitli oranlarda su ile 2 Saat çözündürülme işlemine ait sonuçlar. 49
Çizelge 4.3 : 45 gram son çözen tuz karışımı ile çeşitli oranlarda döngü çözeltilerinin kompozisyonu. 57
Çizelge 4.4 : 45 gram son çözen tuz karışımı ile döngü çözeltilerinin 25°C'de 2 saat karıştırılması sonucu dipte elde edilen katılara ait gram cinsine cevrilmiş element analizleri. 59
Çizelge 4.5 : 45 gram son çözen tuz karışımı ile döngü çözeltilerinin 25°C'de 2 saat karıştırılması sonucu üstte elde edilen çözeltilere ait element analizleri. 59
Çizelge 4.6 : SDS oranına bağlı yüzen şönit miktarı. 65
Çizelge 5.1 : Son solüsyonun ve deniz suyunun iyon konsantrasyonlarının karşılaştırılması. 71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Tersakan Gölü'nden yapılan mevcut üretim şeması. 2
Şekil 1.2 : Çeşitli su sistemlerine ait yoğunluk çizelgesi. 4
Şekil 1.3 : Saf KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı. 5
Şekil 1.4 : Na_2SO_4'tın sıcaklığa bağlı çözünürlük diagramı. 6
Şekil 1.5 : 30^oC'de Na_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O sistemine ait faz diagramı. 7
Şekil 1.6 : 83 ^oC'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H_2O sistemine ait Löwenherz tipi gösterim. 8
Şekil 1.7 : 25^oC'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H2O çözelti sistemine ait faz diyagramları; a) Termodinamik denge faz diyagramı, b) Metastabil denge faz diyagramı. 9
Şekil 1.8 : Yıllara göre potasyum klorür ithalatına ait miktar ve birim fiyat grafiği. 10
Şekil 1.9 : Yıllara göre potasyum sülfat ithalatına ait miktar ve birim fiyat grafiği.. 10
Şekil 1.10 : Deniz suyundaki tuzların miktarının su yoğunluğuna bağlı değişimi. ... 12
Şekil 1.11 : Tuzla artık salamurasının 25^oC'de yoğunluk değişimine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişimler. 13
Şekil 3.1 : 25^oC'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H_2O çözelti sistemine ait Löwenherz tipi diagram. 35
Şekil 3.2 : Na^+ iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi. 38
Şekil 3.3 : Cl^- iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi. 39
Şekil 3.4 : K^+ iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi. 40
Şekil 3.5 : Mg^{2+} iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi. 41
Şekil 3.6 : SO_4^{2-} iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi. 41
Şekil 3.7 : Son çöken tuz karışımına ait X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan NaCl, Kainit ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ile kıyaslanması. 43
Şekil 3.8 : Gölden yapılması önerilen üretimin akım şeması. 46
Şekil 4.1 : Son çöken tuz karışımının 4 ve 10 ml su ile yıkama deneylerine ait X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan NaCl, şönit ve kainit tuzları ile kıyaslanması. 50
Şekil 4.2 : Seçimli liç ve flotasyon kullanılarak potasyum iyonunun yüksek verim ile eldesine ait akım şeması. 53
Şekil 4.3 : a) SDS konsantrasyonuna bağlı çift tuzların flotasyon verimi, b) DAH konsantrasyonuna bağlı çift tuzların flotasyon verimi. 54
Şekil 4.4 : 45^oC'deki K_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O faz diagramı. 55
Şekil 4.5 : Son çöken tuz karışımının 15 gr döngü çözeltisi ile 2 saat süre karıştırılması sonucu oluşan tuz karışımının X-ışını kırınımı diagramının veri tabanındaki NaCl, şönit ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ile kıyaslanması. 58
Şekil 4.6 : Döngü çözeltisi miktarına bağlı deşarj edilen potasyum iyonu miktarı üzerinden hesaplanan sistem verimi. 60
Şekil 4.7 : Döngü çözeltisi miktarına bağlı; döngü çözeltisi içerisindeki, döngü çözeltisi üretilebilmesi için gereken minimum şönit miktarı içerisindeki ve dipte oluşan katının içerisindeki potasyum miktarları. 61

Şekil 4.8 : Flotasyonda yüzen tuzun X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan şönit diagramı ile kıyaslanması.. 63
Şekil 4.9 : Flotasyonda batan kısmın X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan NaCl ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ile kıyaslanması. 64
Şekil 4.10 : Flotasyonda yüzen şönitin saf su ile 2 saat karıştırılması sonucu üretilen tuza ait X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan K_2SO_4 diagramı ile karşılaştırılması. 67
Şekil 4.11 : Şönit tuzuna ait DTA-TG analiz diagramı. 68
Şekil 4.12 : Yatırım maliyeti yüksek ve %100'e yakın verimle üretim yapılabilen proses. 70
Şekil 5.1 : Magnezyum oksite ait X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan $Mg(OH)_2$ ve MgO ile kıyaslanması. 75
Şekil 5.2 : Magnezyum oksit üretim akış şeması. 76

TUZLA ARTIK SALAMURALARINDAN POTASYUM VE MAGNEZYUM BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİM PROSESLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Potasyum ve magnezyum bileşikleri birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Potasyum tuzları, özellikle KCl ve K_2SO_4, gübre sektörünün en önemli ham maddelerindendir. Bu tuzların ana üreticileri Almanya, Kanada, Rusya ve İsrail'dir. Türkiye ise büyük bir ithalatçıdır. Türkiye magnezitten ($MgCO_3$) en çok magnezyum oksit (MgO) üreten ülkeler arasındadır; ancak, bunun yanında da önemli miktarda tuzlu su sistemlerinden üretilen ve saflığı sinterlenmiş magnezit'ten daha yüksek magnezya da ithal edilmektedir.

Potasyum ve magnezyum bileşiklerinin tuzlalardan üretimi ve saflaştırılması konusunda dünyada birçok araştırmalar yapılmıştır; ancak her bir gölün iyon içeriği ve çevre şartları farklı olduğundan, çöktürme ve ayrıştırma metotları da farklılık göstermektedir. Türkiye'de Alunit ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) mineralinden K_2SO_4 üretimi konusunda araştırmalar yapılmasına rağmen tuzlalardan potasyum ve magnezyum bileşiklerinin üretimi konusunda 1981 yılından sonra hiç bir araştırma yapılmamıştır.

Bu tez çalışmasında, Konya'da yer alan Tersakan Gölü'nden tuz üretimi yapıldıktan sonra geriye kalan potasyum ve magnezyum iyon konsantrasyonu yüksek salamuradan, potasyum oranı yüksek bir karışık tuzun çöktürülmesi, potasyum tuzlarının seçimli çözme ve flotasyon metotları ile ayrıştırılması ve saflaştırılması yapılmıştır. Potasyum oranı yüksek karışık tuzun çöktürülmesi sonucunda üstte kalan solüsyondan da magnezyum bileşiklerinin üretimi çalışılmıştır. Çöken tuz karışımlarının içeriği birçok parametreye bağlı olmakla beraber en fazla başlangıç salamurasının iyon kompozisyonuna bağlıdır. Bu nedenle buharlaşmaya bağlı olarak yoğunlaşan salamuranın hem yoğunluğu hem de iyon konsantrasyonu sürekli takip edilmiştir. Solüsyonların ve çöken karışımların iyon içeriği de farklı iyonlar için nicel olarak Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) ve titrasyon analiz metotları ile belirlenmiştir. Katıların fazları ise X-Işını Kırılımı (XRD) yöntemi ile tanımlanmıştır. Flotasyon deneyleri Denver marka flotasyon makinesi kullanılarak yapılmıştır.

Bu çalışmada göl suyu kompozisyonunda bulunan potasyum iyonlarının %52,7'si kademeli çöktürme ile kainit kristal formunda bir tuz karışımında toplanmış ve bu tuz karışımından da %70,9'si endüstriyel hammadde olan potasyum sülfat ve şönit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) olacak şekilde saflaştırılmıştır. Magnezyum iyonlarının ise %14'ü bir salamurada toplanmış ve bu salamuradan da iyonların %93'ü magnezyum hidroksit formunda kazanılmıştır.

Göl suyundan bileşiklerin elde edilmesine kadar tez çalışmasında izlenen süreç ülkemizdeki sülfat iyonu konsantrasyonu yüksek bütün salamura sistemlerine uygulanabilir. Benzer potansiyele sahip diğer kaynakların araştırılması ve uygun olanlara bu metodolojinin uygunması ile ülkemizin bu konudaki dışa bağımlılığının biteceğine öngörülmektedir.

PRODUCTION OF POTASSIUM AND MAGNESIUM COMPOUNDS FROM WASTE SALINE WATERS

SUMMARY

Potassium and magnesium compounds are used as raw materials in many applications. Potassium salts, mainly KCl and K_2SO_4, are extensively used as fertilizers. Germany, Canada, Russia and Israel are the main producers of potassium salts whereas Turkey is one the majör importers. Magnesium compounds, mainly magnesia, are used in many sectors like refractory, textile, pharmacy and fertilizer. Turkey is one of the main producers of magnesia from magnesite; however, considerable amounts of pure magnesia produced from saline water systems is imported as the purity of magnesia produced by sintering magnesite is relatively low.

There have been many investigations for the production and purification of these compounds from solar ponds in the world; however, as the ion composition is unique for every lake and the environmental conditions differ, crystallization conditions and separation techniques show variations. In Turkey, eventhough there are some efforts for the production of K_2SO_4 from Alunite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) mineral; there has been no attempt for the production of the potassium salts and magnesium compounds from brine systems since 1980s.

In this thesis, highly concentrated waste brine of Tersakan Lake, which is drained to the lake from solar ponds after the production of $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ and NaCl, is investigated for production of potassium and magnesium compounds. Precipitated salt mixtures are separated from the concentrated brine and upgraded with selective leaching and flotation methods for potassium salt purification. The final concentrated brine is also studied for magnesium hydroxide production.

The content of the precipitated salt mixtures depend on many factors but mostly on the composition of the brine. Therefore, during the precipitation process the density of the liquor and the ionic concentrations of the ions are monitored. At every step ion concentrations are quantitatively analyzed by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP). The phases of the precipitated salts are characterized qualitatively with X-Ray Powder Diffraction (XRD) technique. Crystal water contents, of the salts are determined by Differential Thermal/Thermogravimetric Analysis (DT/TGA).

Waste brine with the concentration of 29,3 Bé was evaporated in a stainless steel pan near the Tersakan Lake on August. The samples for analysis were collected in the morning time. Sodium chloride salt level of the precipitated salt mixtures is an efficiency determining factor for most of the processes for the production of potassium salts. High levels of sodium chloride salt decreases the efficiency of the processes and even, after a certain level inhibits the production of potassium salts from a particular salt mixture. Therefore, when the chloride ion concentration showed a rapid increase it was assumed that the relative rate of precipitation of the sodium chloride salt is decreased. Therefore, at the concentration of 35,7 Bé the

brine was filtered and the salt mixture was collected. The analysis of the salt mixture showed that the potassium ion content was just 1%. The evaporation of the brine was continued on the same pan. The brine was oversaturated in the morning time and the concentration of the brine was measured up to 38,8 Bé. With high levels of precipitation the concentration of the brine decreased to 34,9 Bé and analysis showed that the concentration of the potassium ion declined from 32,1 g/cm^3 to 7,7 g/cm^3. At this point the brine was filtered and the salt was collected. The analysis indicated that the final salt mixture had 6,3% of potassium ion. X-ray powder diffraction showed that the salt mixture is composed of only NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ and $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ salts. The amounts of the individual salts were calculated using the elemental analysis data and it was found that the salt mixture is composed of 22% of NaCl, 41,5% of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ and 35,5% of $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$.

After precipitation of this raw salt mixture 3 different processes with increasing potassium reclamation efficiencies with increasing investment costs are studied. Most suitable process for the estimated amount of raw material that could be harvested from the Tersakan Lake is investigated in detail. Furthermore, the final brine filtered from the salt mixture is a concentrated solution of magnesium chloride with small amounts of sodium, potassium and sulfate impurities.

Raw salt mixture, which has high potassium content in the form of kainite, is investigated for selective leaching with suitable liquor. Suitable liquor should not dissolve much of the potassium and convert the kainite salt into shoenite, which is floatable. After converting the kainite into shoenite form, shoenite is flotated in a Denver flotation machine and separated from sodium chloride and magnesium sulfate. Shoenite can easily be floated and decomposed to potassium sulfate in suitable conditions. After the decomposition of shoenite, the liquor formed is used as leaching liquor for the raw salt mixture in order to recycle the system.

The final brine concentrated with magnesium chloride salt is investigated for the production of magnesium hydroxide. At high pH values, magnesium hydroxide has very low solubility and precipitates. Most of the commercially available magnesium hydroxide is produced from seawater by addition of one of the cheapest and common base calcium hydroxide. The drawback of this process is that if the sulfate ion level is high calcium sulfate precipitates and contaminates the magnesium hydroxide. Low levels of sulfate ion in the seawater let the production possible; small amounts of precipitated calcium sulfate is washed with fresh seawater to increase the purity of the product. However, compared to 2,7 g/L in the seawater, final brine contains 49 g/L sulfate ion. Therefore, initially prepared calcium chloride is mixed with the final brine. Sulfate ion is precipitated in the form of calcium sulfate and filtered. When the calcium hydroxide is added to the formed liquer, high purity magnesium hydroxide precipitated. Inside the liquer most of the magnesium ions are replaced with calcium and this liquer is returned to the first step to precipitate the sulfate ions in the final brine. Magnesium hydroxide is then burned at 1000^{o}C to produce high purity magnesium oxide.

In this research 52,7% of all the potassium ions available in the lake water composition has been collected in the precipitated mixed salt in the form of kainite together with sodium chloride and magnesium sulfate. Afterwards 70,9% of potassium ions inside the precipitated mixed salt was recovered in the form of potassium sulfate and shoenite. Furthermore, 14,3% of all the magnesium ions available in the starting lake water composition was collected in the final liquor and

93% of them was precipitated as magnesium hydroxide which was burned at 1000^{o}C for 98.5% pure magnesium oxide production.

The methodology given in this thesis is applicable for sulfate ion rich saline waters. Furthermore, production of pure potassium salts and magnesium compounds from saline lake systems are quite important for the Turkish economy.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Potasyum tuzları (KCl ve K_2SO_4) gübrenin temel hammaddelerindendir. Türkiye ihtiyacı olan potasyum gübresinin tamamını ithal etmektedir. Türkiye'de iç kaynaklar kullanılarak üretilebilecek potasyum tuzlarına ithalat yolu ile yüksek miktarda ücret ödenmektedir.

Türkiye'de sodyum klorür ve sodyum sülfat üretimi yapılan göller ve tuzlalar çeşitli oranlarda potasyum iyonu içermektedir. Çizelge 1.1.'de bu kaynakların iyon içerikleri görülmektedir.

Çizelge 1.1 : Tuz içeren göller ve Çamaltı Tuzlası artık salamurasına ait iyon içerikleri [1-4].

Bölge	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Na^+ (g/L)**	**K^+ (g/L)**	**Mg^{2+} (g/L)**	**Cl^- (g/L)**	**SO_4^{2-} (g/L)**
Acı Göl	1,110	29,4	0,9	3,2	41,8	26,7
Tersakan Gölü	1,250	32,0	15,0	69,0	211,0	72,0
Bolluk Gölü	1,159	48,0	3,8	13,0	52,0	87,8
Tuz Gölü	1,225	106,0	4,2	21,1	186,2	22,1
Çamaltı Tuzlası Artık Salamurası	1,250	61,31	15,0	42,07	188,98	55,57

Bolluk Gölü ve Çamaltı Tuzlası artık salamurası ile ilgili geçmişte araştırmalar yapılmıştır; ancak önerilen prosesler, endüstriyel boyutta uygulanamamıştır. Tersakan Gölü ile Tuz Gölü hakkında ise ayrıntılı bir araştırma yoktur [3-5].

Türkiye yıllık 350.000 ton sinter magnezit üretimi ile en büyük MgO üreticileri arasındadır. Ancak magnezit'in ($MgCO_3$) sinterlenmesi ile elde edilen MgO'in saflığı kaliteli refrakter kullanan sanayinin ihtiyacını karşılayamadığından Türkiye yıllık ortalama 40.000 ton deniz, göl ya da kuyu suyundan üretilen saflığı çok yüksek sinter MgO ithal etmektedir [6,7].

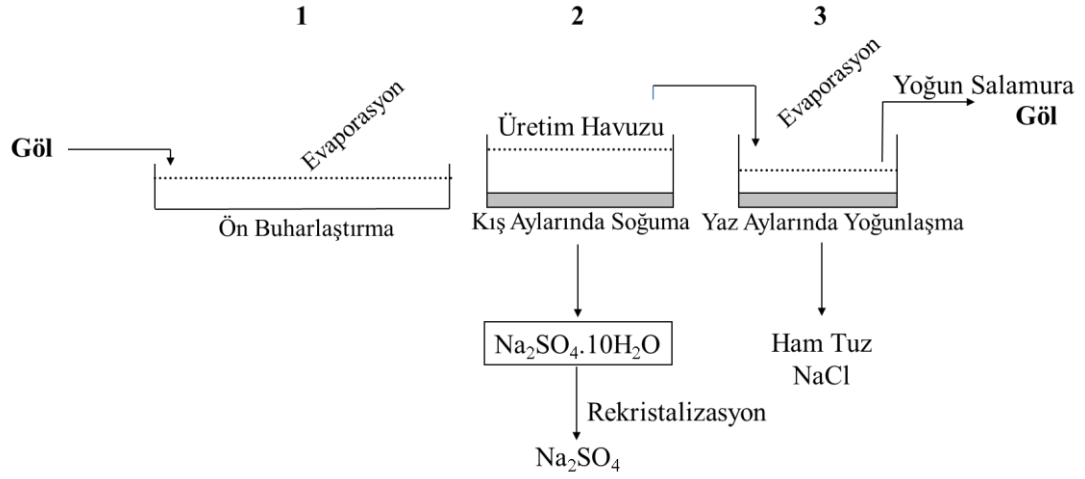
Tersakan Gölü, Tuz Gölü akarsu havzasında Cihanbeyli ilçesinin 9 km Ankara'nın da 150 Km güneyinde yer alan tuz oranı yüksek bir göldür. Gölden Alkim Alkali Kimya firması sodyum sülfat üretimi yapmaktadır. Bölgenin yıllık ortalama sıcaklığı

11-14 ^{o}C arasındadır. Bölge yılda 293 mm yağmur almaktadır. Yıllık nem oranı ortalama %59'dur. Göl 56 Km^2 büyüklüğündedir. Göl yüksek oranda sülfat ve klorür, göreceli olarak düşük oranda kalsiyum ve magnezyum bikarbonat içeriğine sahip kaynaklarca beslenmektedir.

Göl salamurası yaz aylarında buharlaştığında ternardit (Na_2SO_4) ve astrakanit ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), kış aylarında ise çoğunlukla mirabilit ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) çökmektedir. İlkbaharda yağmurların etkisiyle göl tabanındaki bütün tuzlar çözünmekte ve dipte hiçbir tuz tabakası kalmamaktadır [8].

Tersakan Gölü'nden şu anda yapılan üretim Şekil 1.1'de verildiği şekilde özetlenecek olunursa; Göl'den pompalanan salamura ilk önce ön buharlaştırma havuzlarına alınmaktadır. Pompalanan salamuranın konsantrasyonu takip edilerek ön buharlaştırma havuzlarının dibinde yer alan 20-30 cm yüksekliğindeki mirabalit-ternardit tabakasının çözündürülmemesine özen gösterilir. Bu tabaka ileride üretilecek ürünü tabandan gelebilecek çamur gibi kirliliklerden korurken ürünün kolay toplanmasına da olanak sağlar. Ön buharlaştırma havuzlarına alınan göl salamurası buharlaştırma ile yoğunlaştırılmaktadır. Yoğunluk hiçbir zaman halit'in (NaCl) çökmesine izin verilmeyecek şekilde ayarlanmakta ve gerekirse daha az yoğun salamura ile yoğunluk düşürme işlemleri yapılmaktadır. Kış aylarında ise hava sıcaklıklarının düşmesi ile beraber havuz tabanında mirabalit oluşmaktadır.

Mirabalit üretiminden sonra, birçok salamura sisteminde olduğu gibi, kalan salamura buharlaştırılarak halit üretimi yapılıp sonrasında da salamura göle geri bırakılmaktadır.



Şekil 1.1 : Tersakan Gölü'nden yapılan mevcut üretim şeması.

Göle bırakılan artık salamura yüksek oranda magnezyum ve potasyum tuzları içermektedir. Bu salamuradan uygun bir proses ile magnezyum ve potasyum bileşiklerinin üretilebilmesi mümkündür.

Bu tez çalışmasında, yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı, yurtdışından ithal edilen, katma değeri yüksek ve ülkede kullanım alanı olan magnezyum ve potasyum bileşiklerinin endüstriyel ürün olarak ekonomiye kazandırılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda salamura sistemi ayrıntılı bir şekilde incelendikten sonra hammaddeler üretilerek bu hammaddelerden endüstriyel ürünlere geçmek amacı ile uygun proses önerilerinde bulunulmuştur.

1.2 Literatür Araştırması

1.2.1 Tuzlu su sistemlerine ait faz diyagramlarının incelenmesi

Ülkemizde madenlerden ya da salamuralardan herhangi bir tuzun üretimini planlayabilmek için öncelikle iyon içeren su sistemlerini iyi anlamak ve üretim yapılacak kaynağın özelliklerini bu kapsamda incelemek uygun olacaktır.

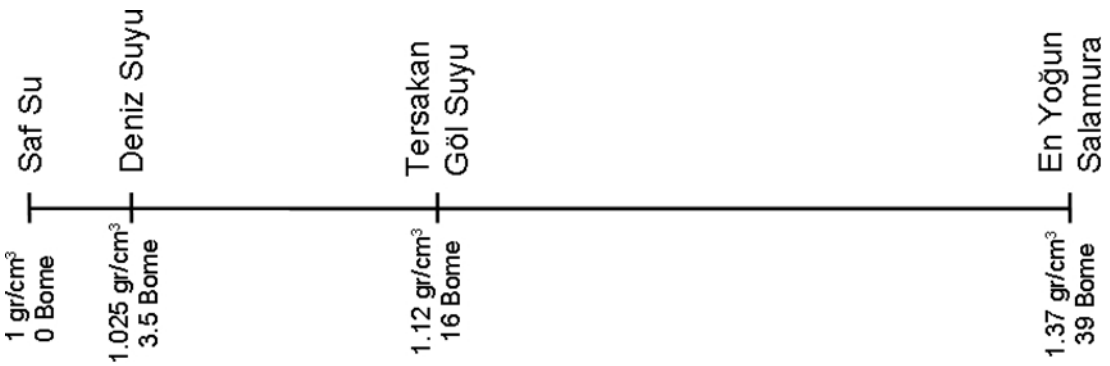
Tuz sistemleri kimyasal açıdan kolayca kontrol edilebilir gibi gözükse de sistem içerisindeki iyon çeşitliliğinin artışı, dış etkenler, termodinamik ve kinetik faktörlerin de etkisi ile kontrol edilmesi olabildiğince zor sistemler haline gelmektedirler.

Bu sistemler ile ilgili zorlukları açıklayabilmek için öncelikle bütün faktörleri sırası ile incelemek gerekmektedir. Bu zorluklar tam olarak anlaşılmadan salamura sistemlerinden istenilen son ürünü uygun bir proses ile elde etmek mümkün değildir.

Tuz sistemleri uzun yıllardır çalışmalara konu olmuştur ve bu nedenle yıllar içerisinde kullanılan yoğunluk ve konsantrasyon birimlerinde farklılıklar olmaktadır. Tuz sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan birim “Bome” dir. Bome (^{o}Bé) ile yoğunluk (d) arasındaki ilişki 1.1 nolu denklemde verilmiştir.

$$Be = \frac{144{,}38(d-1)}{d} \qquad \textbf{(1.1)}$$

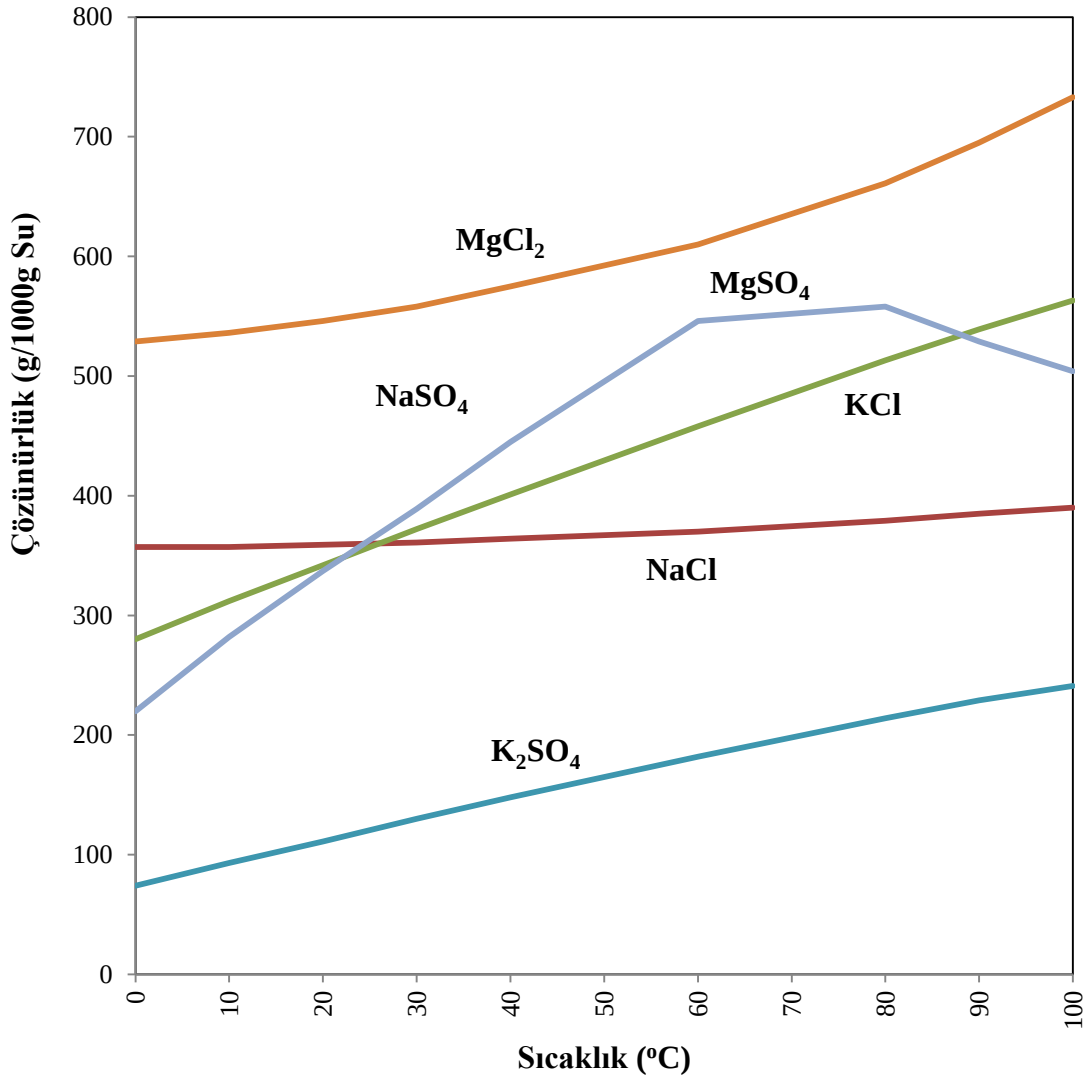
Bome birimi ile yoğunluk arasındaki ilişki denklemden de görüldüğü gibi doğrusal değildir. Bu nedenle ilişkinin daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 1.2'de gösterilen ölçek verilmiştir.



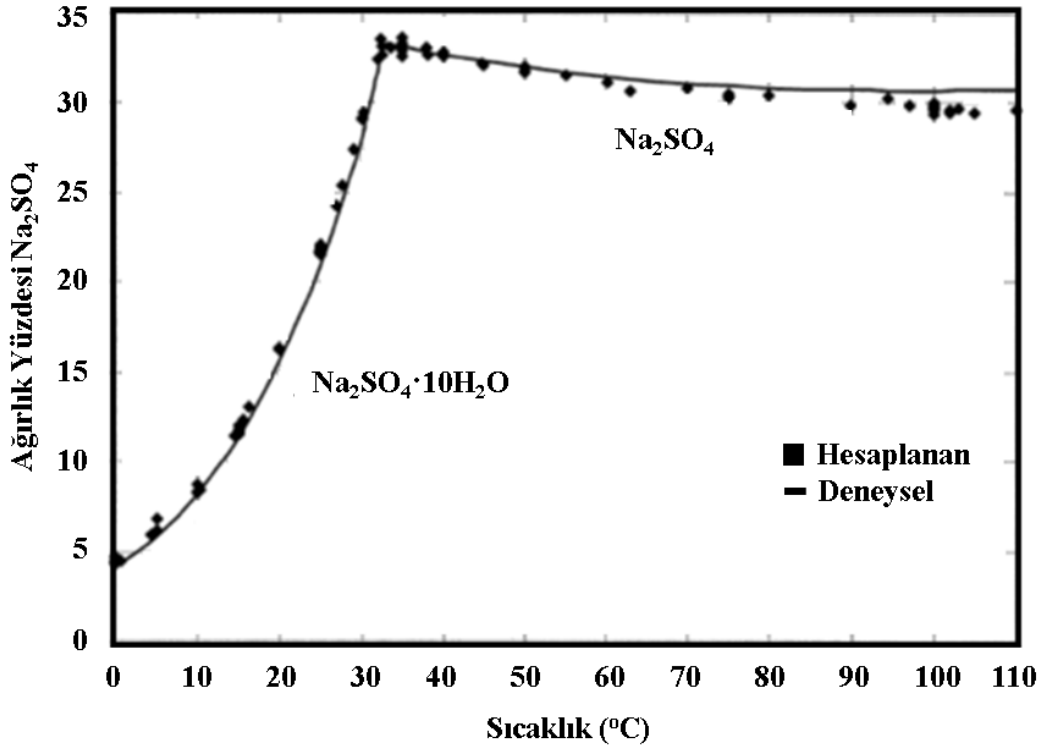
Şekil 1.2 : Çeşitli su sistemlerine ait yoğunluk çizelgesi.

Bome birimi haricinde yıllar içerisinde mol oranı da kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında iyon konsantrasyonları g/Kg (Molal), g/L (Molar) ve salamura yoğunlukları da g/cm^3 ve bome cinsinden verilecektir.

Saf KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, Na_2SO_4 ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı Şekil 1.3'de verilmiştir [9]. Tek tip tuz içeren sistemlerde hangi yoğunlukta hangi tuzun elde edileceği grafiklerden kolaylıkla belirlenebilmektedir. Ancak Şekil 1.4'den görülebileceği gibi bazı tuzların sıcaklığa bağlı olarak kristal suyu miktarlarında değişiklik olabilmektedir [10]. Kristal suyu miktarında değişiklikler oldukça tuzun kristal yapısında ve buna bağlı olarak da fiziksel özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir. Kristal yapının değişmesi ile beraber kristallerin çözünürlük hızında ve flotasyon özelliklerinde de belirgin değişimler yaşanabilmektedir. Bu nedenle tek tip tuz sistemleri ile çalışılırken özellikle sıcaklık kontrolüne dikkat edilmelidir.

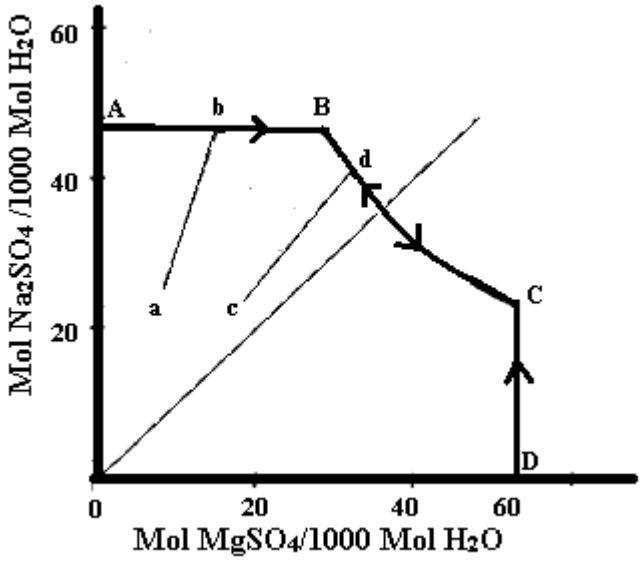


Şekil 1.3 : Saf KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı [9].



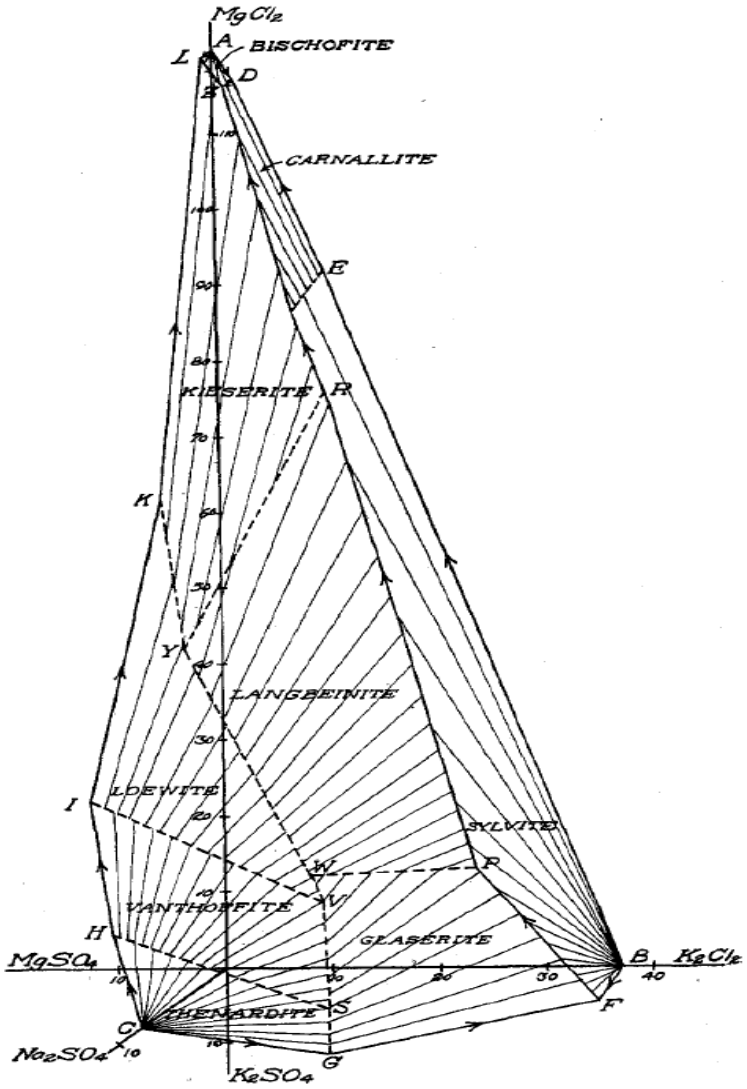
Şekil 1.4 : Na_2SO_4'tın sıcaklığa bağlı çözünürlük diagramı [10].

Çözelti sistemi üç iyon içerdiğinde sıcaklığa ve iyon kompozisyonuna bağlı olarak tek tip tuzların yanında çift tuzların çökmesi de meydana gelebilmektedir. Örneğin Şekil 1.5'de 30^oC'de Na_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O sistemine ait faz diagramı görülmektedir. Grafik üzerinde AB çizgisi sodyum sülfata doygun çözeltinin kompozisyonunu, BC eğrisi astrakanite ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) doygun çözeltinin ve CD çizgisi de magnezyum sülfata doygun çözeltinin kompozisyonunu vermektedir. Grafiğin içindeki bir kompozisyon ise doygun 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 ilerlecektir. Başlangıçta sadece astrakanit çökerken B noktasında sodyum sülfat da çökmeye başlayacaktır. Buharlaşma bittiğinde dipte gene sodyum sülfat ile astrakanit beraber görülecektir [11].



Şekil 1.5 : 30^{o}C'de Na_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O sistemine ait faz diagramı [11].

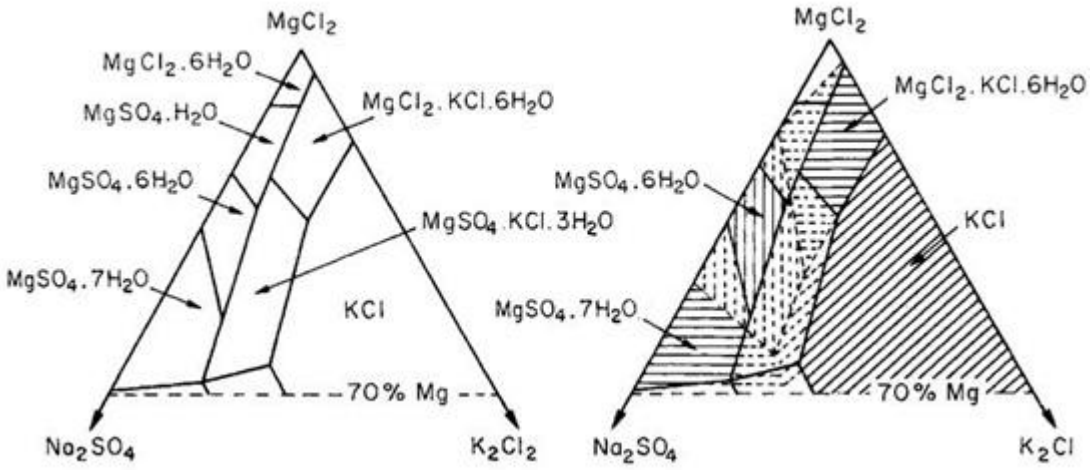
Deniz suyu kompozisyonuna geçişte çözelti sistemi çok daha kompleks bir hale gelmektedir. Deniz suyu yoğunlaşma ile beraber sürekli NaCl içerdiği için NaCl'ce doygun çözeltiye diğer tuzların eklenmesi ile termodinamik çözünürlük verileri elde edilmiştir. Şekil 1.6'da 83^{o}C'de Van't Hoff'un verilerini kullanarak Hildebrand tarafından çizilen Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+} / Cl^{-}, SO_4^{2-} // H_2O sistemine ait Löwenherz tipi gösterim verilmiştir. İkili eksenler ortak iyon içeren çözeltileri temsil etmektedir. Kesişim çizgileri her iki tuza doygun çözeltinin kompozisyonunu vermektedir. Bu tip diagramlar termodinamik dengeye ulaşılması durumunda güvenilirdir. Bu diagramlarda su ve sodyum klorür miktarı da verilmektedir [11].



Şekil 1.6 : 83 ^{o}C'de Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+} / Cl^{-}, SO_4^{2-} // H_2O sistemine ait Löwenherz tipi gösterim [11].

Deneysel sonuçların bu diagramlarla gösterilmesi zor olduğundan daha basit diagramların kullanılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Şekil 1.7.a'da Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+} / Cl^{-}, SO_4^{2-} // H_2O sistemine ait Jànecke tipi denge diagramı verilmiştir. Bu tip diagramlar su ve sodyum klorür miktarı hakkında bilgi vermeden denge solüsyonu bölgelerinin takibini kolaylaştırmaktadır. Şekil 1.7.a termodinamik olarak hangi kompozisyonda hangi tuzun elde edildiğini vermektedir. Bu diyagrama göre $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ (Kainit) geniş bir kompozisyon aralığında elde edilebilmektedir. Şekil 1.7.b ise metastabil denge bölgelerininin sınırlarını göstermektedir. Şekil 1.7a'ya göre kainit bölgesinin kompozisyonunda bir salamura hazırlanıp hızlı buharlaştırılırsa deneysel olarak kainit tuzunun elde edilemediği görülecektir. Şekil 1.7.b ayrıntılı incelenirse $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 3H_2O$, KCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ve $MgSO4 \cdot 7H_2O$ bölgeleri genişleyerek kainit

tuzu bölgesini kapatmakta ve bu tuzun eldesini engellemektedir. Çoklu iyon içeren sistemlerde Şekil 1.7.b'de yer alan metastabil diyagramlar çoğu durumda baskın çıkabilmektedir [12].



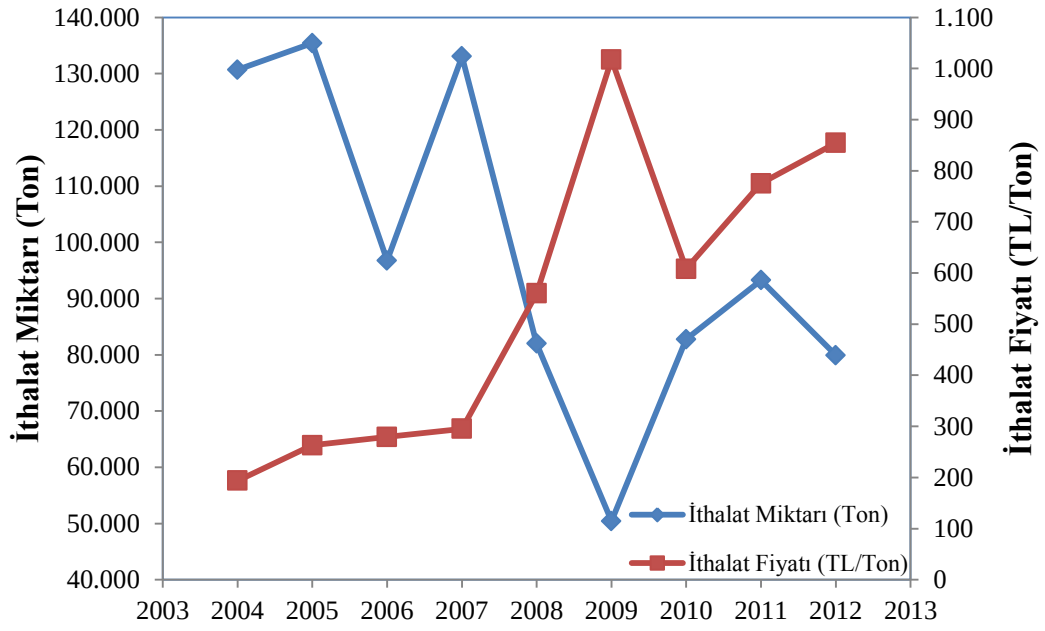
Şekil 1.7 : 25°C'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H2O çözelti sistemine ait faz diyagramları; a) Termodinamik denge faz diyagramı, b) Metastabil denge faz diyagramı [12].

Doğal salamuralardan üretilen hammaddelerin miktarından dolayı üretimler genellikle doğa şartlarından maksimum düzeyde yararlanılarak yapılmaktadır. Üretilen hammadde devamında kademeli olarak en kolay ayrılabilir tuzdan başlanarak ayrıştırılmakta ve sistem basitleştirilerek kontrol edilmektedir. Örneğin KCl, NaCl ve $MgCl_2$ sisteminde ilk önce çözünürlüğü çözeltinin kaynama noktasında en düşük olan NaCl çözelti yoğunlaştırılarak çöktürülmekte, devamında sistemin soğutulmasıyla birlikte çözünürlüğü oda sıcaklığında $MgCl_2$'e göre çok daha düşük olan $MgCl{\cdot}KCl{\cdot}6H_2O$ çift tuzu çökmektedir. $MgCl{\cdot}KCl{\cdot}6H_2O$ çift tuzu sonrasında yine sıcaklığa bağlı seçimli çöktürme ile KCl ve $MgCl_2$'ye ayrıştırılmaktadır [13].

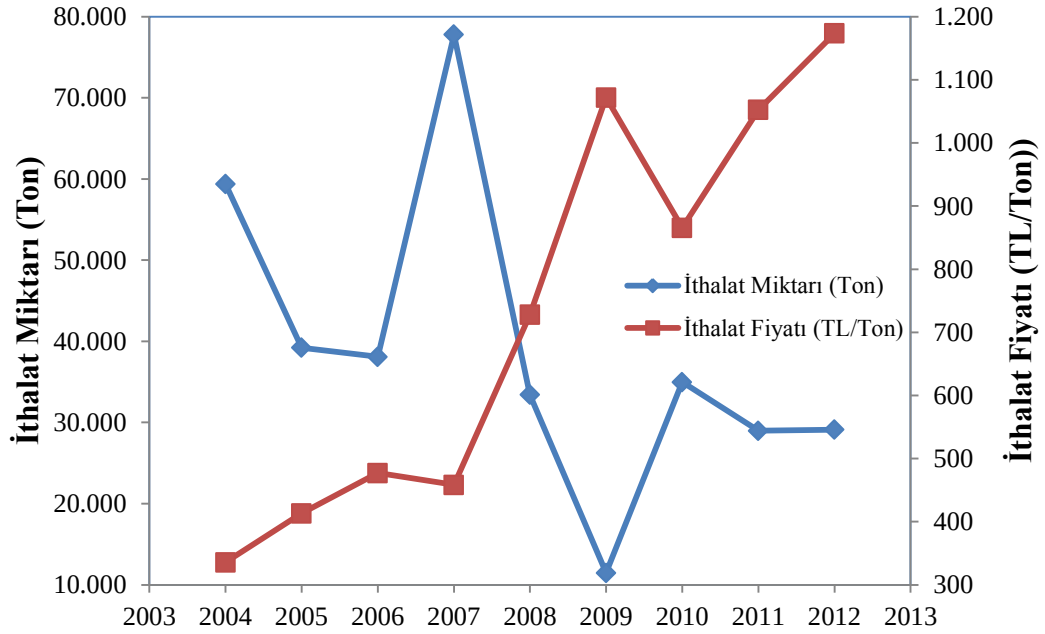
1.2.2 Salamura sistemlerinden potasyum tuzlarının üretimi

Dünyada potasyum tuzları yer altı madenleri ile göl, kuyu ve deniz sularından elde edilmektedir. Ülkemizde potasyum tuzlarının üretilebileceği maden yatağı bulunamamıştır. Göl ve deniz tuzlalarından potasyum üretimi konusunda çeşitli araştırmalar yapılmış ancak endüstriyel üretim aşamasına geçilememiştir [3-5]. Ülkemizde alunit ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) mineralinden alüminyum sülfat üretimi sırasında potasyum sülfat yan ürün olarak elde edilmesine rağmen pH değeri

yüzünden gübre olarak kullanılamamakta ve potasyum sülfat ile potasyum klorür ihtiyacının tamamı ithal edilmektedir [14-16]. Potasyum klorür ve potasyum sülfata ait ithalat rakamları sırası ile Şekil 1.8 ve Şekil 1.9'da verilmiştir [17].



Şekil 1.8 : Yıllara göre potasyum klorür ithalatına ait miktar ve birim fiyat grafiği [17].



Şekil 1.9 : Yıllara göre potasyum sülfat ithalatına ait miktar ve birim fiyat grafiği [17].

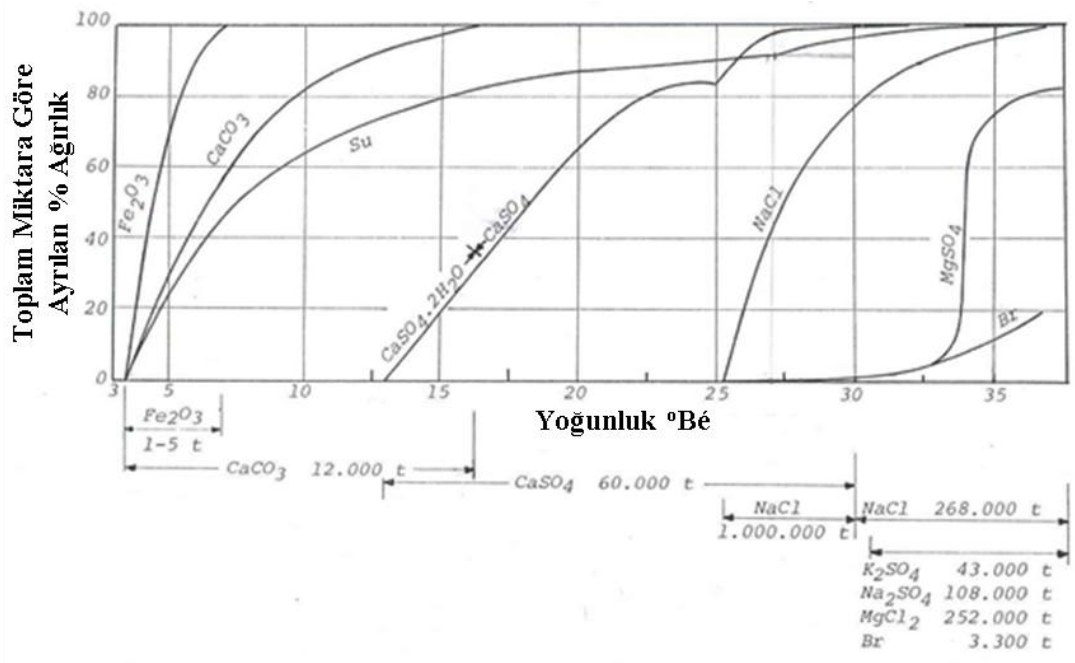
Potasyum tuzlarının üretimi ile ilgili birçok metot iklim koşulları, hammaddenin yapısı ve endüstriyel ölçekte maliyet hesaplarına bağlı olarak geliştirilmiştir. Almanya'da sıcak seçimli çözme ve elektrostatik ayrıştırma, Fransa'da sıcak seçimli çözme ve flotasyon, İspanya ve İngiltere'de flotasyon, Kanada ve Amerika'da genellikle flotasyon ve bazı merkezlerde sıcak seçimli çözme ve eski Sovyet Birliği'nde de genellikle sıcak seçimli çözme metotları uygulanmaktadır [18, 19]. Bu metotların parametreleri elde edilen ham ürünün içeriğine bağlı olarak birçok değişiklikler göstermektedir.

Türkiye'de işlenebilir maden yatağı bulunmadığından tuzla salamuralarından potasyum tuzlarının üretilmesi konusunda Çamaltı Tuzlası ve Bolluk Gölü'nde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bolluk Gölü'nden potasyum ve magnezyum tuzlarının kademeli çöktürme ve flotasyon teknikleri kullanılarak elde edilebileceği vurgulanmıştır. Bu araştırmalarda elde edilen tuzların saflığı % 90'nın üzerine çıkartılamamış ve saflık ile verimlilik konusunda çelişkili açıklamalar yapılmıştır [4-5]. Bu nedenlerden dolayı endüstriyel üretime yönelik bir çalışma yapılmamıştır.

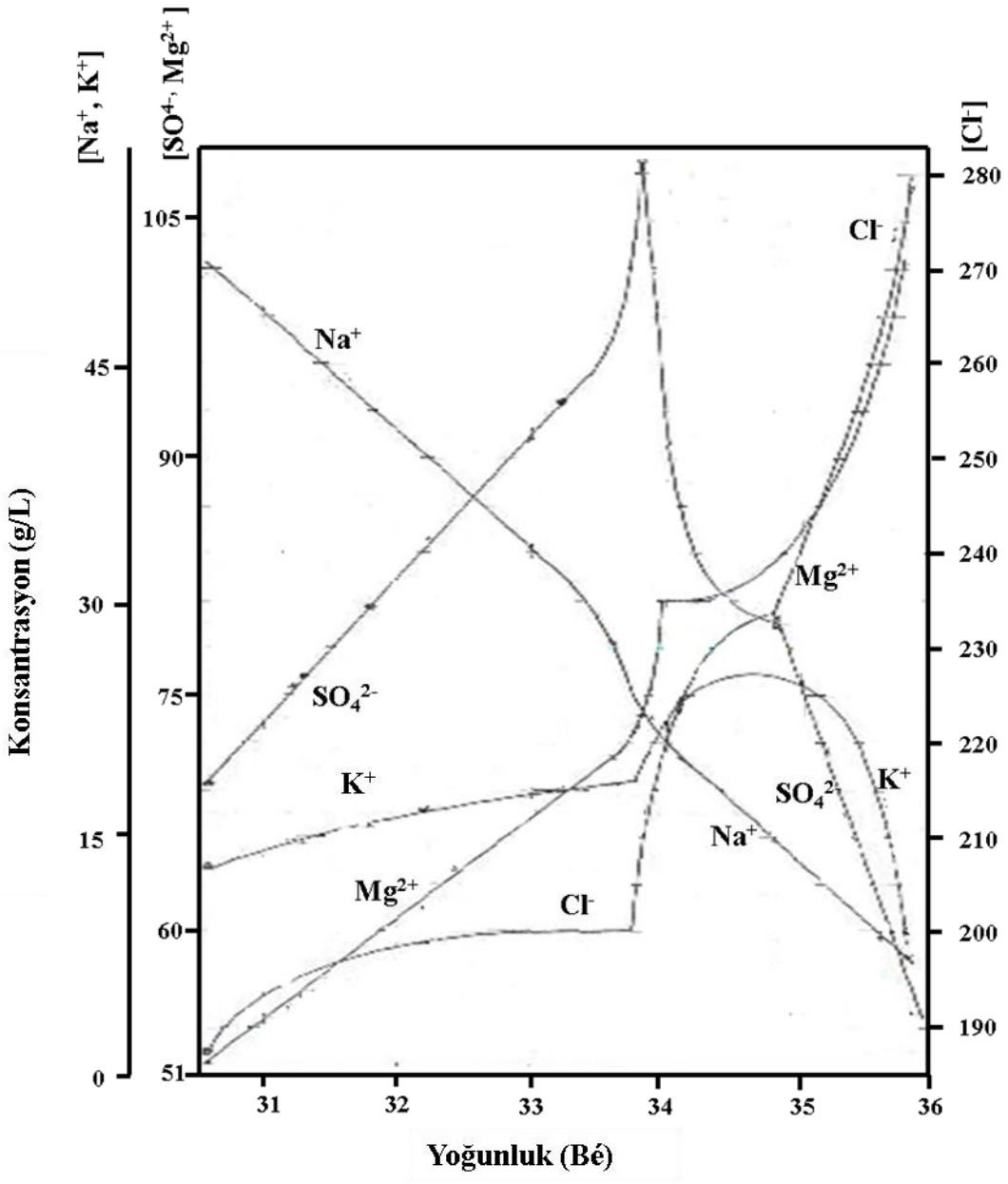
Salamuralardan tuzların üretimi, maliyetleri düşürmek amacıyla genelde, güneş enerjisinden maksimum derecede yararlanarak, kademeli çöktürme ile yapılmaktadır. İyon oranı yüksek salamura buharlaştırma havuzlarına alınmakta ve buharlaşma ile yoğunlaşan salamuradan kış aylarında soğuma ile ya da yaz aylarında buharlaşma ile doygunluğa bağlı olarak tuzlar çökertilmektedir. Deniz tipi çözelti sistemlerinden yapılacak üretimin takip edilmesi açısından çözelti yoğunluğuna bağlı olarak iyonların konsantrasyonu takip edilmelidir [11, 20, 21].

Deniz suyu üzerinde en fazla çalışılmış çözelti sistemidir [11, 22-24]. Şekil 1.10'de deniz suyunun buharlaşıp yoğunluğunun artması ile içerisinde yer alan tuzların miktarları incelendiğinde sodyum klorür üretme prosesi rahatça görülebilmektedir; buna göre deniz suyu bir havuzda 26 Bé 'ye kadar buharlaştırıldıktan sonra ayrı bir havuza alınmalı ve 32 Bé 'ye kadar yüksek saflık ve verimde sodyum klorür elde edilmelidir. Eğer buharlaştırma işlemine devam edilirse $MgSO_4$'ın çökeceği, devamında da diğer Mg^{2+} ve K^+ bileşiklerinin çökerek sodyum klorürün saflığını düşüreceği açıktır. Şekilde ayrıca 1.000.000 ton tuz üretildikten sonra kalan artık salamuradan üretilebilecek sodyum, magnezyum, potasyum tuzlarının ile brom elementinin miktarları verilmiştir. Şekil 1.11.'de ise sodyum klorür üretiminden sonra

kalan artık salamura buharlaştırılmaya devam edilirse iyonların salamura yoğunluğuna göre konsantrasyonlarının değişimi görülmektedir [3].



Şekil 1.10 : Deniz suyundaki tuzların miktarının su yoğunluğuna bağlı değişimi [3].



Şekil 1.11 : Tuzla artık salamurasının 25°C'de yoğunluk değişimine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişimler [3].

Potasyum tuzlarının göllerden, kuyu sularından ya da madenlerden üretimi ile deniz suyu sisteminden üretimi büyük farklılıklar göstermektedir ve üretim prosesleri birçok patente konu olmuştur.

Potasyum tuzları, salamura sisteminin iyon içeriğine bağlı olarak üç farklı magnezyum çift tuzu olarak ve çoğunlukla magnezyum sülfat ve sodyum klorür ile beraber çökmektedir. Sülfat iyonu düşük su sistemlerinden karnalit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 3H_2O$) ve sodyum klorür ile beraber elde edilebilmektedir. Magnezyum klorür, potasyum klorür ve sodyum klorür birbirinden çözünürlük farklarına ya da

flotasyon özelliklerine bağlı olarak yüksek verimde 1.2 ve 1.3'de verilen denklemler doğrultusunda ayrılabilmektedir [25].

$$KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}3H_2O + NaCl + H_2O \rightarrow KCl + NaCl + Mg^{2+} + 2Cl^- \text{ (Düşük miktarda su ile seçimli çözme)} \quad \textbf{(1.2)}$$

$$KCl + NaCl \rightarrow KCl + Na^+ + Cl^- \text{ (Flotasyon ya da sıcak su seçimli çözündürmesi ile)} \quad \textbf{(1.3)}$$

Sülfat iyonu yüksek su sistemlerinden ise çoğunlukla çift potasyum tuzu kainit ($KCl{\cdot}MgSO_4{\cdot}3H_2O$), magnezyum sülfat ve sodyum klorür ile beraber çökmektedir ve buradan potasyum tuzlarının elde edilmesi karnalit sistemine göre çok daha zordur. Literatürde potasyum sülfatın elde edilmesi için bir çok proses mevcuttur; ancak, bunların çoğunluğunun ya verimliliği düşüktür ya da endüstriyel olarak uygulaması çok zordur.

Örneğin sülfat iyonu içeriği yüksek olan karışık çözeltinin sülfatının kireçtaşı ile hidroklorik asitin reaksiyonundan elde edilen kalsiyum klorür ($CaCl_2$) kullanılarak ayrılması ve ardından karnalit sistemine geçilerek potasyum klorür üretilmesi önerilmiştir [26]. Böyle bir prosesin dezantajları kalsiyum klorürün üretim maliyeti, potasyum sülfat yerine daha az değerli olan potasyum klorürün üretilmesi ve sülfat iyonundan ekonomik olarak değerli bir ürün üretilememesi olarak sıralanabilir.

Başka bir yayında ise karışık tuzdan $K_2SO_4{\cdot}CaSO_4{\cdot}H_2O$ üretildikten sonra potasyum sülfatın sıcak su ile çözünmesi önerilmiştir. Böyle bir proseste $K_2SO_4{\cdot}CaSO_4{\cdot}H_2O$ çift tuzunun endüstriyel boyuttaki bir tesiste üretimi çok zor olacağı gibi proses çok yüksek oranda enerjiye ihtiyaç duymaktadır [27].

Diğer bir proseste, 110 ^oC'de uygun bir salamura ile karışık tuzdan $MgSO_4.H_2O$'nun çöktürülerek ayrılması ve soğutulan çözeltiden de karnalit elde edilmesi önerilmiştir. Karnalitten de KCl üretimi bilinen metotlar ile yapılmaktadır. Böyle bir sistemde de potasyum sülfat yerine potasyum klorür üretilmesi ve sülfat iyonundan değerli bir ürüne geçilememesi en büyük problemlerdir [28].

Bir dizi patent 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 şönit ($K_2SO_4{\cdot}MgSO_4{\cdot}6H_2O$) tuzuna dönüştürüldüğü bildirilmektedir. Şönit daha sonra diğer tuzlardan flotasyon, klasifikasyon gibi yöntemler ile

ayrılmakta ve 45^{o}C'de saf su ile bozundurularak K_2SO_4 elde edilmektedir. Böyle bir prosesin en büyük dezavantajı kainit'in şönite dönüşmesi sırasında elde edilen ve yüksek oranda potasyum iyonu içeren çözeltinin atılmasıdır [29-32].

Son yıllarda araştırmalar karışık tuzdan ve karışık tuz üretildikten sonra kalan salamuradan yüzde yüz verim ile ekonomik değeri olan bütün iyonların elde edilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Kainit tuzu bilinen yöntemler ile şönit 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 şönit oluşumu sırasında çıkan çözeltinin sülfatı bu solüsyon kullanılarak temizlenmektedir. Kalan solüsyondan da potasyum klorür üretilmektedir. Böyle entegre bir sistemin en büyük dezavantajı yatırım maliyeti olacaktır. Üretilecek ürünün miktarı düşük olduğunda entegre bir sistemin yatırım maliyetinin geri ödeme süresi uzun yılları bulabilir [13, 33, 34].

1.2.3 Salamura sistemlerinden magnezyum hidroksit, magnezyum oksit ve magnezyum klorür üretimi:

İleriki bölümlerde her bir bileşik ayrıntılı şekilde anlatılacaktır. Ancak üretim metotlarının daha iyi anlaşılması açısından doğal salamura sistemlerinden magnezyum bileşiklerinin eldesiyle başlamak daha yararlı olacaktır. Bununla ilgili iki ana üretim metodu aşağıda özetlenmiştir.

Birinci metot, magnezyum iyonu içeren salamura sistemlerinde sülfat iyonu konsantrasyonunun düşük olması durumunda, sisteme doğrudan kireç eklenerek, magnezyum hidroksitin çökertilmesinden oluşur. Bu metot yaygın şekilde deniz suyuna uygulanmaktadır. Magnezyum hidroksitten diğer birçok bileşiğin sentezlenmesi ve magnezyum metalinin üretimi de sonraki bölümlerde açıklanacaktır.

Eğer çözeltinin sülfat iyonu konsantrasyonu yüksek ise sisteme kireç eklenmesi 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 sistemlerde genellikle buharlaştırma ile

kademeli olarak tuzların eldesi işlemi uygulanır. Doğal salamura sistemlerinde çözünürlüğü en yüksek ve diğer tuzlara göre daha baskın olan tuz magnezyum klorürdür. Bu nedenle kademeli çöktürme proseslerinde son solüsyonun iyon içeriğinin çoğunluğunu magnezyum klorür oluşturmaktadır. Sistem bu aşamaya geldikten sonra sisteme kireç eklenerek magnezyum hidroksit üretimi yapılabilir.

1.2.3.1 Magnezyum hidroksit üretimi

Magnezyum hidroksit sanayide proses ve atık suların pH'sını düzenleyici ve ara kimyasal olarak, ilaç ve kozmetik sektöründe, yapı malzemelerinde ve plastik yapımında kullanım alanları bulmaktadır. Saflığı yüksek magnezyum hidroksit dünyanın birçok ülkesinde deniz, göl ya da kuyu sularından elde edilmekte ve sanayide direkt kullanım alanı bulmanın yanında diğer magnezyum ürünlerine de dönüştürülebilmektedir.

Magnezyum hidroksitin kullanımı yeni uygulama alanlarının açılması ile beraber çevresel kaygılardan dolayı atık suların pH'larının düzenlenmesinde kireç ve kostik sodanın yerini alması nedeniyle de giderek artmaktadır. Buna bağlı olarak da üretimi her geçen yıl artış göstermektedir [35]. Bunun yanında magnezyum hidroksit sanayisel ve evsel atık suların arıtılması işleminde kullanım alanı bulmaktadır.. Çizelge 1.2'de endüstriyel atıklara ait istatistikler verilmiştir [36]. İstatistiklerden de anlaşılacağı gibi Avrupa Birliği'ne giriş sürecinde arıtma tesislerinin sayısının hızla artarak magnezyum hidroksit ihtiyacını artırması öngürülebilir.

Çizelge 1.2 : Endüstriyel atık su miktarları ve atıldıkları yerler [36].

İmalat Sanayi Atıksu Göstergeleri				
	2000	**2004**	**2008**	**2010**
Deşarj edilen atıksu miktarı (bin m^3/yıl)	746.877	637.756	1.027.838	1.256.290
Arıtılarak deşarj edilen atıksu miktarı (bin m^3/yıl)	235.350	228.440	165.486	164.410
Arıtılmadan deşarj edilen atıksu miktarı (bin m^3/yıl)	511.527	409.316	862.352	1.091.880

Ülkemizde atık suların rehabilitasyonunda çoğunlukla kostik soda ve kireç baz olarak kullanılmaktadır. Türkiye büyük bir kostik soda ithalatçısıdır ve atık sularda kostik sodanın kullanılması ülke ihtiyacının artmasına sebep olacak ve ithalatı artıracaktır [37].

Magnezyum hidroksit birçok ülke sanayisinde su rehabilitasyonu ile endüstriyel ve evsel atık su arıtımı işlemlerinde kostik soda ve kireç yerine kullanılmaya başlanmıştır.

Magnezyum hidroksitin her iki kimyasala göre birçok avantajı vardır;

1. Magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) zayıf bir bazdır ve sudaki çözünürlüğü (0,014g/L) çok düşüktür; bu sebepten dolayı biyolojik yaşama zarar vermemektedir.
2. 1 Kg magnezyum hidroksit bazik etki açısından 1.27 Kg sönmüş kirece ve 1.37 Kg kostik sodaya eşdeğerdir.
3. Magnezyum hidroksitin kullanımı ile oluşan atık çamuru hacmi görülebileceği gibi, kostik soda ve kirecin oluşturduğu çamurdan çok daha azdır.

Suların pH'larını kontroldeki en büyük problemlerden birisi de eklenen bazın miktarındaki ufak oynamaların sistemin pH'ını aniden yükseltmesidir. Magnezyum hidroksit zayıf bir baz olduğundan kullanımı ve kontrolü diğer ikisine göre çok daha kolaydır ve pH'nın atık su rehabilitasyon işlemlerinde 9'un üzerine çıkmadığı görülmüştür. Şekil 1.15 atık suların bu üç baz ile yapılan titrasyonunu göstermektedir.

Magnezyum hidroksit üretimi, çevresel faktörler ve plastik sektöründe yanmayı önleyici olarak kullanımının artmasından dolayı, ABD'de diğer magnezyum bileşiklerinin üretiminin azaldığı 2006 yılında bile artış göstermiştir. En büyük magnezyum hidroksit üreticilerinden birisi olan Martin Marietta Magnesia Specialties Şirketi 2007'nin sonuna kadar üretim kapasitesini 50.000 ton/yıl artıracağını bildirmiştir [35].

Dünyada magnezyum hidroksit üretimi endüstriyel olarak iki metot ile yapılmaktadır;

1. Magnezit ($MgCO_3$) mineralinin fırınlanması sonucu elde edilen kostik magnezyum oksitin (MgO) hidrasyonu sonucu 1.4 ve 1.5 nolu denklemlere uygun olarak;

$$MgCO_3\,(k)\ (800^oC\text{-}900^oC) \rightarrow MgO\,(k) + CO_2\,(g) \qquad \textbf{(1.4)}$$

$$MgO\,(k) + H_2O\,(s) \rightarrow Mg(OH)_2\,(k) \qquad \textbf{(1.5)}$$

2. Deniz suyu yada magnezyum iyonu içeren göl ya da kuyu sularına 1.6 nolu denkleme göre sönmüş kireç eklenerek;

$$Mg^{2+}(aq) + Ca(OH)_2(k) \rightarrow Mg(OH)_2(K) + Ca^{2+}(aq) \quad \textbf{(1.6)}$$

İlk metodun iki temel problemi vardır. Magnezyum karbonat ne kadar yüksek sıcaklıkta fırınlanırsa elde edilen MgO'in saflığı da o kadar yüksek olmakta ancak suya karşı reaktifliği azalmaktadır. Diğer problem ise MgO suya eklendiğinde topaklanmaya sebep olmakta ve homojen bir magnezyum hidroksit süspansiyonu elde edilebilmesi zorlaşmaktadır. Homojenizasyon için çeşitli metotlar önerilmiştir; ancak metotların endüstriyel olarak uygulaması zordur [38].

Magnezyum hidroksitin endüstriyel boyutta deniz suyundan ilk üretimi 1915 yıllarında Fransa'da başlamıştır. Halen dünyanın çeşitli ülkelerinde denizlerden üretim yapan birçok tesis bulunmaktadır [39]. Deniz suyundan magnezyum hidroksit üretimi en basit hali ile şöyledir; deniz suyu, içerisinde yer alan bitki ve diğer katı maddelerden temizlenmesi için önce filtrelenir devamında da tesise pompalanır. Suya sülfürik asit eklenerek çözünmüş CO_2 miktarı düşürülür, tekrar filtre edilerek karıştırma cihazları bulunan reaksiyon havuzlarına pompalanır ve burada kalsine edilmiş dolomit (MgO·CaO) veya kireçtaşı (CaO) ile karıştırılır. Reaksiyon havuzlarında elde edilen seyreltik magnezyum hidroksit çözeltisi, pompalar vasıtasıyla çökeltme tanklarına aktarılır. Burada gittikçe koyulaşan magnezyum hidroksit, deniz suyu veya tatlı su ile yıkandıktan sonra, vakumlu döner disk filtrelerinde süzülerek suyu alınır ve bir magnezyum hidroksit pastası elde edilir. Bu pastada pülpte katı madde oranı ortalama %50 civarındadır.

Su sistemlerinden magnezyum hidroksit üretiminde aşılması gereken iki temel problem vardır. Solüsyona sönmüş kireç eklendiğinde magnezyum hidroksit çok uzun sürede çökmekte, dolayısı ile çok büyük boyutlarda çöktürme tankları gerekmektedir. Bu problem supersonik vibrasyon [40], flokülasyon [41, 42] ve farklı ekipman dizayları [43] ile aşılmaya çalışılmıştır ve halen de daha verimli metotlar için araştırmalar devam etmektedir. Diğer problem ise magnezyum hidroksitin üretimi sırasında suda bulunan bor tuzlarının magnezyum hidroksite adsorbe olması ve magnezyum hidroksitten elde edilen refrakterin erime noktasını düşürüp, kullanım ömrünü azaltmasıdır. Bor tuzlarının adsorbe olmasını önlemek amacı ile solüsyona %3-10 arasında daha fazla sönmüş kireç eklenmesi bir metot olarak önerilmiştir;

ancak bu durumda da magnezyum hidroksitin kalsiyum miktarının arttığı gözlenmiştir. Solüsyonun bor için tasarlanmış reçineler ile ya da boru temizleyebilecek yüzey aktif MgO ya da $Mg(OH)_2$ ile temizlenmesi de diğer temel önerilerdendir [44-46].

Diğer magnezyum bileşikleri de endüstrinin birçok kolunda kullanım alanı bulmakta ve magnezyum karbonat ve magnezyum sülfat haricinde çoğunlukla ithal edilmektedirler.

Salamura sistemlerinden elde edilen ilk ürün olan magnezyum hidroksitin üretim maliyeti sinterlenmiş magnezite göre çok düşüktür. Bu nedenle magnezyum hidroksitten başlanarak diğer magnezyum tuzlarına yüksek saflıkta geçiş endüstriyel ölçekte mümkündür. Magnezyum hidroksit, hidroklorik ve sülfürik asitleri ile reaksiyona sokularak 1.7 ve 1.8 nolu denklemlere uygun olarak magnezyum klorür ile magnezyum sülfat da üretilebilmektedir.

$$Mg(OH)_2\,(k) + 2\,HCl\,(s) \rightarrow MgCl_2\,(k) + 2\,H_2O\,(s) \quad \textbf{(1.7)}$$

$$Mg(OH)_2\,(k) + H_2SO_4\,(s) \rightarrow MgSO_4\,(k) + 2\,H_2O\,(s) \quad \textbf{(1.8)}$$

Dow Kimya Şirketi Amerika'nın Teksas eyaletinde 1998 yılına kadar deniz suyundan magnezyum metalini bile 1.9, 1.10 ve 1.11 nolu denklemlerde açıklanan reaksiyonlar doğrultusunda üretmiştir[47];

$$\text{Deniz Suyu} + Ca(OH)_2\,(k) \rightarrow Mg(OH)_2\,(k) + Ca^{2+} \quad \textbf{(1.9)}$$

$$Mg(OH)_2\,(k) + HCl\,(s) \rightarrow Mg^{2+} + Cl^- \rightarrow MgCl_2\,(k) \quad \textbf{(1.10)}$$

$$MgCl_2\,(k) \rightarrow Mg\,(s) + Cl_2\,(g)\ \text{(Elektroliz)} \quad \textbf{(1.11)}$$

1.2.3.2 Magnezyum oksit üretimi

Magnezyum hidroksit veya magnezyum karbonatın 800-2000^oC arasında fırınlanması ile değişik kalitelerden kalsine magnezit (MgO) elde edilmektedir.

Sinter magnezit, magnezitin 1400^oC'nin üzerinde kalsinasyonuyla 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^{o}C civarında kalsinasyon işlemiyle elde edilir. Hayvan yeminden uranyum karbonat liç sistemlerine kadar geniş bir tüketim alanı vardır.

Kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır;

- Tarım endüstrisinde, hayvan yemine katılarak: iri taneli gübre
- İnşaat endüstrisinde; askı taban, izolasyon inşaat blokları ve hafif yapı elemanı olarak
- İlaç endüstrisi ve tıpta
- Genel kimya endüstrisinde; magnezyum bileşiklerinin üretimini başlangıç malzemesi olarak
- Lastik ve plastik endüstrisinde; stabilizatör madde vulkanizör madde olarak
- Kağıt endüstrisinde
- Otomotiv yağlama yağlarında; hızlı çalışan motorlar için etkin olarak asitlerin nötrleştirilmesinde katkı maddesi olarak
- Uranyum cevherlerinden uranyum oksit eldesindeki karbonat devrelerinde absorbent ve katalizör olarak kullanılmaktadır [48].

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 [6]. Türkiye yıllık 350.000 ton MgO üretmesine rağmen ortalama 40.000 ton da çeşitli spesifikasyonlara sahip MgO ithal etmektedir [6, 7]. Türkiye sadece 2005 yılında Hollanda, İsrail ve İrlanda'dan deniz, kuyu ya da göl kaynaklı 4.000 ton MgO ithalatına ortalama 2 milyon dolar ödemiştir [49].

Çizelge 1.3'de $MgCO_3$'tan ve salamura sistemlerinden elde edilen magnezyum oksit refrakterlerinin saflıkları karşılaştırmalı olarak verilmiştir [50].

Çizelge 1.3 : Magnezitin ve değişik kalitedeki MgO'in kimyasal analizleri. (H.M.: Ham Magnezit, K.K.M.: Kostik Kalsine Magnezit, S.M.: Sinter Magnezit, F.M.: Fused Magnezit, D.S.S.M.: Deniz Suyu Sinter Magneziti) [50].

İÇERİK	HM. %	K.K.M. 900-1100 °C %	S.M > 1650 °C %	F.M > 2000 °C %	D.S.S.M %
MgO	45.0 - 46.6	82.0 - 93.5	93.0 - 96.0	96.0 - 99.9	96.0 - 99.0
CaO	0.40 - 1.20	2.00 - 2,50	1,50 - 3,50	0.05 - 1.50	0,70 - 2.30
SiO_2	0,40 - 4.00	2.50 - 9.00	1.20 - 2.50	0.05 - 0.50	0.10 - 0.70
Fe_2O_3	0.03 - 1.00	0.10 - 0.60	0.30 - 0.50	0.04 - 0.12	0.10 - 0.20
Al_2O_3	0.20 - 1,00	-	0.10 - 0.50	-	0.10 - 0.30
Ateş Zyt.	48.5 – 51.5	-	-	-	-
CaO/SiO_2	0.30-1.00	0.30 - 0.80	1.00-2.00	1.00-3.00	1.00 - 7.00
yoğ. g/cm^3	2.90-3.00	-	3.30 - 3.40	3.50-3.60	3.30 - 3.40

Bu nedenlerden dolayı ülkemizde endüstrinin salamura sistemlerinden elde edilen sinter magnezit üretimine ihtiyaç vardır.

1.2.3.3 Magnezyum klorür üretimi

Magnezyum klorür, endüstride birçok kullanım alanı bulmaktadır ve temel kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır;

- Magnezyum metali üretiminde hammadde,
- Yollarda buzlamasına önleyici kimyasal,
- İnce tozların absorbe edilerek giderilmesi amacı ile tozlu bölgelerde katı formda,
- Gıdalarda pıhtılaştırma amacı ile kullanılmaktadır.

Göl salamuralarının buharlaştırılmasına dayanan üretim metotlarında salamura buharlaştırıldıkça 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. Eğer sülfat iyonu çok düşük ise solüsyona direkt sönmüş kireç eklenerek magnezyum hidroksit üretilebilir. Magnezyum klorür üretmek için ise solüsyon kaynatılarak potasyum ve magnezyum tuzlarının çökmesi sağlanır. Solüsyon sırası ile sülfat, potasyum ve sodyum iyonlarından arındırıldıktan sonra sprey kurutucu ile kurutularak granül şeklinde magnezyum klorür elde edilir [51-53].

2. ANALİZ METOTLARI

Bu tez çalışmasında kullanılan deney düzenekleri ve analitik metotlar aşağıda sırası ile anlatılmıştır. Deneyler ve analizler sırasında karşılaşılan problemler ve problemleri çözmek için uygulanmış metotlar da bu bölümde açıklanmıştır.

2.1 Buharlaştırma Deney Düzeneği

Buharlaştırma deneyleri 75 cm en ve boyunda, 15 cm yüksekliğinde 316 tipi paslanmaz çelikten üretilmiş bir tepsinin içerisinde yapılmıştır.
Çözeltilerin sıcaklığı Achem marka alkollü termometre ile ölçülmüştür. Solüsyonun yoğunluğu Grei Norm marka daldırma tipi bomemetre kullanılarak ölçülmüştür.

2.2 Mikroskop İncelemesi

Tuz kristallerinin mikroskop incelemesi Şekil 2.2'de fotoğrafı verilmiş olan Meade Bresser DM – 400 Dijital tip bir USB Mikroskobu ile yapılmıştır. Mikroskop 20X, 80X ve 320X büyültme özelliklerine sahip olup bir program aracılığı ile bilgisayara bağlanmakta ve görüntü dijital ortamda alınmaktadır.

2.3 Element Analizleri

Tersakan tuzlu su sistemi temel olarak Na^+, K^+, Mg^{2+}, Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarını içermektedir. Bu projede spektroskopik metotlardan ICP-OES ile Na^+, K^+, Mg^{2+} ve SO_4^{2-} analizleri ve Mohr titrasyon metoduyla da Cl^- analizleri yapılmıştır.

2.3.1 Endüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi (ICP - OES)

Numunelerin kantitatif analizleri için kullanılan analiz cihazı Koç Üniversitesi Kimya bölümünde bulunan Spetro Genesis ICP –OES'tir. ICP – OES sistemi temel olarak analiz edilecek solüsyonun optik emisyon spektrumunu ölçer ve bir gerilim eğrisine bağlı olarak bunu kantitatif bir değere çevirir ve konsantrasyon biriminde

(ppm, ppb, mg/L vs.) sunar. Bu eğrinin doğrusallığı (R) ölçüm sonucunun tutarlılığının bir göstergesidir. Yapılan ölçümlerde R değeri 0,999 ve üzeri olacak şekilde cihaz ve metot kalibrasyonları yapılmıştır.

ICP – OES ile yapılan ölçümlerde numunelerin Na, K, Mg ve S içerikleri tayin edilmiştir. Bu elementler için aşağıdaki çizelgede verilen dalga boyları kullanılmış ve metotların R değerlerine ulaşılmıştır.

Çizelge 2.1 : ICP – OES ölçümünde kullanılan dalga boyları ve R değerleri.

Element	**Dalga Boyu 1**	**Dalga Boyu 2**	**R**
Na	330.202 nm	330.298 nm	>0,9999
K	404.721 nm	766.491 nm	>0.99912
Mg	279.079 nm	202.647 nm	>0,99983
S	180.731 nm	182.034 nm	>0.99976

2.3.2 Mohr metoduyla klor tayini

Titrasyon, miktarı bilinmeyen bir maddenin konsantrasyonunun bu maddeyle reaksiyona giren standart bir solüsyon ile ölçülü miktarlar kullanarak tayin edilmesi yöntemidir. Oluşan reaksiyonun sitokiyometrisine göre harcanan standart solüsyonun mol miktarı bulunur ve buna da bitiş noktası denir. Analizi yapılan maddenin miktarı bu değerler kullanılarak bulunur.

Çökelme titrasyonları sonucunda çözünürlüğü oldukça az olan iyonik bileşikler oluşur. Klor iyonu için en önemli çökelme ayıracı gümüş nitrattır. Gümüş nitrat oluşumuna dayanan titrimetrik yönteme "argentometrik" de denilir. Klorür, bromür ve siyanür iyonlarının argentometrik tayininde potasyum kromat bitiş noktası belirteci olarak kullanılır. Bu işlemde, denge noktasına gelindiğinde kırmızı gümüş kromat çökeltisi oluşur.

Mohr metodunda kromat iyonları, klorür iyonlarının gümüş nitrat standart solüsyonu ile titrasyonunun indikatörü olarak davranırlar. Tüm klorürler gümüş klorür olarak çöker ve fazla eklenen ilk damlada gümüş kromat çökeltisi oluşur ve bitiş noktası belirlenir [54]. Gerçekleşen reaksiyonlar 2.1 ve 2.2 nolu denklemelerde verilmiştir.

$$Ag^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow AgCl(s) \qquad \textbf{(2.1)}$$

$$2Ag^{+} + CrO_4^{2-} \leftrightarrow Ag_2CrO_4(s) \quad \textbf{(2.2)}$$

Bitiş noktasına gelindiğinde sitokiyometri ve harcanan mol sayıları bilindiğinden, analizi yapılan malzemenin klor içeriği saptanabilir.

Titrasyon işlemi pH 7 ile 10 aralığında yapılır. Bunun sebebi ise kromat iyonunun zayıf kromik asidin konjuge bazı olması sebebiyle düşük pH'larda kromat iyonu protonlaşarak kromik aside dönmesidir. Asidik solüsyonlarda kromat iyonu konsantrasyonu çok düşük kaldığından denge noktasının görülmesi zorlaşır. pH'ın 10'un üstünde olduğu durumlarda ise kahverengi gümüş hidroksit oluşur ve bitiş noktasının görülmesi engellenir. Analiz solüsyonunun sodyum hidrojen karbonat ile doyurulması ile uygun pH elde edilebilir [55,56].

Gümüş klorür ve gümüş kromatın çözünürlükleri sıcaklığa bağlıdır ve tüm titrasyonlar aynı sıcaklıkta yapılır. Gümüş nitrat eklenmesi sırasında yapılacak iyi bir karıştırma tekrarlanabilir bitiş noktası saptanması için oldukça önemlidir. Gümüş nitrat ve gümüş klorür solüsyonları ışığa maruz kaldıklarında bozundukları için iyi muhafaza edilmelidir.

2.4 X-Işını Toz Kırınımı Yöntemi

X-ışınları, γ ile morötesi ışık aralığında, 0,1 – 100 Å dalga boyuna sahip, elektromagnetik dalgalardan oluşur. Kristalografi için, atomlar arası en kısa mesafe ile aynı olan, 0,5 - 2,5 Å dalga boyu aralığındaki ışık demetleri kullanılmaktadır.

X-Işını tüplerinde, elektronlar ısıtılmış tungsten filamentten oluşan katottan yayılır ve yüksek elektrostatik potansiyel (30 - 60 kV) ile hızlandırılarak anoda yönlendirilirler. X-ray tüplerindeki akım değeri 10 – 50 mA arasındadır.

Tipik X-Işını emisyon spektrumunda elektronların enerji seviyeleri arasındaki geçiş enerjilerine bağlı olarak belirlenmiş karakteristik yoğun çizgiler bulunur. Bu enerji seviyeleri arasındaki farka bağlı olarak anot malzemeleri farklı dalga boylarında X-ışınları yayarlar. Çizelge 2.2'de çok kullanılan 5 anot malzemesi ve bunların yaydığı X-ışını dalga boyları verilmiştir [57].

Çizelge 2.2 : Çok kullanılan 5 anot malzemesi ve karakteristik dalga boyları.

Metal	**Dalga Boyu**		
	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$
Cr	2,28975	2,293652	2,08491
Fe	1,93608	1,94002	1,75664
Co	1,78900	1,79289	1,62082
Cu	1,54059	1,54441	1,39225
Mo	0,70931	0,71361	0,63230

Toz kırınımı ölçümlerinde genellikle Bakır (Cu) anot malzemesi kullanılır. Bunun yanı sıra demir, krom, kobalt ve molibden de sık kullanılan anot metalleridir. Yapılacak ölçümde doğru anot metalini veya X-Işını lambasını seçmek için en önemli unsur, ölçümü yapılan malzemenin K-absorpsiyon değerinin lambanın değerinden düşük olmasıdır. Örnek vermek gerekirse, kobalt için bu değer 1,61 Å'dır. Bakır lamba ile yapılan ölçümde, bakırın K–absorpsiyon değeri 1.54 Å olduğundan, lambadan gelen emisyon kobalt tarafından emilir ve hiçbir sonuç alınamaz.

X-Işını kırınımı metodu kristal yapıya sahip malzemelerin içinden X ışınlarının kırınımı sonucu elde edilen veriyi kullanan bir metottur. Bu metot kullanılarak bir malzemenin kristal yapısı ve hassas bir şekilde kristal kafesi parametreleri bulunabileceği gibi toz karışımlarında niteliksel ve niceliksel analiz yapmak da mümkündür.

X-ışını kırınımı metodunun diğer analiz metotlarına göre birçok üstünlükleri vardır. Metot numuneye zarar vermez. Analiz sonucunda malzemenin içerisinde bulunan elementlerin yanında tozu oluşturan kristallerin bileşik yapısı da bulunmaktadır. Analiz düşük orandan malzeme ihtiyaç duyar ve birçok analiz metoduna göre hızlıdır.

X-Işını kırınım desenleri her bir element ve bileşik için ayrı karakteristiğe sahip olduğundan 1936 yılından itibaren bir veritabanı oluşturulmuştur. Her bir malzemenin karakteristik deseni bu veritabanına kaydedilmekte ve analiz sonucunda deseni elde edilen element ya da bileşik bu veri tabanı yardımı ile tanımlanabilmektedir.

Tuz sistemlerinde element analizleri ile X-Işını kırınımı diyagramları eşzamanlı olarak incelenmelidir. X-Işını kırımını analizine göre elde edilen tuz karışımının içerisinde yer alan tuz kristallerinin fazları belirlenmeli ve element analizleri ile eşleştirilerek karışım içerisinde bulundukları oransal miktarları hesaplanmalıdır. Tuz cinslerinin miktarlarına göre ancak proses dizaynı ve verim analizleri yapılabilir.

Tuzlara ait X-ışını kırınımı analizleri Koç Üniversitesi'nde yer alan HUBER G670 tipi bir analiz cihazı ile yapılmıştır. Analizler süresince 1,5405929 Å dalga boyunda ışınım yapan $CuK_{\alpha 1}$ ışık kaynağı ve germanyum monokromatör kullanılmıştır. Bilgi $5^{o} < 2\theta < 100^{o}$ aralığında her bir $0{,}005^{o}$ artışla kaydedilmiştir. X-ışını kırınımı diyagramları STOE WinXPOW programı kullanılarak incelenmiş ve fazlar tanımlanmıştır. [58,59]

2.5 Flotasyon

Flotasyon deneyleri İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi flotasyon laboratuarındaki Denver hücresi ile yapılmıştır. Son çöken tuz karışımı pülpte %20 katı oranı olacak şekilde ayarlanmış ve şönit oluşumu için 2 saat 1300 devir/dakika hızla Denver hücresinde karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından 3 dakika SDS (Sodyum dodecil sülfat) ile karıştırma ve 15 dakika köpük alımı olacak şekilde flotasyonlar gerçekleştirilmiştir.

2.6 Termal Analiz

Numunelerin termal analizleri için Koç Üniversitesi İnorganik Araştırma Laboratuarında bulunan ve taşıyıcı gaz altında 1500 °C'ye çıkabilen SEIKO SSC6300 DTA/TGA cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz Pfeiffer Thermostar 220 kütle spektrometresiyle kombine olarak çalışabilmektedir. Tüm ölçümlerde 15 – 20 mg numune kullanılmış. Ölçüm esnasında ısıl dağılımın eşit olması için numuneler agat havanda öğütülmüştür. Isıtma hızı olarak 10 °C/dakika taşıyıcı gaz olarak 100 ml/dakika sentetik hava kullanılmıştır. Ölçüm sıcaklığına bağlı olarak alüminyum ve alüminyum oksit numune kapları kullanılmıştır.

2.7 Analizler Sırasında Karşılaşılan Sorunlar

Tezin anlaşılabilmesi açısından tez süresince analizler konusunda karşılaşılan zorluklar, analizlerin hata payları, hatalara sebep olan nedenler ve verimlerin bu hata paylarına bağlı olarak incelenmesi açısından analizlerin daha ayrıntılı irdelenmesi gerekmektedir.

Proje kapsamında gölden çöken ve proses içerisinde oluşan tuz karışımlarının X-ışını kırınımı analizleri yapılmış ve elde edilen tuzlar tanımlanmıştır. Tersakan tuzlu su sisteminden kademeli çöktürme ile $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, NaCl üretildikten sonra kademeli çöktürmeye devam edilmesi durumunda elde edilen tuz karışımı NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ içermektedir. Planlanan prosesin üretim basamakları sırasında da bu tuzlara ek olarak $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ve K_2SO_4 fazları tanımlanmıştır.

Su içeren kristal yapılar sıcaklığa bağlı olarak yapılarını değiştirmekte ve kristallerin içerisinde yer alan su miktarları değişikliğe uğramaktadır. Örneğin $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ dört sulu, Na_2SO_4 ise on kristal suyu içeren kristal formunda bulunabilmektedir. Farklı kristal yapılar farklı fiziksel özellikler sergilediğinden prosesin dizaynı açısından problemlere sebep olabilmektedir. Bu nedenle doğal ortamdaki formlarının incelenmesi açısından tuzların analizlerinin mümkün olduğu kadar aynı koşullarda yapılmasına özen gösterilmelidir. Sıcaklığa bağlı olarak değişen farklı tuzların içerisinde yer alan kristal sularının miktarını sabitlemek sıcaklığı sabitlemekle mümkündür. Ancak kristal suyu bu sistemlerde elde edilen tuz karışımları içerisindeki tek su kaynağı değildir. Endüstriyel ölçekte binlerce ton üretilen tuz karışımları gölde yer alan havuzlardan çöktürme sırasında üstlerinde yer alan salamuralardan drenaj metodu ile ayrılmaktadır. Drenaj sonucunda tuz karışımlarının içerisinde miktarı tam olarak bilinemeyecek ve iyon içeriği tuz karışım içerisinde istenmeyen salamura da kalmaktadır. Çalışılan sistemlerde salamuraların yoğunluğu 35 Bome (1,33 g/cm^3) civarındadır ve litrede ortalama 450 gram iyon içermektedir. Tuz karışımının kurutulması, tuzların kristal yapılarının değişmesi anlamına geldiği gibi, tuz karışımı üzerinde kalan çözeltinin da kuruyarak tuz karışımının kompozisyonunun değişmesine sebep olmaktadır.

Göllerden mevcut üretimler ile elde edilen NaCl ve $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ tek tip olarak üretilebilmektedir. Stok alanlarında toplanan bu tuzlar daha sonra fabrikalara beslenmektedir. Tuzların analizleri, tuzların arasında kalan salamura ve

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ tuzunun kristal su kaybı nedeni ile stok alanından alınma noktasına ve katmanına göre farklılıklar göstermektedir. Bu tuzlar, tek tip olduklarından bu farklılıklar büyük üretim sorunlarına neden olmamaktadır.

NaCl ve $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ üretiminden sonra kalan salamuradan ise tek tip bir tuz çökmesi olmamaktadır. Bu tip kompleks salamura sistemlerinden elde edilen tuzların parça boyutu da kristal yapılarına ve salamurada bulunma miktarlarına göre değişiklik gösterebilir. NaCl ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ gözle ayırt edilebilecek büyük kristaller şeklinde çökerken çift tuzlar gözle ayırt edilememiştir. Bu sebeplerle tek faz olarak değil de kompleks karışımlar olarak elde edilen tuz karışımları homojen değildir.

Analizler sırasında numunelerin alındığı yer, alınan miktar ve numuneye yapılan işlem büyük önem taşımakta ve farklılıklara sebep olmaktadır.

Analizler ile ilgili problemler özet olarak sıralanırsa;

1. Salamuraların drenajı sonunda miktarı değişkenlik gösteren miktarlarda solüsyon karışık tuz içerisinde kalmaktadır.
2. Salamuradan tuzların çökmesi farklı yoğunluk aralıklarında farklı miktarlarda olabilmekte ve karışık tuzun komposizyonunun heterojen olmasına sebep olmaktadır.
3. Tuzlar bilyalı değirmende öğütülse bile farklı tip tuz kristallerinin boyutları birbirinden farklı olmakta ve numune alımını önemli ölçüde etkilemektedir.
4. Saklama şartları sıcaklık ve nem miktarına bağlı olarak tuzların kristal sularında değişim meydana getirebilmektedir.

Yukarıda sıralanan problemler nedeni ile sırası ile aşağıda verilen prosedürler takip edilmiştir;

1. 1. problemin çözümüne yardımcı olması için tuz karışımları kağıt havlu üzerine serilerek salamura miktarı düşürülmüştür; ancak, tuz karışımında yer alan salamura miktarı hiçbir analiz için sabit olmayıp analizlerde sapmalara neden olmaktadır. Numuneler etil alkol gibi bir organik solventle yıkanıp salamuranın temizlenmesi de sağlanabilir.
2. 2. ve 3. sebeplerde göz önüne alındığında analizlerde meydana gelebilecek sapmaların birçok sebebi olsa da laboratuar ölçeğinde elde edilen ortalama 5 Kg'lık numune karıştırılarak homojenize edilmeye çalışılmış ve farklı

yerlerinden birçok analiz yapılmıştır. Parça boyutunda oynamalar yapılsa bile tuz sistemi içerisinde yer alan salamura miktarına bağlı olarak tuzlar zaman içerisinde belirli bir parça boyutu dağılımına geri dönebilir. Endüstriyel ölçekte binlerce ton tuz karışımı elde edildiği düşünülürse ekstra herhangi bir parça boyutu modifikasyonunun maliyetlere yüksek oranda yansıması kaçınılmazdır.

3. 4. problemi çözmek amacı ile tuz karışımları herhangi bir kurutma işlemi uygulanmadan hava sızdırmasız kaplarda saklamıştır. Endüstriyel ölçekte elde edilen binlerce ton tuz karışımı aylar süren bir süreçte toplanıp işlendiği için stokta tutulan malzemenin rutin analizleri takip edilerek proses optimizasyonu yapılmalıdır.

Analizlerin kendi içerisinde farklılık göstermemesi açısından analiz için alınan tuz numunesinden tek bir ana solüsyon hazırlanarak bütün analizler bu solüsyon ile yapılmıştır.

Tuz karışımlarının yanı sıra salamuraların analizleri de kendi içerisinde farklılıklar gösterebilmektedir. Salamuradan numuneler yoğunluk değişimlerinde alınmıştır ve yoğunlukları kaydedilmiştir. Numuneler darası bilinen hava sızdırmayan numune kaplarında analizler yapılana kadar saklanmıştır. Numune olarak alınan salamuralar aşırı doygun çözeltiler olduğundan sıcaklığa bağlı olarak çökelmeler olabilmektedir. Birçok numune kabının dibinde kristaller gözlemlenmiştir. Bu kristaller çözeltinin kompozisyonu içerisinde değerlendirilmiş ve saf su ile çözündürülerek analizler yapılmıştır. Alternatif olarak solüsyondan numuneler alınırken hemen seyreltme işlemi de yapılıp çökmeler engellenebilir.

Doğal tuz sistemlerinden elde edilen karışık tuzların miktarı binlerce tondur ve hem havuzlar hem de çöken tuzlar fabrikada işlem görene kadar bazı durumlarda bir seneye yakın sürelerle açık havada stok alanlarında beklemektedir. Açık havada yağmur, rüzgar ve sıcaklık gibi atmosferik şartlara bağlı olarak tuzların hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri değişikliğe uğramaktadır. Yukarıda da belirtildiği üzere ülkemizde üretilen NaCl ve $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ tuzları tek tip olduğundan çevresel faktörler göreceli olarak daha az etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı karışık tuz sistemlerinde laboratuar şartlarında sağlanan analiz değerlerinin gerçek üretim ortamından belirgin sapmalara sebep olması kaçınılmazdır.

Bu tezin asıl amacı Tersakan Gölü'nde yer alan tuzlaların artık salamuralarından potasyum ve magnezyum bileşiklerinin üretilmesinin mümkün olup/olmadığının incelenmesidir. Niceliksel analizler prosesin geliştirilmesi açısından her ne kadar önemli olsa da elde edilen dataların prosesin verimi hesaplanırken sapmalara yol açacağı kesindir.

3. TERSAKAN GÖL SUYU KOMPOZİSYONUNDAN ENDÜSTRİYEL HAMMADDELERİN ÜRETİLMESİ

3.1 Potasyum Tuzlarının Üretimi İçin Hammadde Eldesi

Salamura sistemlerinden üretim yapılabilmesi için ilk olarak salamura yoğunluğuna bağlı iyon konsantrasyonu grafiklerinin çıkartılması zorunludur. İyon konsantrasyonlarının salamuranın yoğunluğuna bağlı olarak değişimi hangi tuzun hangi yoğunluk aralığında çökeceğini net bir şekilde ortaya koymaktadır. Buna ek olarak, istenilen tuzun hangi yoğunluk aralığında çökeceği ve bu bölgede hangi tuzların safsızlık yaratacağı rahatlıkla görülebilmektedir. Bu grafikler incelenerek hammadde üretiminin kaç kademeli çöktürme sağlanacağı ve buna bağlı olarak da üretim havuzlarının büyüklüğü ve konumu belirlenebilmektedir.

Bu grafikleri elde etmek amacıyla 1,25 g/cm^3 yoğunlukta kompozisyonu Çizelge 3.1'de verilen Tersakan Göl'ü artık salamura kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 : Tersakan Gölü'ne ait artık salamuranın kompozisyonu.

İyon	**Na^+ (g/L)**	**K^+ (g/L)**	**Mg^{2+} (g/L)**	**Cl^- (g/L)**	**SO_4^{2-} (g/L)**
Miktar	31,8	15,6	68,5	211,3	72,2

İyon konsantasyonlarının salamura yoğunluğuna bağlı değişimi grafiklerini çıkartmak amacı ile incelenen Tersakan Gölü artık salamurası paslanmaz çelikten yapılmış bir buharlaştırma havuzuna alınmıştır. Havuza alınan salamura göl kenarında ağustos ayında açık alanda buharlaşmaya bırakılmıştır.

Salamuranın yoğunluğu günlük olarak ölçülmüş ve salamuradan numuneler alınarak Na^+, K^+, Mg^{2+}, Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarının niceliksel analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3.2.'de gösterilmektedir.

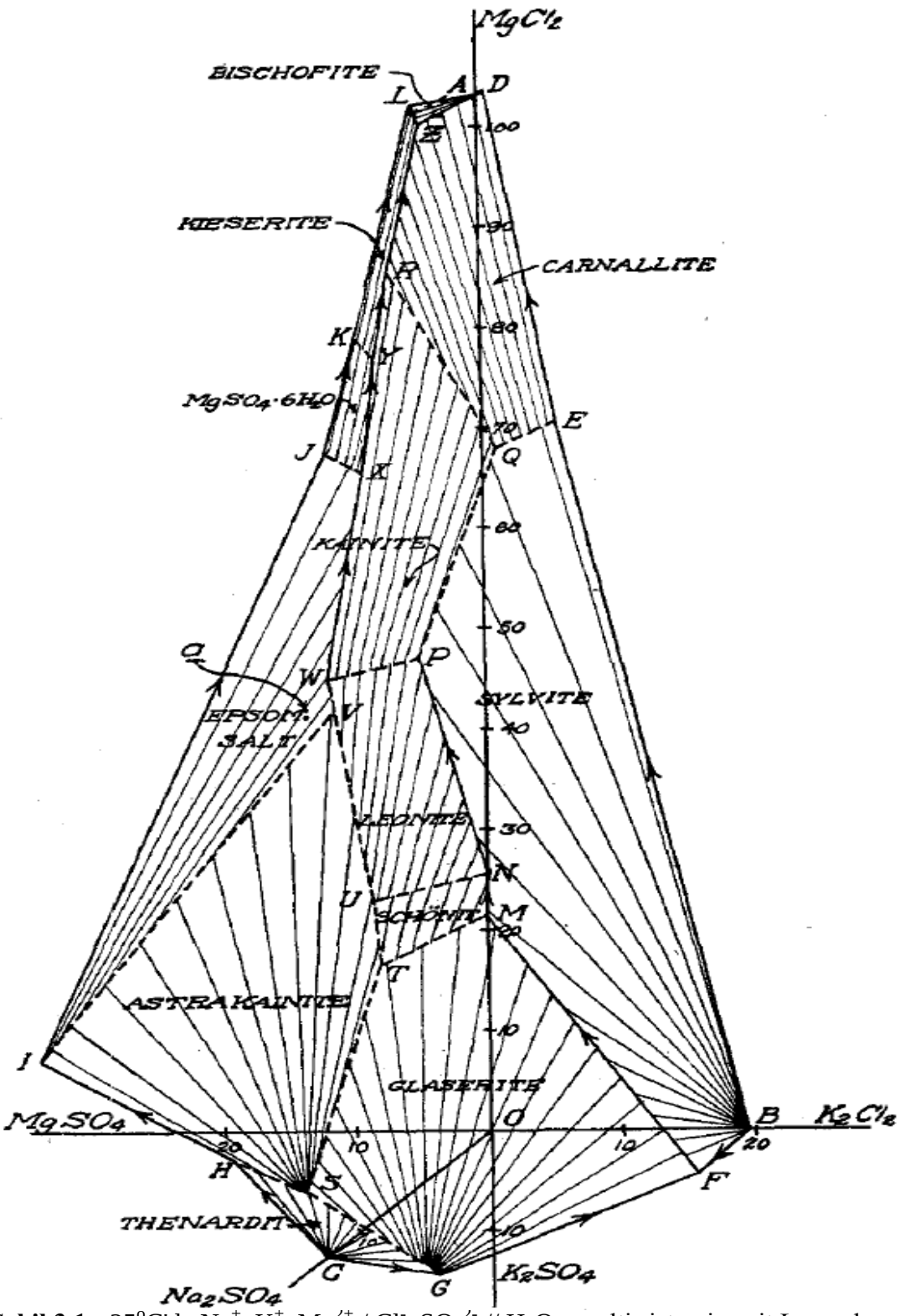
Yoğunluğun artışına bağlı olarak havuzda birçok tuzun çökmesi aynı anda meydana gelmiştir. Dipte oluşan tuzlar belirli yoğunluklarda filtrelenmiştir.

Çizelge 3.2 : Tersakan Gölü artık salamurasının göl kenarında buharlaştırılmasına ait yoğunluğa bağlı iyonların konsantrasyonlarının değişimini gösteren analiz sonuçları.

Yoğunluk (g/cm^3)	Bome ($^oBé$)	Na^+ (g/L)	K^+ (g/L)	Mg^{2+} (g/L)	Cl^- (g/L)	SO_4^{2-} (g/L)	Toplam (g/L)	Hacim (L)
1,25	29,3	31,8	15,6	68,5	211,3	72,2	399,4	50
1,28	31,5	57,8	17,3	48,3	183,7	111,5	390,2	
1,29	32,6	52,9	19,4	56,6	182,9	111,1	423,4	
1,30	33,6	43,2	21,8	63,3	185,0	116,7	429,3	
1,31	34,4	42,5	22,7	63,7	186,1	115,3	429,7	
1,33	35,7	33,3	26,3	72,3	191,4	126,5	450,2	17,2
1,36	38,8	18,7	32,1	84,9	237,8	92,2	465,8	
1,32	34,8	14,3	23,5	78,9	217,4	75,3	409,0	
1,32	34,9	7,4	7,7	96,2	262,3	48,4	422,4	5,1

Salamuranın yoğunluğu sabahları ölçülmüştür. Sıcaklık değişimine bağlı olarak salamura aşırı doygunluğa ulaşmıştır. Salamuranın yoğunluğu 38,8 $^oBé$'ye kadar çıkmış devamında yüksek oranda kristalizasyon sonucunda 34,8'e kadar düşmüştür.

Sülfat iyonu miktarı yüksek olan salamura sistemlerinden elde edilebilecek iki tip potasyum çift tuzunun kainit ve şönit olduğu literatür özeti bölümünde anlatılmıştır. 25^oC'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H_2O çözelti sistemine ait çizimi Şekil 3.1'de verilen termodinamik faz diagramı için kullanılan veriler Çizelge 3.2'de verilmiştir [11]. Tabloda orijinalde mol/1000 mol H_2O biriminde ve tuz cinsinden verilen değerler, elimizdeki verilerle direk karşılaştırmak amacı ile Çizelge 3.3'de iyon cinsine ve g/Kg su birimine çevrilmiştir.



Şekil 3.1 : 25°C'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H_2O çözelti sistemine ait Löwenherz tipi diagram [11].

Çizelge 3.3 : 25°C'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H_2O çözelti sistemine ait mol/1000 mol H_2O çözünürlük tablosu.

	İyonlara Ait Çözünürlük Diagramı					
	NaCl'ce doygun çözelti ve	**NaCl**	**K_2Cl_2**	**$MgCl_2$**	**$MgSO_4$**	**Na_2SO_4**
	NaCl	55,5				
A	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2,5		103		
B	KCl	44,5	19,5			
C	Na_2SO_4	51				12,5
D	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Karnalite	1	0,5	103,5		
E	KCl, Karnalite	2	5,5	70,5		
F	KCl, Glaserit	44	20			4,5
G	Na_2SO_4, Glaserit	44	10,5			14,5
H	Na_2SO_4, Astrakanit	46			16,5	3
I	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit	26		7	34	
J	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	4		67,5	12	
K	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kiserit	2,5		79	9,5	
L	Kiserit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1		102	5	
M	KCl, Glaserit, Sönit	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_2SO_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, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	10,5	7,5	42	19	
W	Leonit, Kainit, $MgSO_4.7H_2O$	9	7,5	45	19,5	
X	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3,5	4	65,5	13	
Y	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, Kiserit	1,5	2	77	10	
Z	Karnalit, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kiserit	0	0,5	100	5	

	Alan	**Formül**	**Mineral İsmi**
1	ALZD	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Bişöfit
2	BFMNPQE	KCl	Silvit
3	CGSH	Na_2SO_4	Ternardit
4	DZRQE	$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$	Karnalit
5	FMTSG	$(1,33K\ 0,67Na)SO_4$	Glaserit
6	SHIVUT	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Astrakanit
7	VIJXW	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Epsomit
8	JXYK	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	Hekzahidrat
9	KYRZL	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Kiserit
10	TUNM	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Şönit
11	NUVWP	$Mg(1,52K\ 0,48Na)(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Leonit
12	PWXYRQ	$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$	Kainit

Çizelge 3.4 : 25°C'de Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} // H_2O çözelti sistemine ait g/Kg H_2O cinsinden çözünürlük verileri.

	İyonlara Ait Çözünürlük Diagramı					
	NaCl'ce doygun çözelti ve	**Na^+**	**K^+**	**Mg^{2+}**	**Cl^-**	**SO_4^{2-}**
	NaCl	141,8	0,0	0,0	218,9	0,0
A	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	6,4	0,0	139,1	416,1	0,0
B	KCl	113,7	86,7	0,0	252,4	0,0
C	Na_2SO_4	162,3	0,0	0,0	201,2	66,7
D	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 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_2SO_4, Glaserit	149,5	46,7	0,0	215,0	77,3
H	Na_2SO_4, Astrakanit	125,2	0,0	0,0	181,4	104,0
I	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit	66,4	0,0	9,5	130,2	181,3
J	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	10,2	0,0	91,1	282,0	64,0
K	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kiserit	6,4	0,0	106,7	321,5	50,7
L	Kiserit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2,6	0,0	137,7	406,3	26,7
M	KCl, Glaserit, Sönit	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_2SO_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, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	26,8	33,3	56,7	236,7	101,3
W	Leonit, Kainit, $MgSO_4.7H_2O$	23,0	33,3	60,8	242,6	104,0
X	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	8,9	17,8	88,4	287,9	69,3
Y	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Kainit, Kiserit	3,8	8,9	104,0	317,5	53,3
Z	Karnalit, $MgSO_4.6H_2O$, Kiserit	0,0	2,2	135,0	396,4	26,7

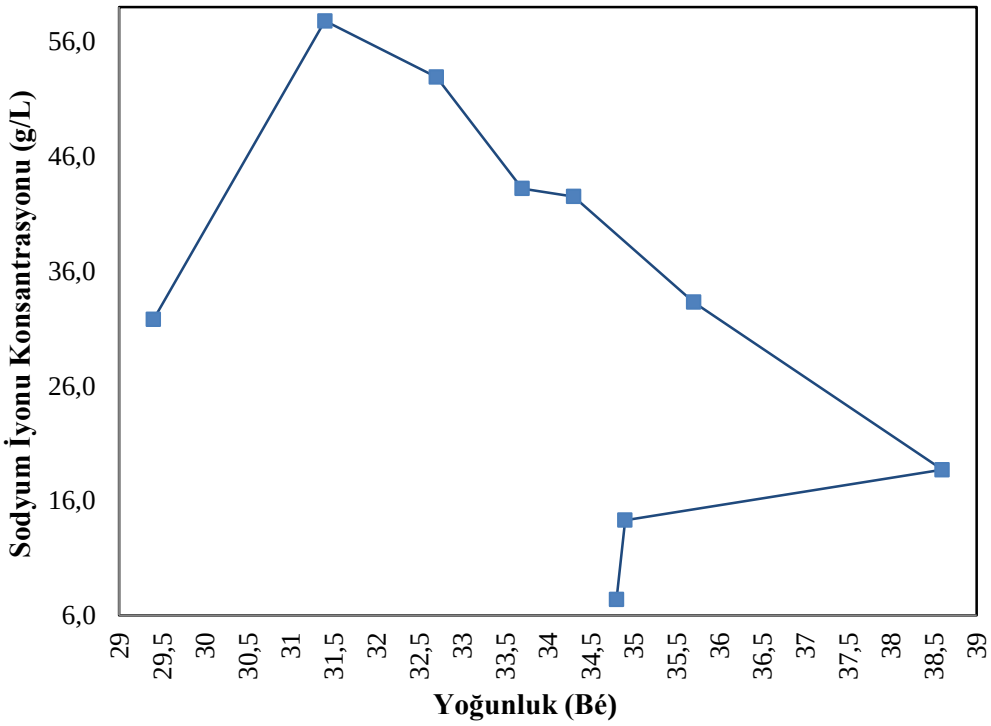
Çizelge 3.4'de PWXYRQ alanı kainit tuzunun ve TUNM ile belirtilen alan ise şönit tuzunun denge çözeltisinin sınırlarını belirlemektedir.

Tersakan Gölü artık salamurasının kompozisyonu 1,36 g/cm^3 yoğunluk için incelendiğinde bu salamuranın sodyum klorürle beraber potasyum çift tuzu kainite doygun olduğu görülmektedir.

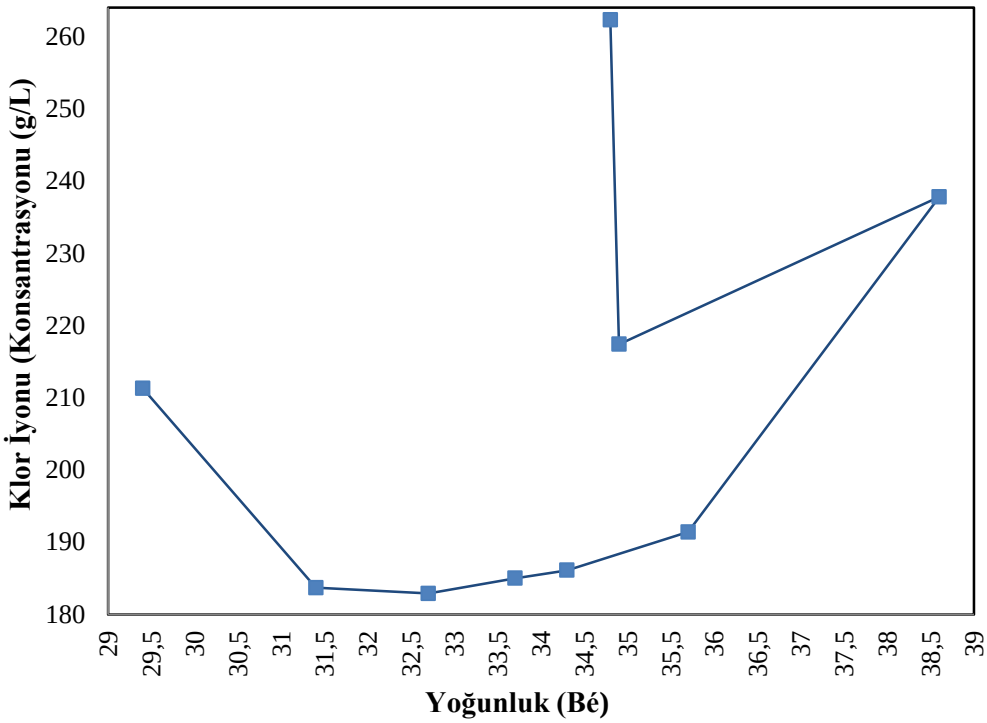
Herhangi bir tuz karışımından potasyum tuzlarını ekonomik olarak üretebilmek için mümkün olduğu kadar yüksek oranda potasyum iyonu içeren bir tuz karışımı elde edilmelidir. Bunun için NaCl tuzunun mümkün olduğu kadar çok çöktüğü yoğunluk aralığını bulmak, NaCl kristalizasyonunun azaldığı bölgede solüsyonu çökmüş tuzlardan ayırmak ve çöktürme işlemine boş bir buharlaştırma haznesinde devam

etmek gerekmektedir. NaCl kristalizasyonunu Na^+ iyonu konsantrasyonundan takip etmek çok zordur. Her ne kadar NaCl'ün çökmesiyle beraber Na^+ iyonu konsantrasyonun da düşmesi beklenmekteyse de, solüsyonun buharlaşmaya bağlı yoğunluğunun artması, oransal miktarı da belirli bir ölçüde artırmaktadır. Bu nedenle NaCl'ün çökme davranışı Na^+ iyonu konsantrasyonu grafiğinden takip edilememiştir. Cl^- iyonu ise NaCl ile beraber temel olarak $KCl{\cdot}MgSO_4$ ve $MgCl_2$ tuzlarından gelmektedir. NaCl ve $KCl{\cdot}MgSO_4$ çökerek Cl^- iyonu konsantrasyonunu belirli oranda düşürse de $MgCl_2$ çözünürlüğü en yüksek, baskın bir tuzdur (54,3 g/100 ml (20 °C)) ve yoğunluk artışı ile beraber solüsyondaki oranı sürekli artmaktadır. Bu nedenle Cl^- iyonunun belirgin şekilde yükselmeye başladığı noktada NaCl'ün oransal olarak çöküşünün azaldığı nokta olarak kabul edilmiştir.

Na^+ iyonu konsantrasyonundaki değişimler Şekil 3.2'de ve Cl^- iyonundaki değişimler ise Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Na^+ iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi.



Şekil 3.3 : Cl^- iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi.

Cl^- iyonu konsantrasyonu dikkatli incelendiğinde 35 $^oBé$ 'den sonra belirgin bir artış görülmektedir. Bu nedenle 35,7 $^oBé$ 'de çökmüş tuzlar filtrelenmiş ve solüsyon tekrar buharlaşma havuzuna alınmıştır. Elde edilen bu tuz karışımına tezin bundan sonraki bölümlerinde "İlk Çöken Tuz Karışımı" denilecektir. İlk çöken tuz karışımının analizi Çizelge 3.5.'de verilmiştir. Bu tip tuz sistemlerinde NaCl haricindeki bütün tuzlar belirli oranlarda kristal suyu içermektedirler. Analiz metotları bölümünde açıklanan sebeplerden dolayı tuz karışımı mümkün olduğu kadar iyi filtreledikten sonra analizi yapılmıştır.

Çizelge 3.5 : İlk çöken tuz karışımının niceliksel element analizi.

	Na^+ (%)	**K^+ (%)**	**Mg^{2+} (%)**	**Cl^- (%)**	**SO_4^{2-} (%)**	**H_2O (%)**
İlk Çöken Tuz Karışımı	28,64	1,03	3,14	47,89	8,69	10,6

Çizelgeden de görüleceği gibi K^+ iyonu oransal olarak sadece %1'dir.

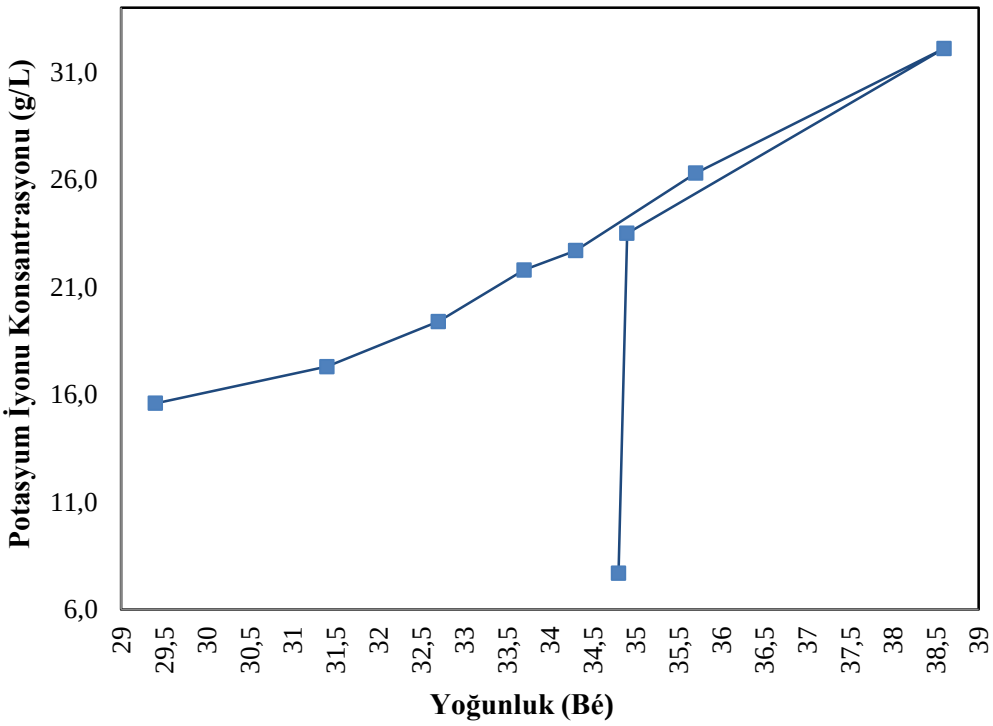
Buharlaştırılmaya devam edilen salamuranın iyon içeriği Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 : "İlk Çöken Tuz Karışımı" çöktükten sonra buharlaştırılmaya devam edilen salamuranın içeriği.

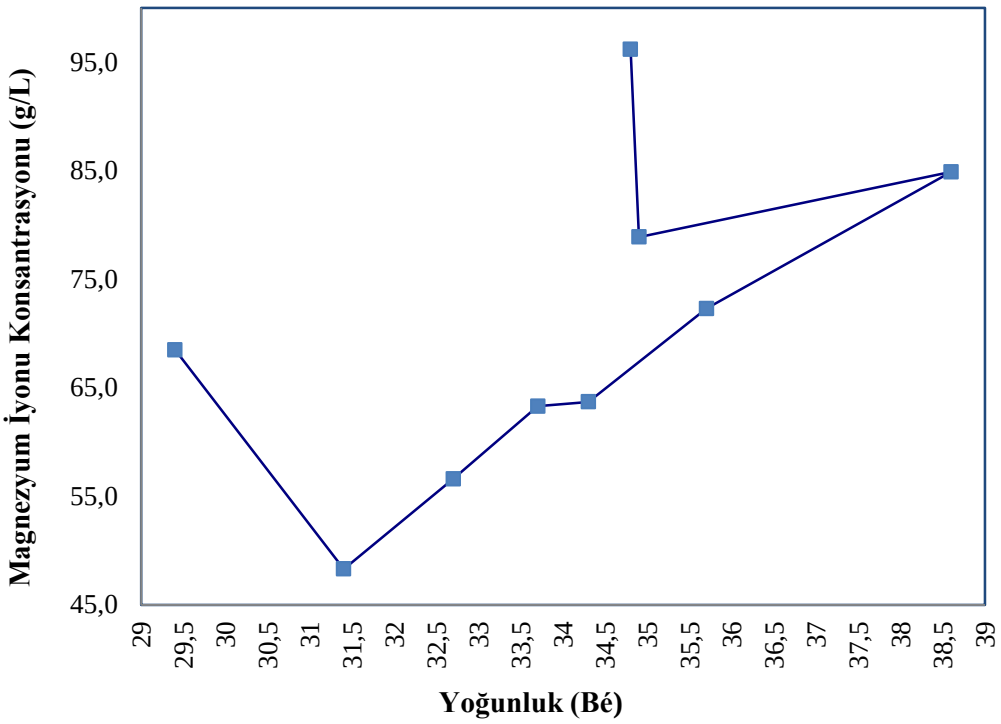
Yoğunluk (g/cm^3)	Bome ($^oBé$)	Na^+ (g/L)	K^+ (g/L)	Mg^{2+} (g/L)	Cl^- (g/L)	SO_4^{2-} (g/L)	Toplam (g/L)	Hacim (L)
1,33	35,7	33,3	26,3	72,3	191,4	126,5	450,2	17,2

Buharlaştırma işleminin kesileceği nokta K^+ iyonunun solüsyondaki konsantrasyonunun çok hızlı düşüş kaydettiği ve tatmin edici bir minimumun görüldüğü noktadır. Eğer buharlaştırmaya bu aşamadan sonra devam edilirse $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kristalizasyonu gerçekleşecektir. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$'ün çökmesi elde edilen çökmüş tuzun potasyum oranında düşmeye sebep olacağı gibi ileride magnezyum bileşiklerinin üretiminin yapılacağı son kalan salamuradaki magnezyum miktarında azalmaya sebep olacaktır. Bu nedenle Şekil 3.4.'den de görülebileceği gibi potasyum iyonu konsantrasyonun 32,4 g/L'den 7,9g/L seviyesine düşmesinden sonra salamura tekrar filtrelenmiş ve buharlaştırma işlemi durdurulmuştur. Elde edilen karışık tuza tezin ileriki bölümlerinde "Son Çöken Tuz Karışımı" denilmiştir.

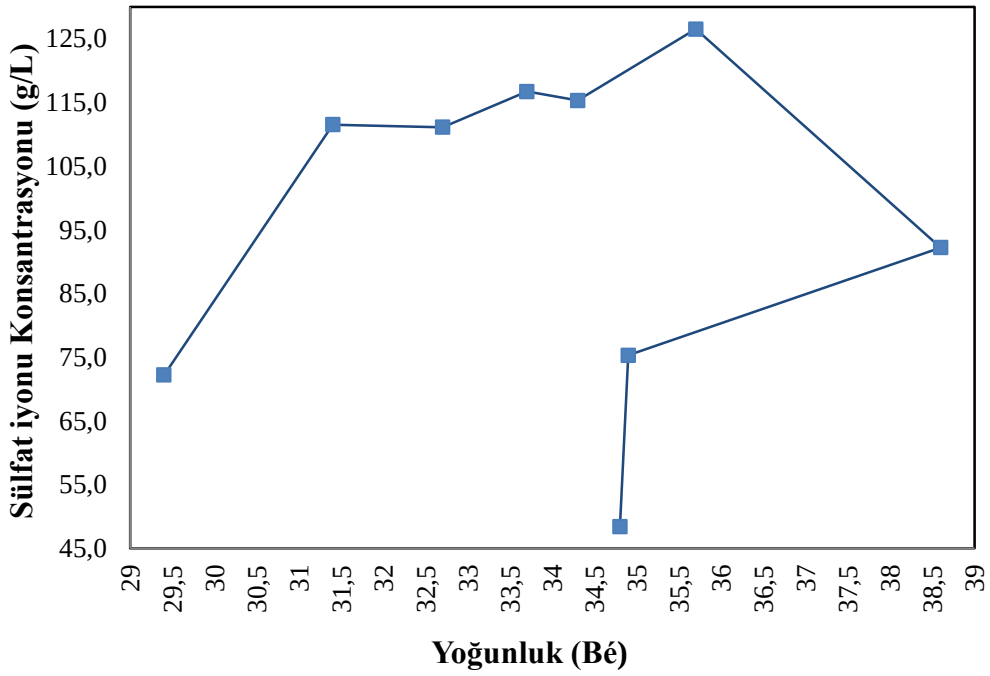
Potasyum, magnezyum ve sülfat iyonlarının yoğunluğa bağlı değişimi sırası ile Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.4 : K^+ iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi.



Şekil 3.5 : Mg^{2+} iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi.

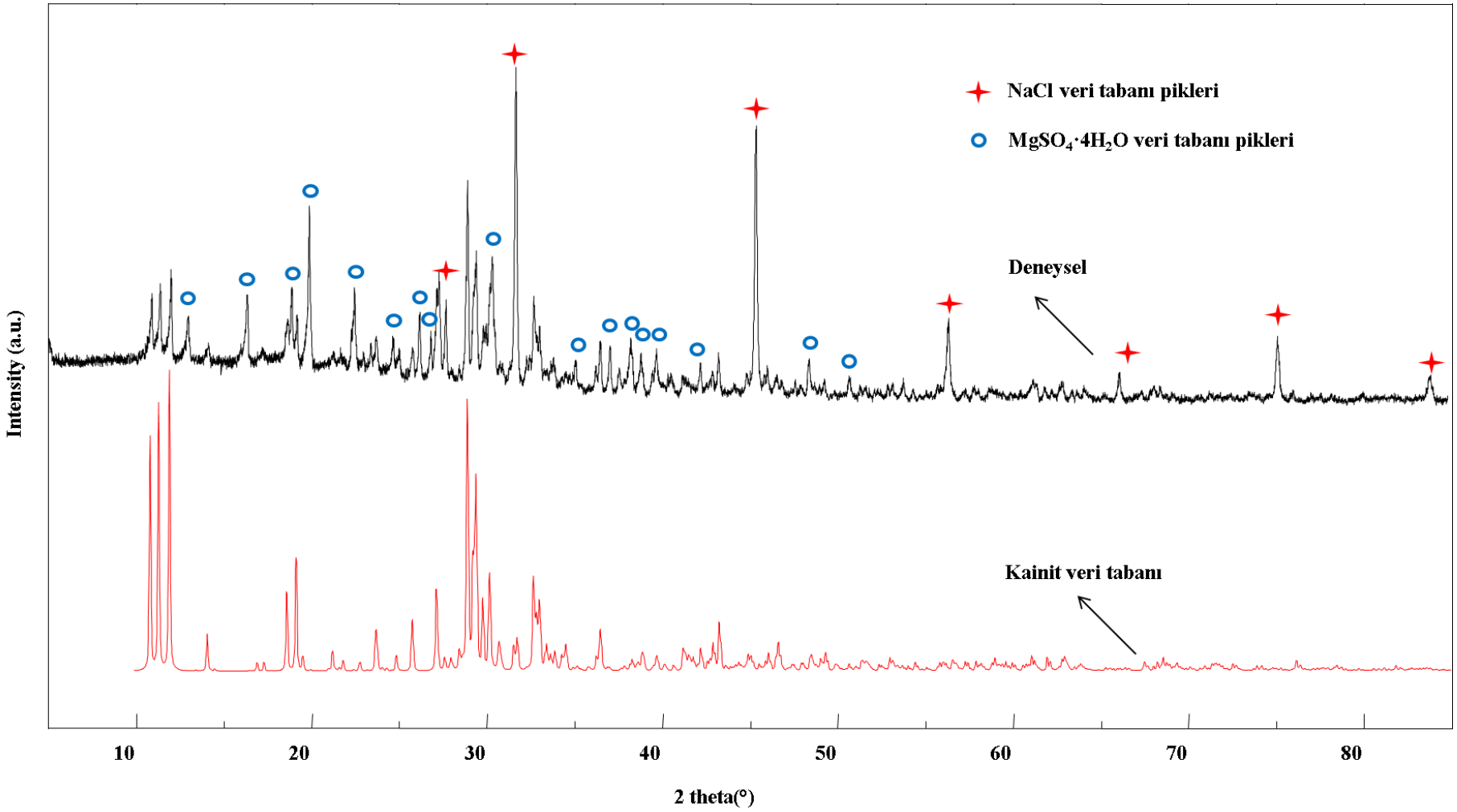


Şekil 3.6 : SO_4^{2-} iyonunun salamura yoğunluğuna bağlı değişimi.

Çöken tuz karışımının niceliksel elementel analizi Çizelge 3.7'de ve X-ışını kırınım diagramı ise Şekil 3.7.'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 : En son çöken tuz karışımının niceliksel element analizi.

	Na^+ (%)	K^+ (%)	Mg^{2+} (%)	Cl^- (%)	SO_4^{2-} (%)	H_2O (%)
Son Çöken Tuz Karışımı	8,9	6,3	7,4	19,4	29,3	28,6



Şekil 3.7 : Son çöken tuz karışımına ait X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan NaCl, Kainit ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ile kıyaslanması.

X-ışını kırınımı diagramı, tuz karışımının NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ tuzlarından oluştuğunu kanıtlamaktadır. Elementlerin oranından tuzların miktarları hesaplandığında tuz karışımının ağırlıkça %22,7 oranında NaCl, %41,5 oranında $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve %35,5 oranında $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ içerdiği görülmektedir. Bu tuz karışımı tezin diğer aşamalarında geliştirilen üretim prosesleri için hammadde olarak kullanılmıştır.

3.2 Magnezyum Tuzlarının Üretimi İçin Hammadde Eldesi

Son çöken tuz karışımının üstünde kalan salamuranın element analizi Çizelge 3.8.'de verilmiştir. Bu solüsyona tezin ileriki bölümlerinde "Son Solüsyon" denilecektir.

Çizelge 3.8 : Son solüsyona ait element analizi.

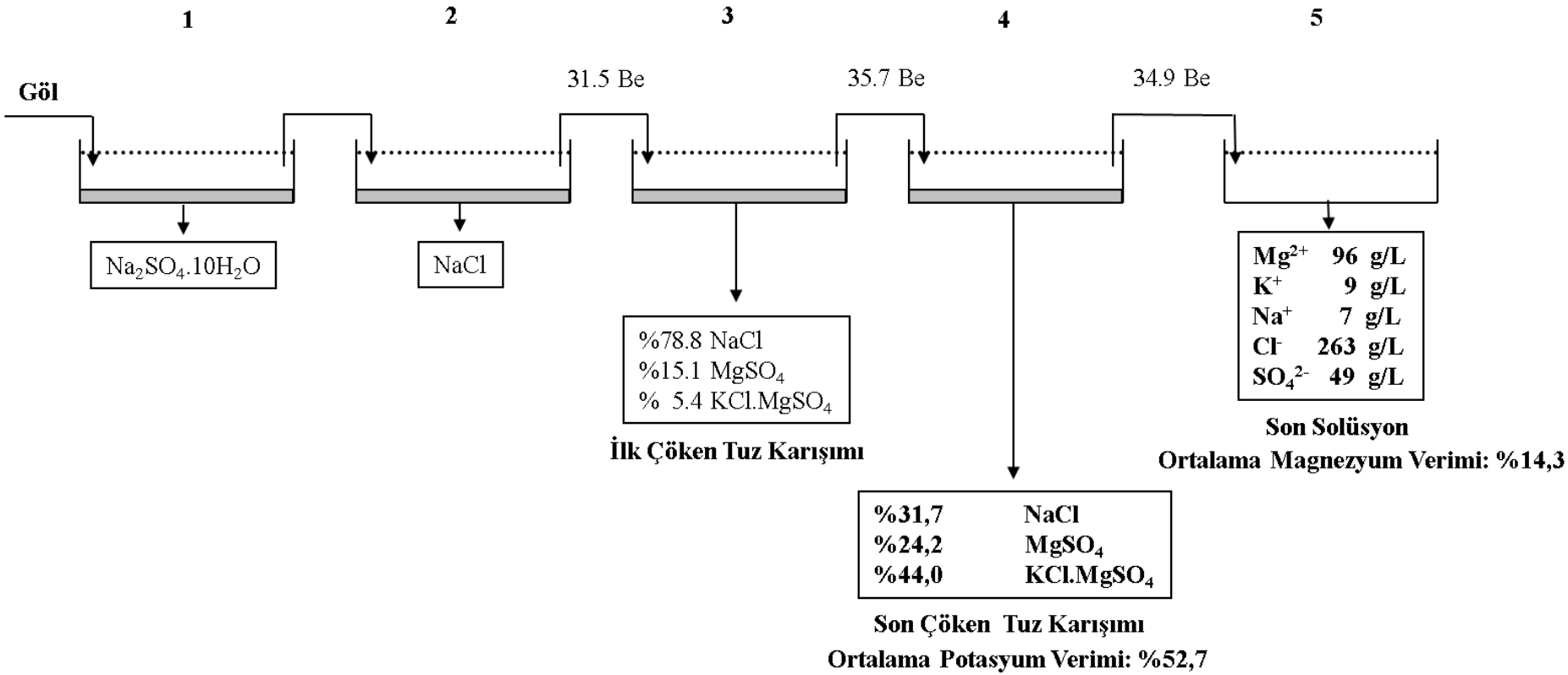
İyon	**Miktar (g/L)**
Mg^{2+}	96
K^+	9
Na^+	7
Cl^-	263
SO_4^{2-}	49

Görüldüğü gibi bu solüsyon yüksek oranda Mg^{2+} ve Cl^- iyonu içermektedir ve $Mg(OH)_2$ üretimi açısından uygundur. Bu solüsyon projenin diğer aşamalarında geliştirilecek üretim prosesleri için hammadde olarak kullanılacaktır.

3.3 Gölden Hammadde Üretimine Ait Akım Şeması

Deneyler sonucunda gölden yapılması gereken üretim prosesi Şekil 3.8'de verilmiştir. Göl salamurasının yıl içerisinde yağmurlar, kar ve buharlaşmanın etkisi ile bir kaç bome'den tamamı ile kuruma durumuna kadar çok geniş bir yoğunluk aralığında bulunabilmektedir. Önerilen prosese göre göl salamurası eğer 25 $^oBé$ 'nin altındaki değerlerde üretim havuzlarına alınır ise kışın havanın soğuması ile beraber $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ çöktürülür. Devamında yeni bir havuza transfer edilen 25 $^oBé$'nin üzerinde yoğunluğa sahip salamuradan 31 $^oBé$'ye kadar yüksek saflıkta NaCl çöker. Gölden yapılan mevcut üretim bu noktaya kadardır. Bu aşamadan sonra salamura

üçüncü bir havuza alınmalıdır. Eğer göl salamurası 31 ^{o}Bé 'den sonra üretime alınacak ise direkt boş bir havuza aktarılarak 35,7 ^{o}Bé'ye gelene kadar yoğunlaştırılmalı ve ilk çöken tuz karışımı elde edilmelidir. Devamında salamura yeni bir havuza alınmalı ve burada yoğunluğu 34,9 ^{o}Bé olana kadar beklenmelidir. Çöken tuz karışımı son çöken tuz karışımıdır. Son çöken tuz karışımı Çizelge 3.4'de verilen değerlere göre hesaplanır ise başlangıç salamurasının içerisinde yer alan toplam potasyum iyonu içeriğinin ağırlıkça %52,7'sini içermektedir. Üstte kalan salamura son solüsyondur, başlangıçta salamura içerisinde yer alan magnezyum iyonlarının %14,3'ünü içermektedir ve boş bir havuza alınarak magnezyum bileşiklerinin üretimi için stoklanmalıdır.



Şekil 3.8 : Gölden yapılması önerilen üretimin akım şeması.

4. SON ÇÖKEN TUZ KARIŞIMINDAN POTASYUM TUZLARININ ÜRETİMİ

Literatür özeti bölümünde potasyum tuzlarının salamura sistemlerinden üretimi hakkında bir çok proses incelenmiştir. Bu bölümde, üretimi ayrıntılı olarak açıklanan, "Son Çöken Tuz Karışımı" hammadde olacak şekilde literatürde belirtilen üretim metotlarından en uygunları deney sonuçları da verilerek detaylı bir şekilde anlatılacaktır.

Literatür taramasında bu tip bir hammadde için en uygun olabilecek üç farklı proses bulunmuş ve incelenmiştir. Bu proseslerin haricinde literatür özetinde anlatılan bir çok farklı metot proseslere adapte edilerek proses artıklarından potasyum iyonunun yüksek oranda geri kazanımı, ya da prosesin daha verimli hale getirilmesi sağlanabilir. Tez çalışmasının bu bölümünde odak noktası Tersakan Gölü salamura sisteminden potasyum tuzlarının endüstriyel olarak üretilebilirliğinin incelenmesidir. Bu nedenle her bir basamağın ayrı ayrı verim açısından incelenmesi ve endüstriyel ölçeğe uyarlanması ayrı bir araştırmanın konusudur.

4.1 Düşük Verim ve Yatırım Maliyetine Sahip Üretim Prosesi

Bu proses basitçe karışık tuz karışımını temiz su ile yıkayarak potasyum içerikli çift tuz olan şönitin ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$) eldesini içermektedir. Bu işlem yüksek oranda potasyum iyonu kaybı nedeni ile düşük verime sahiptir. Ancak minimum miktarda yatırım maliyetine ihtiyaç duyulmaktadır [27-30].

Son çöken tuz karışımı yoğun oranda $MgCl_2$ içeren son solüsyondan ayrılır ve ardından üzerine temiz su eklenerek belirli oranda çözülür. Bu durumda elde edilen potasyum çift tuzu şönittir. Çözünme ve kristalizasyon sürekli solüsyonda devam eden bir süreç olduğundan şönit oluşumu için son çöken tuz karışımının tamamının çözülüp tekrar buharlaştırılmasına gerek yoktur. Kainit çift tuzundan şönit tuzuna geçiş için gereken süre kainitin çözünme ve şönitin de kristalizasyonunun kinetiğine bağlıdır.

Şönit oluşumu sırasında son çöken tuz karışımından belirli oranlarda Na^+, K^+, Mg^{2+},

Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları suya geçmektedir. Çizelge 4.2'de tuzların sıcaklığa bağlı çözünme miktarları incelenirse oda koşullarında en düşük çözünürlüğe sahip tuz potasyum sülfattır [9]. Ancak yıkama sırasında suya geçen Mg^{2+}, Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları nedeniyle potasyum sülfat tek başına değil şönit formunda magnezyum sülfat ile beraber elde edilmektedir.

Çizelge 4.1 : Tuzlara ait g/Kg cinsinden sıcaklığa bağlı çözünürlük değerleri.

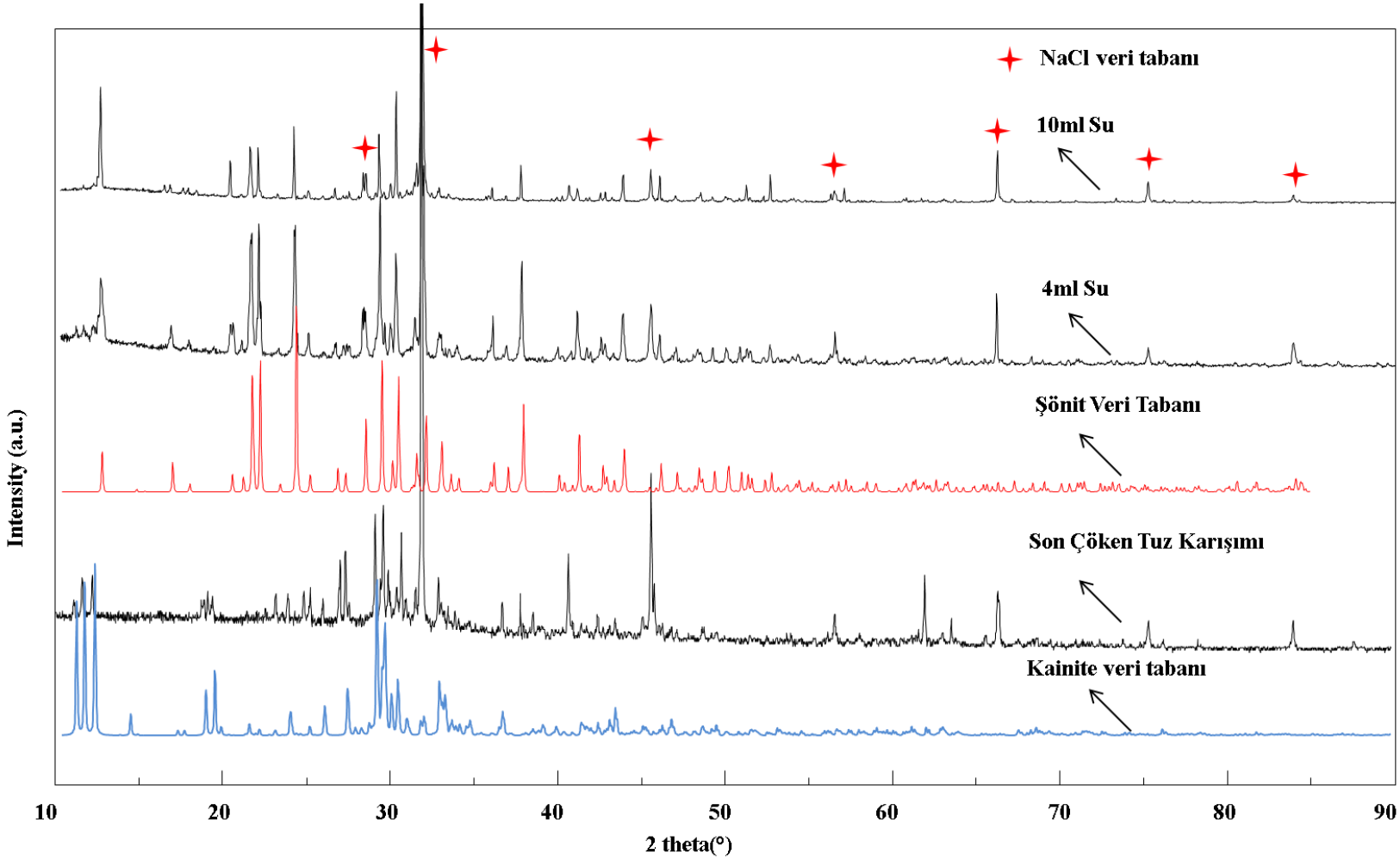
Tuz	Formül	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
Sodyum Klorür	**NaCl**	357	357	359	361	364	367	370	375	379	385	390
Potasyum Klorür	**KCl**	280	312	342	372	401	426	458		513	539	563
Sodyum Sülfat	**Na_2SO_4**	49	91	195	408	488		453		437	427	425
Potasyum Sülfat	**K_2SO_4**	74	93	111	130	148		182		214	229	241
Magnezyum Klorür	**$MgCl_2$**	529	536	546	558	575		610		661	695	733
Magnezyum Sülfat	**$MgSO_4$**	220	282	337	389	445		546		558	529	504

4.1.1 Deneysel sonuçlar

Son çöken tuz karışımından 10 gr ağırlığında numuneler alınarak çeşitli oranlarda temiz su ile çözündürme ve karıştırma işlemleri yapılmıştır. Bütün deneyler 2 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Çözündürme işleminden sonra numuneler filtrelenmiş, kristaller üzerinde görünür oranda nem kalmayana kadar kuru bezle silinmiş, tartılmış, ve X-ışını kırınımı analizleri yapılarak içlerindeki tuz fazları belirlenmiştir. Çizelge 4.2'de deney sonuçları Şekil 4.1'de ise son çöken tuz karışımı ile 4 ml ve 10 ml su ile yıkama ürünlerinin X-ışını kırınımı diagramı görülmektedir. Su miktarı artırıldıkça kainit tuzunun tamamının şönite dönüştüğü ancak sodyum klorürün hiçbir zaman tamamı ile temizlenemediği görülmektedir.

Çizelge 4.2 : Son çöken tuz karışımının çeşitli oranlarda su ile 2 Saat çözündürülme işlemine ait sonuçlar.

Numune Numarası	Son Çöken Tuz Karışımı Miktarı (gr)	Kullanılan Temiz Su Miktarı (ml)	Elde Edilen Katı Miktarı (gr)
1	10	4	4,31
2	10	6	2,22
3	10	8	1,43
4	10	10	0,54



Şekil 4.1 : Son çöken tuz karışımının 4 ve 10 ml su ile yıkama deneylerine ait X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan NaCl, şönit ve kainit tuzları ile kıyaslanması.

Çizelge 3.7'de iyon kompozisyonu verilen son çöken tuz karışımı ağırlıkça %22,7 oranında NaCl, %41,5 oranında $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve %35,5 oranında $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ içermektedir. Direk yıkama ile potasyum içeren tuzların çoğunluğunun çözünmesine rağmen sodyum klorürün tamamının temizlenemediği görülmektedir. Sodyum klorür oranının yüksekliği yüzünden direk yıkama işlemi mevcut sistemden şönit elde edilmesi için uygun bir metot değildir. Bu metotdun kullanılabilmesi için sodyum klorür oranı daha düşük bir tuz karışımının kademeli çöktürme sonucu elde edilmesi gerekmektedir.

4.2 Seçimli Liç ve Flotasyon Kullanılarak Yüksek Verimli Potasyum Sülfat Eldesi

Literatür incelemesi yapılan proseslerden ikincisi kainit, sodyum klorür ve magnezyum sülfat içeren tuz karışımının, prosesin ileri aşamalarında şönit tuzunun parçalanması sonucu elde edilen ve sadece potasyum, magnezyum ve sülfat iyonlarını içeren, bir çözelti ile oda sıcaklığında karıştırıldığını; kainit tuzunun tamamının şönit tuzuna dönüştüğünü; şönitin diğer tuzlardan flotasyon ile ayrıldığını; ve ortalama 45^oC'de saf su ile bozundurularak K_2SO_4 üretildiğini belirtilmektedir. Böyle bir prosesin en büyük dezavantajı kainitin şönite dönüşmesi sırasında elde edilen ve yüksek oranda potasyum iyonu içeren çözeltinin atılmasıdır [27-30]. Prosesin 3 temel basamağı vardır ve Şekil 4.2'de akım şeması olarak gösterilmiştir.

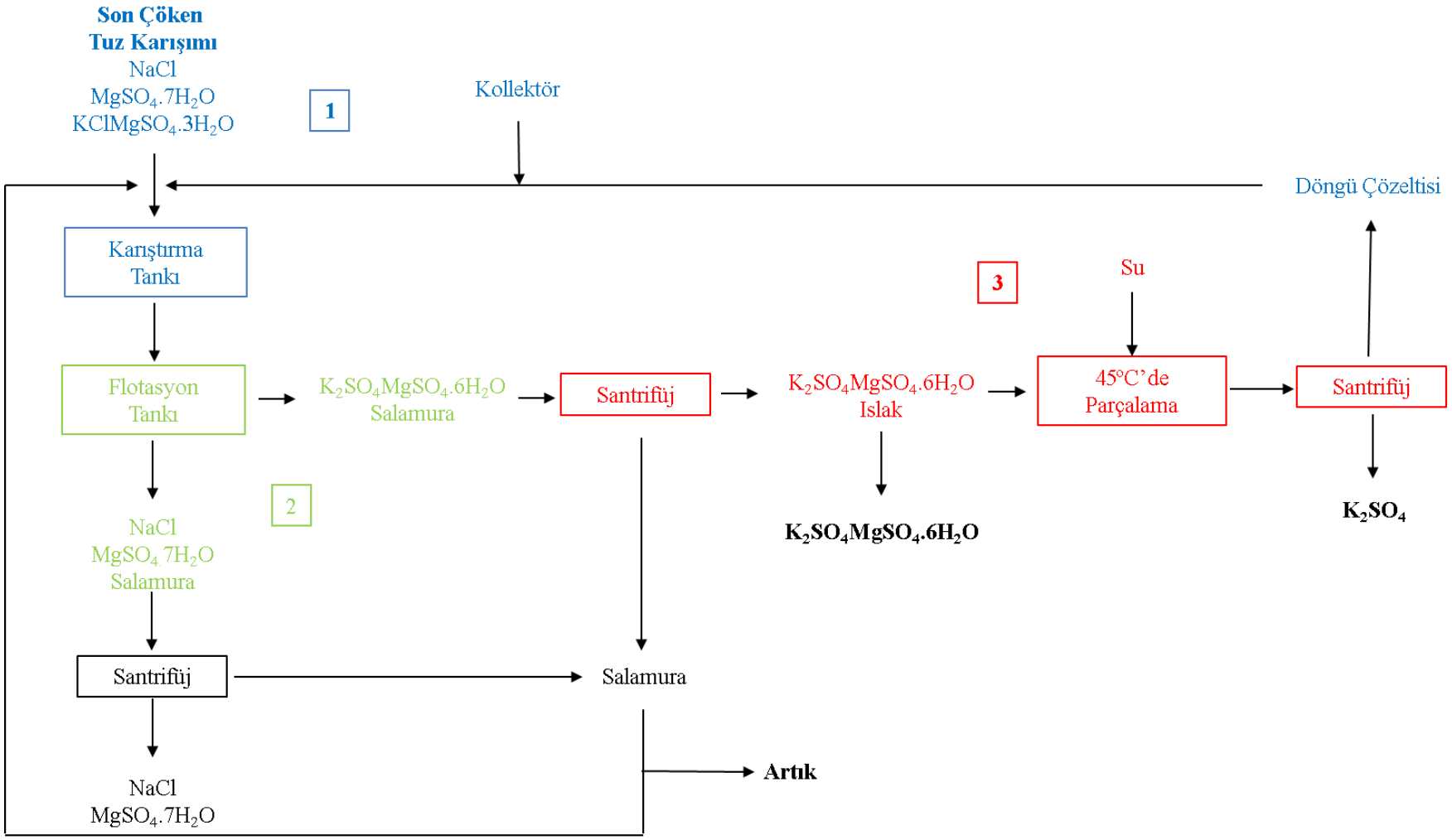
"1" nolu basamakta son çöken tuz karışımına "3" nolu basamakta şönitin bozundurulması sonucu oluşan potasyum iyonu oranı yüksek çözelti aktarılmaktadır. Şönit tuzunun K_2SO_4'a bozundurulması sırasında oluşan çözelti sodyum ve klor iyonlarını içermemektedir. Bu çözelti son çöken tuz karışımındaki sodyum ve klor iyonlarını çözecektir. Bu çözelti aynı zamanda hiçbir potasyum iyonu çözmeyeceği gibi içerisinde yer alan belirli orandaki potasyum iyonları da şönit formunda çökerek verimi artıracaktır.

"2" nolu basamakta şönit flotasyon ile diğer tuzlardan ayrılmaktadır. Flotasyonda batan kısım sodyum klorür ve magnezyum sülfat olmakta ve bunlar belirli oranda flotasyon çözeltisi ile beraber sistemden deşarj edilmektedir. Bu deşarj bütün üretim prosesin de tek iyon kaybı yaşanan yerdir. Bu nedenle flotasyon çözeltisinde ne kadar az potasyum iyonu kalırsa üretim sürecinin verimi de potasyum cinsinden o kadar yüksek olacaktır.

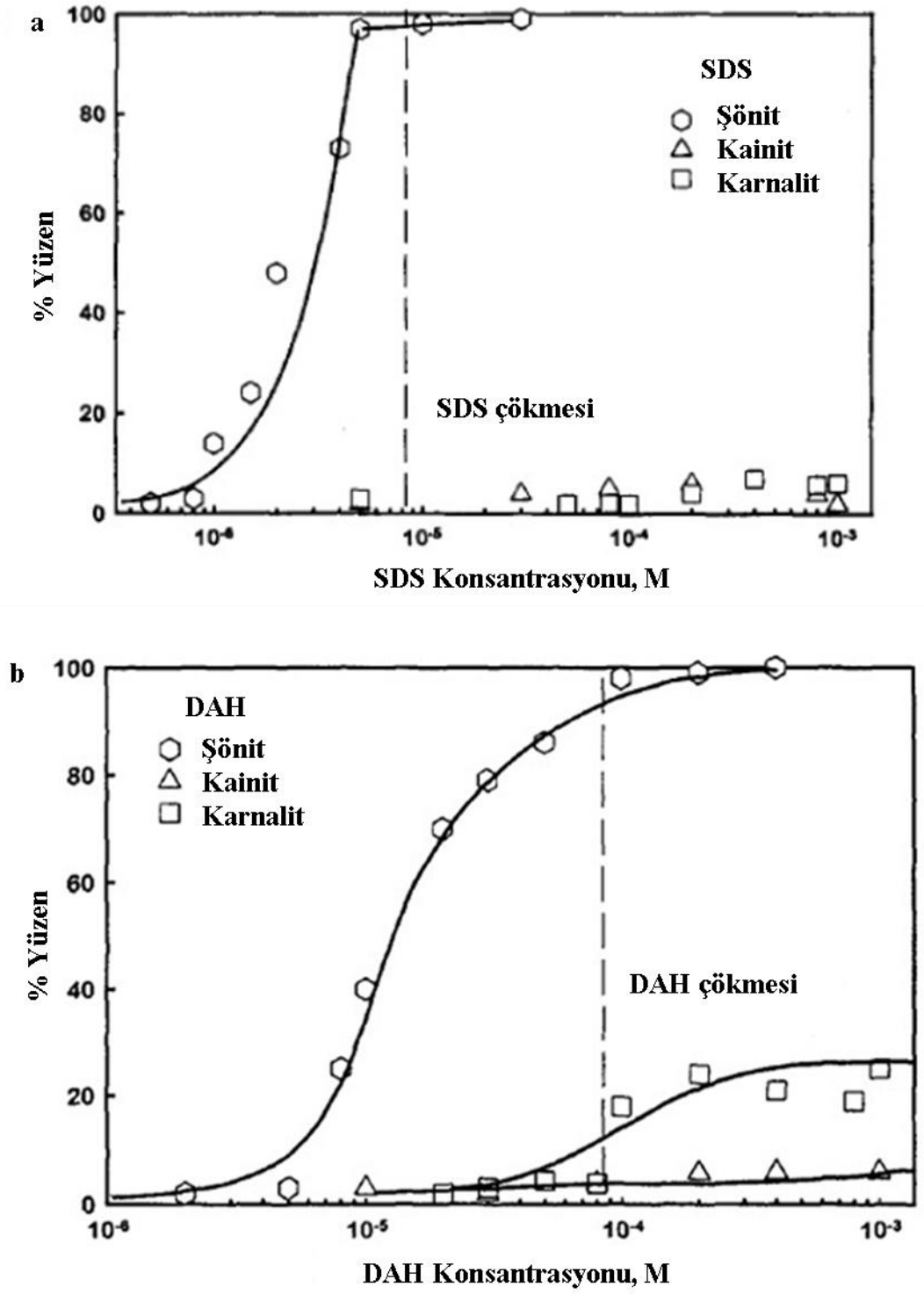
“3” nolu basamakta üretilen şönit belirli oranda saf su ile ortalama 45^{o}C’de parçalanarak potasyum sülfat üretilmektedir. Bu basamakta kullanılacak düşük orandaki saf su miktarı şönitin tamamının parçalanmasına yetmeyerek üretilen potasyum sülfatın saflığını bozacağı gibi yüksek oranda su kullanılması da daha fazla potasyum iyonu çözünmesine yol açacağı için verimi düşürecektir. Bu basamakta kullanılacak döngü çözeltisi miktarı da çok kritiktir; eğer “1” nolu basamakta son çöken tuz karışımının kainit tuzundan şönit tuzuna geçişi için yeterli olacak minimum çözeltiden fazlası konulursa “1” nolu basamakta yapılacak deşarjın miktarını artırarak verimi olumsuz etkileyecektir.

Potasyum iyonu içeren bu çift tuzlardan şönitin flotasyon ile %100 verimle yüzdürülebildiği bilinmektedir. Şönitin hem anyonik sodyum dodecyl sülfat (SDS) hem de katyonik dodecyl amin hidroklorür (DAH) ile yüzdürülebildiği bilinmektedir. SDS ve DAH konsantrasyonlarına bağlı yüzme verimleri Şekil 4.3'de verilmiştir [60].

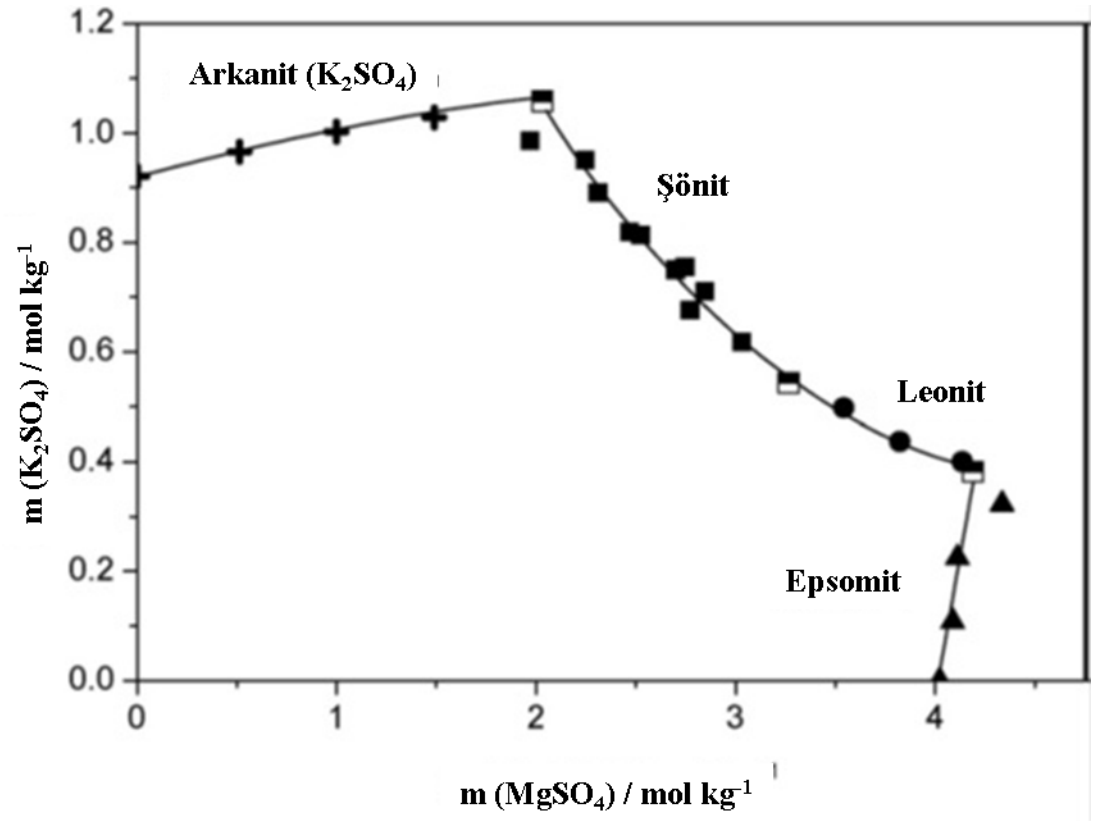
Şönit flotasyon ile elde edildikten sonra potasyum sülfat üretimi Şekil 4.4'de verilen faz diagramı baz alınarak yapılabilir [61]. Üzerinde minimum derecede çözelti kalacak şekilde filtrelenen şönitin tekrar temiz suya konulması durumunda sistem üç iyon içeren göreceli olarak daha basit bir faz yapısına dönüşmektedir. Üç iyon içeren K_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O faz diagramında yapısı birer mol K_2SO_4 ve $MgSO_4$ içeren şönitten oda sıcaklığında bile sadece şönitin üzerine temiz su eklemesi yapılarak potasyum sülfatın elde edilebileceği görünmektedir. Şönit inkongruent çözünürlüğe sahiptir ve 45^{o}C'de çözündürülerek potasyum sülfatın üretimi standart bir yöntem olarak birçok yayına konu olmuştur [2, 27].



Şekil 4.2 : Seçimli liç ve flotasyon kullanılarak potasyum iyonunun yüksek verim ile eldesine ait akım şeması.



Şekil 4.3 : a) SDS konsantrasyonuna bağlı çift tuzların flotasyon verimi, b) DAH konsantrasyonuna bağlı çift tuzların flotasyon verimi [60].



Şekil 4.4 : 45°C'deki K_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O faz diagramı [61].

4.2.1 Seçimli liç ve flotasyon kullanılarak yüksek verimli potasyum sülfat eldesi ile ilgili deney sonuçları

4.2.1.1 "1" nolu basamak: kainitin şönite dönüştürülmesi

Döngü çözeltisinin hazırlanması:

Şekil 4.2'de akım şeması verilen prosesin 1 nolu basamağında yer alan kainitin şönite dönüşümünü gerçekleştirebilmek için 3 nolu basamakta şönitin parçalanması sonucu oluşacak döngü çözeltisine ihtiyaç vardır. Ancak üretimin başlangıcında saf şönit olmadığı için ya şönit yapay olarak sentezlenecek ve potasyum sülfata bozundurularak döngü çözeltisi üretilecek ya da faz diagramına göre şönitin parçalandığı çözelti yapay olarak üretilecektir. Bu çalışmada faz diagramına göre yapay döngü çözeltisi sentezlenmesi seçilmiştir. Bu yapay döngü çözeltisinin kompozisyonunun doğruluğu ileride prosesin 2 nolu basamağında şönit yüzdürüldükten ve 3 nolu basamağında da potasyum sülfata parçalandıktan sonra üretilen çözeltinin kompozisyonu ile karşılaştırılarak teyit edilmiştir.

Yapay döngü çözeltisi üretilmesi amacıyla Şekil 4.4'de verilen faz diagramı kullanılmıştır. Maksimum potasyum sülfat veriminde şönitin parçalanması sonucu

elde edilen çözelti 1 kg suda çözünmüş 1 mol K_2SO_4 ve 2 mol $MgSO_4$ içermelidir. Bu çözelti 45^oC'de yapay olarak hazırlanmıştır.

Döngü çözeltisine son çöken tuz karışımının karıştırma oranının hesaplanması: Döngü çözeltisi ile flotasyon tankında karıştırılacak son çöken tuz karışımı miktarı hem verim hem de sistemden sürekli üretim yapılabilmesi açısından çok kritiktir. Bu kademe sistemin tek deşarj yeri olduğundan eğer fazla döngü çözeltisi kullanılırsa sistemden atılacak potasyum iyonu miktarı da artacaktır.

Döngü çözeltisi sodyum ve klor iyonlarını içermediğinden kainit ve sodyum klorür içerisinde yer alan klor iyonları çözünmesi ve potasyum iyonlarının da şönit formunda çökmesi beklenmektedir. Sodyum klorür sistemin izin verdiği miktarda çözünecektir. Kainit ve sodyum klorür çözünmesi sonucu çözeltiye geçecek klor iyonlarının miktarı bir süre sonra sistemde çözünürlüğü en yüksek tuz olan magnezyum klorür formunda klor birikmesine sebep olacaktır. Bu klor artışı ise fazın magnezyum için izin verdiği belirli bir noktadan sonra şönitin kristalizasyonunu engelleyecek ve verim düşüşüne sebep olacaktır. Bu nedenle az döngü çözeltisi çok son çöken tuz karışımı kullanılması durumunda kainit tamamı ile çözünmeyecek ve verim kaybı yaşanacaktır. Çok fazla döngü çözeltisinin son çöken tuz karışımı ile karıştırılması durumunda ise deşarj edilmesi gereken potasyuma doygun flotasyon çözeltisi miktarı artacak ve potasyum verimi düşecektir.

Beş iyon içeren çözeltilerden tuzların kristalizasyonunu termodinamikle beraber kinetik faktörler de etkilemektedir. Yoğunluğun bu kadar yüksek olduğu sistemlerde iyonlar minimum enerji içeren kristal formlarını sistemin tamamında oluşturmakta zorlanmaktadır. Bunun yerine bölgesel alanlarda çekirdek kristaller oluşturup bu kristallerin etrafında büyüyerek termodinamik faz diagramlarının alt ve üst sınırlarının dışında çözelti konstrasyonlarının oluşmasına sebep olabilmektedirler. Sıcaklık ile beraber daha birçok faktör laboratuvar ortamında kesikli yapılan üretim denemelerinde sabitlenemediği için hatalar yaşanabilir. Buna rağmen ortalama ne kadar döngü salamurası kullanılacağı bir başlangıç noktası oluşturulması açısında mutlaka bulunmalıdır.

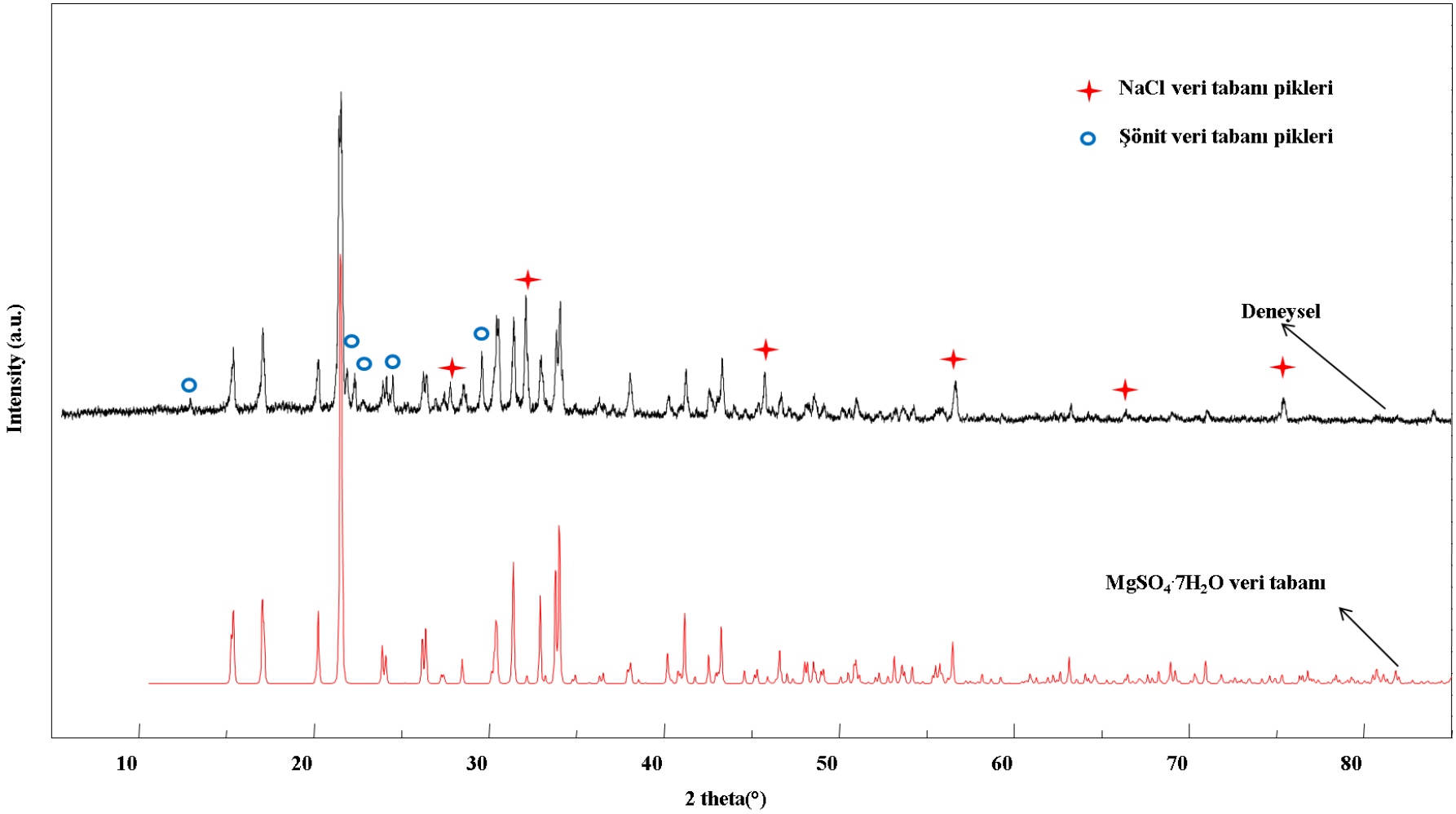
Bu amaçla çeşitli oranlarda döngü çözeltisi 45 gram son çöken tuz karışımı ile 25^oC'de 2 saat süre ile karıştırılmış ve oluşan katı ile üstte oluşan çözeltilerin analizi yapılmıştır. Son çöken tuz karışımı ile döngü çözeltisinin kompozisyonu Çizelge 4.3'de verilmiştir. 15 gram döngü çözeltisinden daha az miktarlarda karıştırma ve

filtreleme yapılamamıştır. Bu nedenle denenebilen minimum döngü çözeltisi miktarı 15 gram olmuştur.

Çizelge 4.3 : 45 gram son çözen tuz karışımı ile çeşitli oranlarda döngü çözeltilerinin kompozisyonu.

		Na^+ (g)	**K^+ (g)**	**Mg^{2+} (g)**	**Cl^- (g)**	**SO_4^{2-} (g)**	**H_2O (g)**	**Toplam (g)**
45 Gram Son Çöken Tuz Karışımı		4,02	2,84	3,34	8,72	13,21	12,87	45,00
Döngü Çözeltisi	50 g		2,76	1,72		10,18	35,34	50
	35 g		1,93	1,20		7,12	24,74	35
	30 g		1,66	1,03		6,11	21,20	30
	25 g		1,38	0,86		5,09	17,67	25
	20 g		1,11	0,69		4,07	14,14	20
	15 g		0,83	0,52		3,05	10,60	15

Bütün karışımların altında oluşan katıların X-ışını kırınımı diagramlarında sadece sodyum klorür, epsomit ve şönit görüşmüştür ve 15 gram döngü çözeltisine ait diagram Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5 : Son çöken tuz karışımının 15 gram döngü çözeltisi ile 2 saat süre karıştırılması sonucu oluşan tuz karışımının X-ışını kırınımı diagramının veri tabanındaki NaCl, şönit ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ile kıyaslanması.

Dipte oluşan katıların element analizleri gram cinsinden hesaplanıp Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelge 4.4'den de görüleceği gibi döngü çözeltisi miktarının artışı ile beraber dipteki katının sodyum ve klor iyonu içeriği azalmaktadır.

Çizelge 4.4 : 45 gram son çözen tuz karışımı ile döngü çözeltilerinin 25^{o}C'de 2 saat karıştırılması sonucu dipte elde edilen katılara ait gram cinsine cevrilmiş element analizleri.

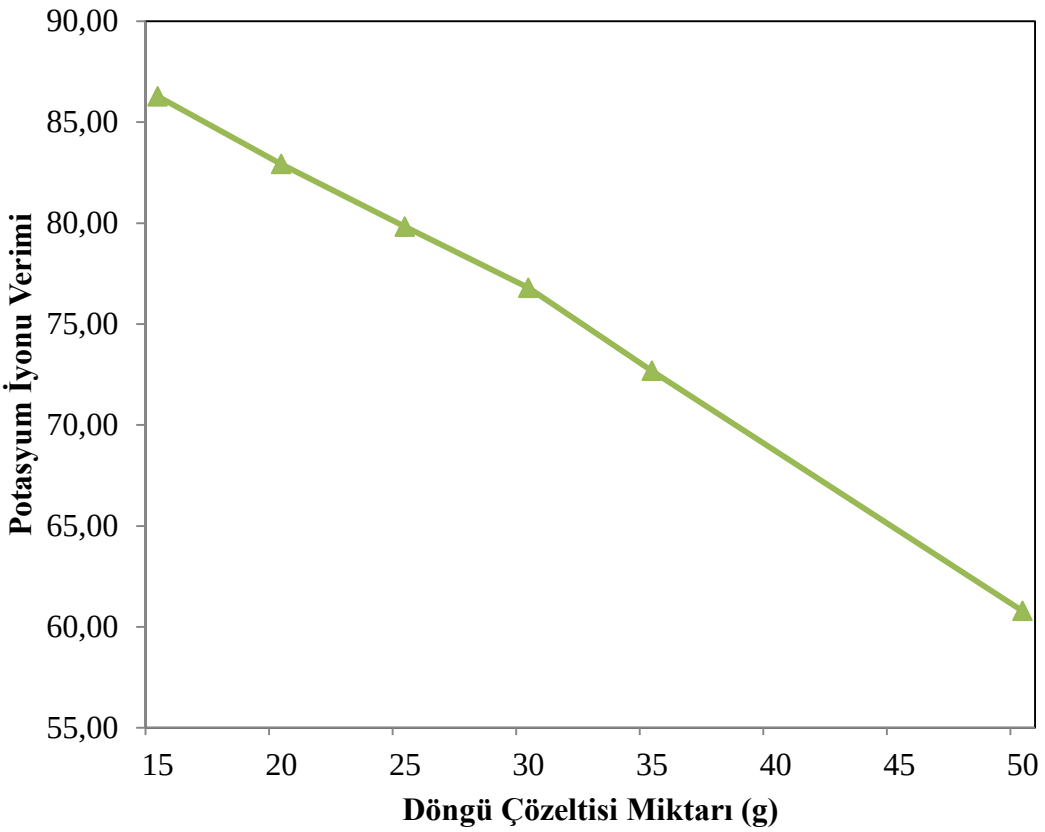
	Dipte Oluşan Katıların Element Analizleri						
Döngü Çözeltisi Miktarı (g)	**Na^{+} (g)**	**K^{+} (g)**	**Mg^{2+} (g)**	**Cl^{-} (g)**	**SO_4^{2-} (g)**	**H_2O (g)**	**Miktar (g)**
50	1,23	4,35	2,84	2,76	15,38	10,34	36,9
35	2,01	3,88	2,99	3,86	15,55	10,90	39,2
30	2,41	3,69	3,05	4,68	15,30	11,26	40,4
25	2,72	3,68	3,12	5,43	15,22	12,13	42,3
20	3,05	3,43	3,15	5,98	14,96	12,53	43,1
15	3,62	3,37	3,12	6,66	15,01	12,43	44,2

Üstte oluşan çözeltilerin kompozisyonları ise Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : 45 gram son çözen tuz karışımı ile döngü çözeltilerinin 25^{o}C'de 2 saat karıştırılması sonucu üstte elde edilen çözeltilere ait element analizleri.

	Üstte Oluşan Çözeltilerin Element Analizleri ve Miktarları						
Döngü Çözeltisi Miktarı (g)	**Na^{+} (g)**	**K^{+} (g)**	**Mg^{2+} (g)**	**Cl^{-} (g)**	**SO_4^{2-} (g)**	**H_2O (g)**	**Toplam (g)**
50	2,61	1,12	2,41	6,44	7,64	37,11	57,33
35	1,72	0,78	1,61	4,83	4,42	25,98	39,34
30	1,36	0,67	1,41	4,18	3,58	22,26	33,46
25	0,93	0,58	1,16	3,59	2,40	18,55	27,21
20	0,60	0,49	0,95	3,05	1,45	14,84	21,38
15	0,36	0,39	0,77	2,43	1,01	11,13	16,09

Oluşan çözeltide yer alan potasyum iyonları sistemden atılacaktır ve bu sistemin potasyum iyonu açısından verimini belirlemektedir. Çizelge 4.5'den de görülebileceği gibi çözelti miktarı artışı ile beraber yapılacak deşarj daha fazla potasyum içermektedir. Çözeltilerde yer alan potasyum iyonlarının miktarının son çöken tuz karışımında yer alan potasyum iyonlarına oranı, bütün potasyum iyonları X-ışını diagramına göre şönit formunda ve flotasyonun da verimi %100 kabul edilirse, sistemin kaybını verecektir. Sistem kaybından da sistemin toplam verimi hesaplanmış ve döngü çözeltisi miktarına bağlı olarak Şekil 4.6'da verilmiştir.

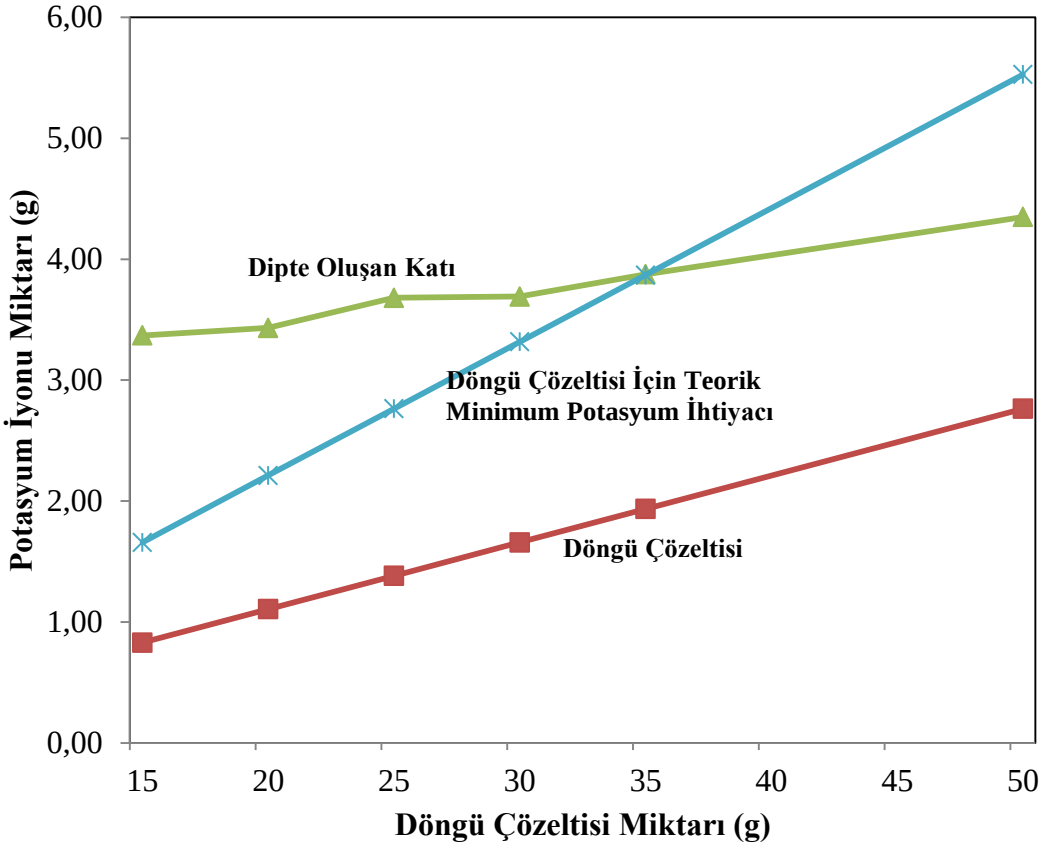


Şekil 4.6 : Döngü çözeltisi miktarına bağlı deşarj edilen potasyum iyonu miktarı üzerinden hesaplanan sistem verimi.

Şönitin parçalanması sonucu en yüksek potasyum kazanım veriminde %50 oranında potasyum döngü salamurasına geçmekte ve %50 oranındaki potasyum iyonu da potasyum sülfat kristal formunda çökmektedir. Bu durumda şönit içerisinde yer alan potasyum iyonlarının miktarı döngü çözeltisinde yer alan potasyum iyonlarının miktarının en az 2 katı olmalıdır ki şönit parçalandığında yeterli döngü çözeltisi üretilmiş olur.

Mevcut sistem için dipte elde edilen katıda yer alan potasyum iyonlarının tamamının X-ışını kırınımı analizine dayanarak şönit formunda olduğu ve flotasyon ile %100 oranında yüzdürüldükleri kabul edilirse, her bir döngü çözeltisinin elde edilebilmesi için dipte yeteri kadar potasyum iyonunun olup olmadığına bakılmalıdır. Bunun için dipte oluşan katılar ile döngü çözeltilerinde yer alan potasyum iyonlarının miktarı Şekil 4.7'da verilmiştir. 15 gram döngü çözeltisi için oran 4,06 iken döngü çözeltisi miktarı arttıkça bu oran düşmekte ve 35 gram döngü çözeltisi için 2 olmaktadır. Bu çözelti miktarından sonra dipteki bütün potasyum iyonları şönit kristal formunda ve flotasyonun verimininde %100 olduğu kabul edilse bile yeteri kadar döngü çözeltisi

oluşturacak şönit elde edilemeyecektir.



Şekil 4.7 : Döngü çözeltisi miktarına bağlı; döngü çözeltisi içerisindeki, döngü çözeltisi üretilebilmesi için gereken minimum şönit miktarı içerisindeki ve dipte oluşan katının içerisindeki potasyum miktarları.

Şekil 4.6'dan potasyum iyonu açısından prosesin en verimli şekilde 45 gram son çöken tuz karışımına 15 gram döngü çözeltisi eklenmesi durumunda çalışacağı görülmektedir. Şekil 4.7'den de dipteki potasyum iyonların tamamının şönit formunda olmaması ve flotasyon verminin de %100'ün altında olması durumlarında bile prosesin döngü çözeltisi üretebilmesi en muhtemel oranın da 45 gram son çöken tuz karışımına 15 gram döngü çözeltisi olduğu görülmektedir. Bu sebeplerle flotasyon bu orana göre yapılmalıdır.

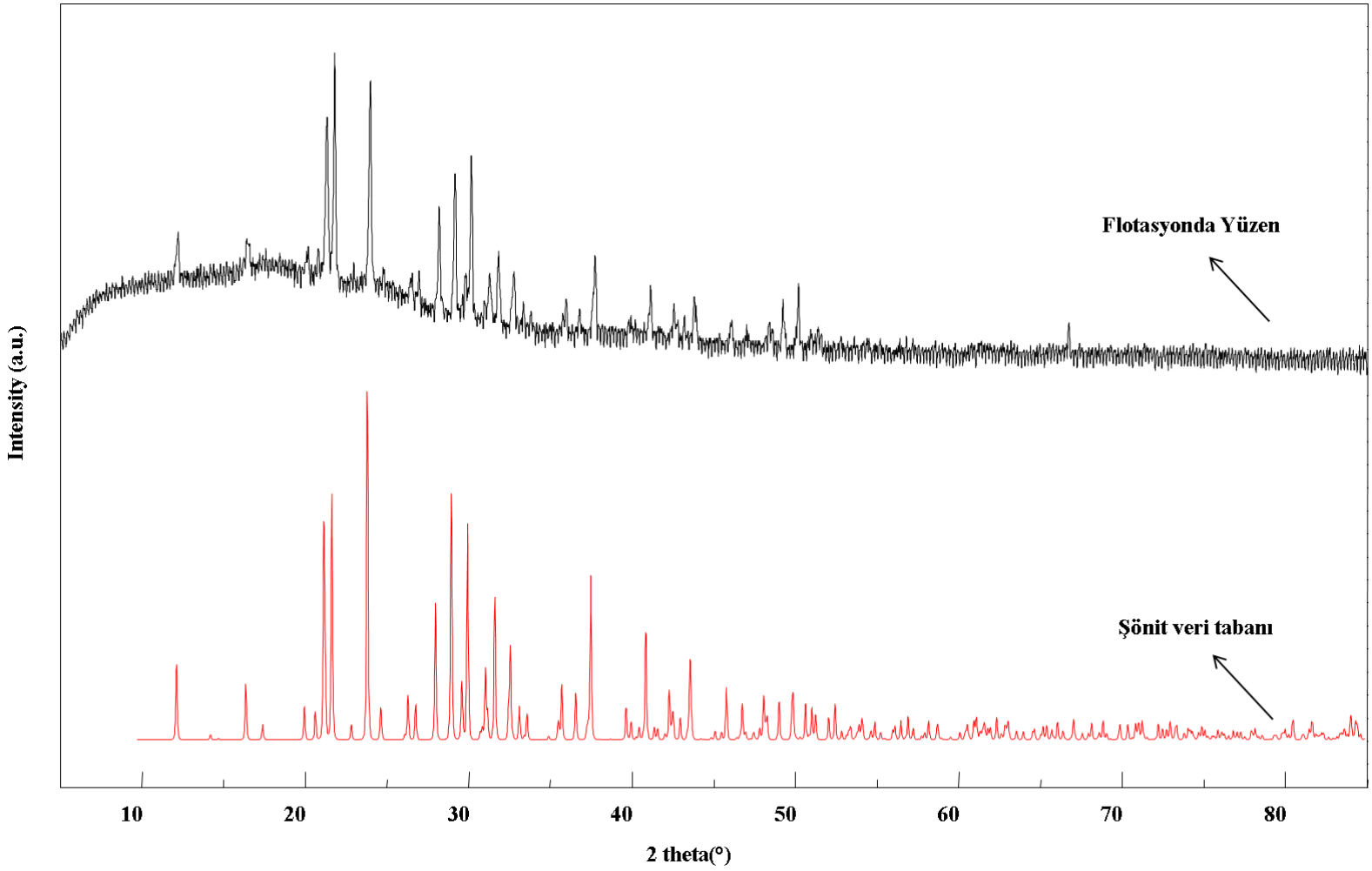
4.2.1.2 "2" nolu basamak: şönit flotasyonu

Flotasyon deneyleri %20 pülpte katı oranına göre yapılmıştır. 180 gram son çöken tuz karışımına sadece 60 gram döngü çözeltisi gereklidir. Bu nedenle flotasyonda eksik kalan sıvı faz Çizelge 4.5'de analiz sonuçları verilen üstte oluşan çözelti kompozisyonuna göre hazırlanmıştır. Bu çözelti kompozisyonu sürekli üretim

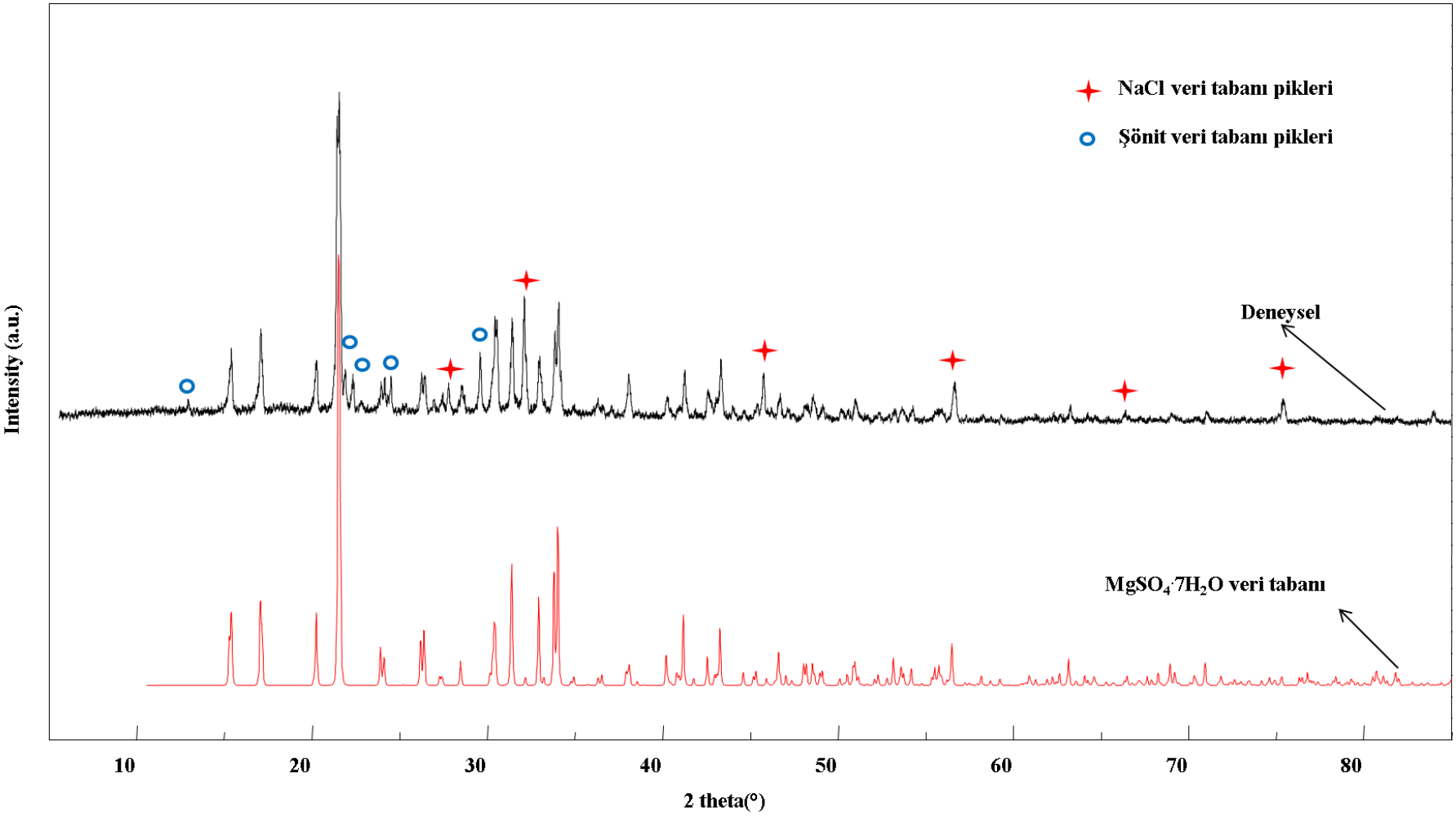
yapıldığında flotasyon hücresinde var olacaktır ve giren hammadde ile döngü çözeltisi miktarı kadarı deşarj edilecektir. Flotasyon hücresinde oluşması beklenen bu çözelti son çöken tuz karışımı için çözücü değildir.

Deneyler 25^{o}C'de yapılmıştır. Son çöken tuz karışımı ve çözelti karışımı 2 saat şönit oluşumu için 1200 devir/dakika hızla Denver hücresinde karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından 3 dakika SDS ile karıştırma ve 15 dakika köpük alımı olacak şekilde flotasyon gerçekleştirilmiştir. Yüzen kısımdaki katı vakum kullanılarak filtrelenmiş ve devamında nemi kuru bez ile alınmıştır.

Flotasyonda yüzen tuzun ve batan kısımların X-ışını kırınımı diagramları sırası ile Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8 : Flotasyonda yüzen tuzun X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan şönit diagramı ile kıyaslanması.



Şekil 4.9 : Flotasyonda batan kısmın X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan NaCl ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ile kıyaslanması.

Çizelge 4.4'de 15 gram döngü çözeltisi için dipte oluşan katı 3,37 gram potasyum iyonu içermektedir. Bu durumda 180 gram son çöken tuz karışımı 60 gram döngü çözeltisi ile karıştırıldığında dipte oluşan katının bütün potasyum iyonları şönit formunda kabul edilirse 69,38 gram şönit içerisinde 13,48 gram potasyum içermelidir. Flotasyon deneyleri sonucunda yüzen malzeme miktarının SDS konsantrasyonuna bağlı miktarı Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : SDS oranına bağlı yüzen şönit miktarı.

% gr SDS/ gr Tuz Karışımı	0,01	0,10	0,20	**Toplam**
Şönit (gr)	0,9	6,3	51,4	58,6

Çizelgeden görüleceği gibi elde edilen şönit miktarının hesaplanan şönit miktarına oranı %84,46'dür. Sıcaklık ve giren hammaddenin kompozisyonuna bağlı olarak flotasyon çözeltisi sürekli bir üretimde oynamalar yapacaktır. Operatörün iyonların konsantrasyonlarını takip etmesi ve gerekirse döngü çözeltisi miktarında oynamalar yapması zorunludur.

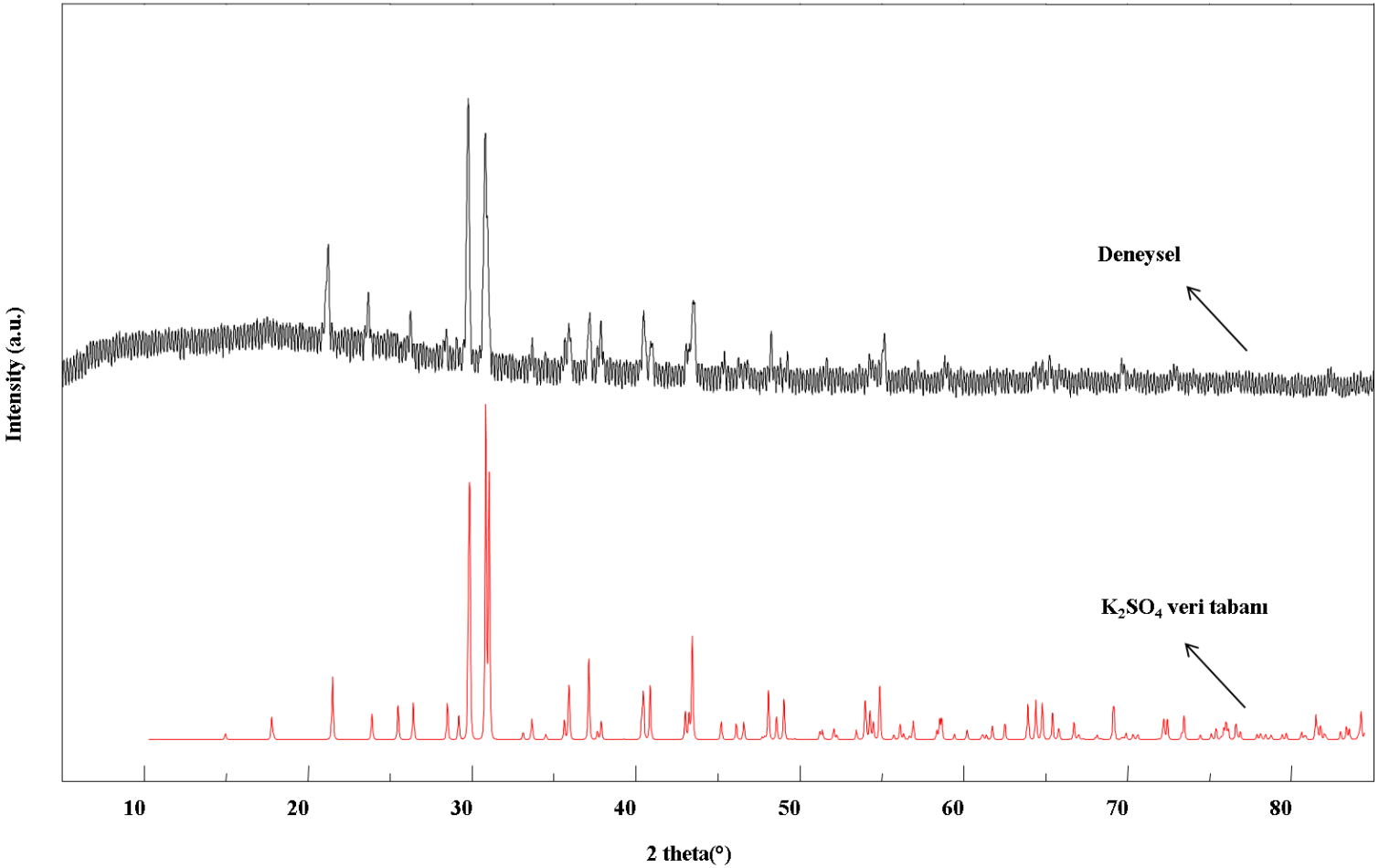
4.2.1.3 "3" nolu basamak: şönitten potasyum sülfat üretimi

60 gram döngü çözeltisi oluşturmak için 34,18 gram şönit yeterlidir. Fazla olan 24,42 gram şönit ayrılmıştır. 34,18 gram şönit, 1 mol/kg potasyum sülfat ve 2 mol/kg magnezyum sülfat içeren bir çözelti oluşturması amacıyla, 33,25 gram su ile 45^{o}C'de iki saat karıştırılmış ve çöken tuz vakum filtre ile filtrelenerek alınmıştır. Potasyum sülfat tuzu kristal suyu içermediği için nemini almak amacıyla 105^{o}C'de kurutulmuştur. Ağırlıkça %41,9 oranında potasyum içeren 7,91 gram potasyum sülfat tuzu elde edilmiştir. Tuza ait X-ışını kırınımı analizi Şekil 4.10'da verilmiştir.

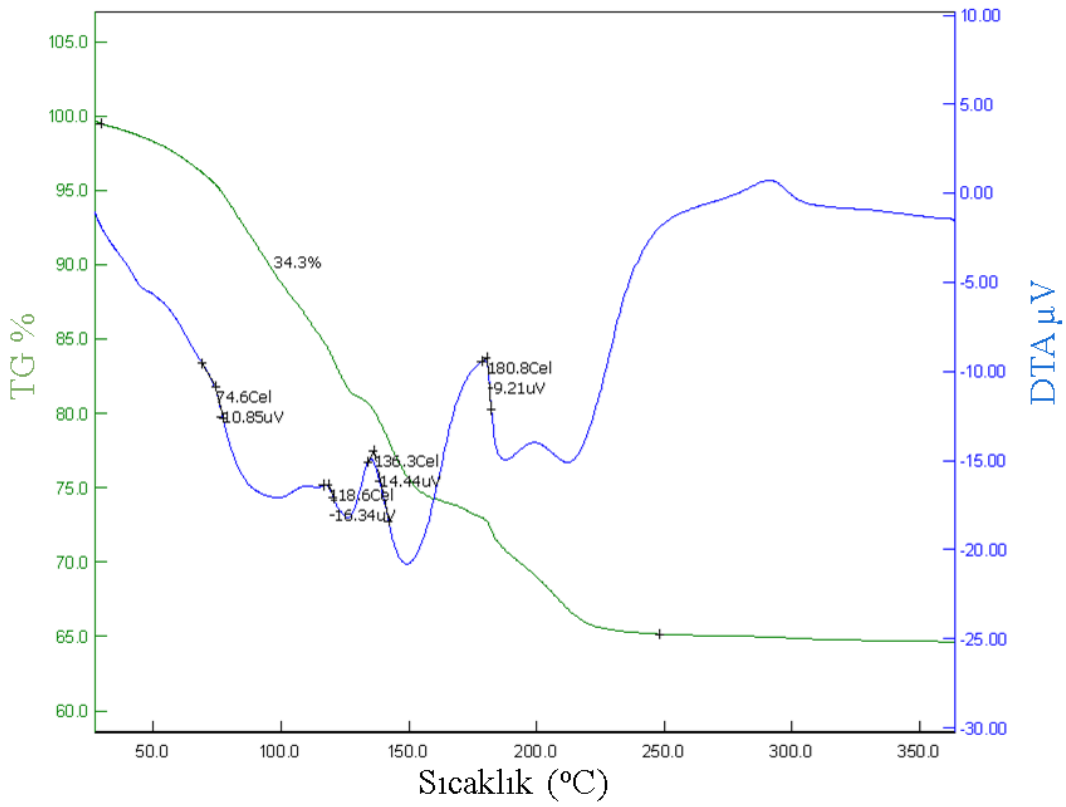
Potasyum kazanım verimi başlangıç hammaddesi olan 180 gram son çöken tuz karışımına göre hesaplanmalıdır. 7,91 gram potasyum sülfat ve kalan 24,42 gram sönitin içerisinde toplamda 8,05 gram potasyum iyonu vardır. Son çöken tuz karışımında yer alan 11,36 gram potasyum iyonu baz alındığında bu prosesin verimi %70,9 olmaktadır.

Şönit %36,5 oranında kristal suyu içerdiğinden fiyatı ucuz bir ürün olacağı gibi endüstriyel olarak nakliyesi de pahalı olacaktır. Bu nedenle elde edilen şönit numunelerinin DTA-TG analizleri yapılarak şönitin susuzlandırılma sıcaklığı bulunmuştur. Şekil 4.12'de DTA-TG analiz diagramı verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre şönit üç kademede suyunu vermekte ve ağırlıkça teorik hesaplarla uyumluluk

göstererek kristal suyunun tamamı buharlaşmaktadır. Son kristal suyunun buharlaşması 180.8^{o}C'de olmaktadır. Bu nedenle şöniti kurutmak için tasarlanacak bir kurutucunun eğer kristal suyunun tamamı buharlaştırılmak isteniyor ise 180.8^{o}C'nin üzerinde çalışmalıdır. Üretici mevcut prosesine entegrasyonu da planlayarak maliyet hesaplarını göz önünde bulundurmalı ve kurutmanın mı yoksa direkt satışın mı kendisi için daha karlı olduğuna karar vermelidir.



Şekil 4.10 : Flotasyonda yüzen şönitin saf su ile 2 saat karıştırılması sonucu üretilen tuza ait X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan K_2SO_4 diagramı ile karşılaştırılması.



Şekil 4.11 : Şönit tuzuna ait DTA-TG analiz diagramı.

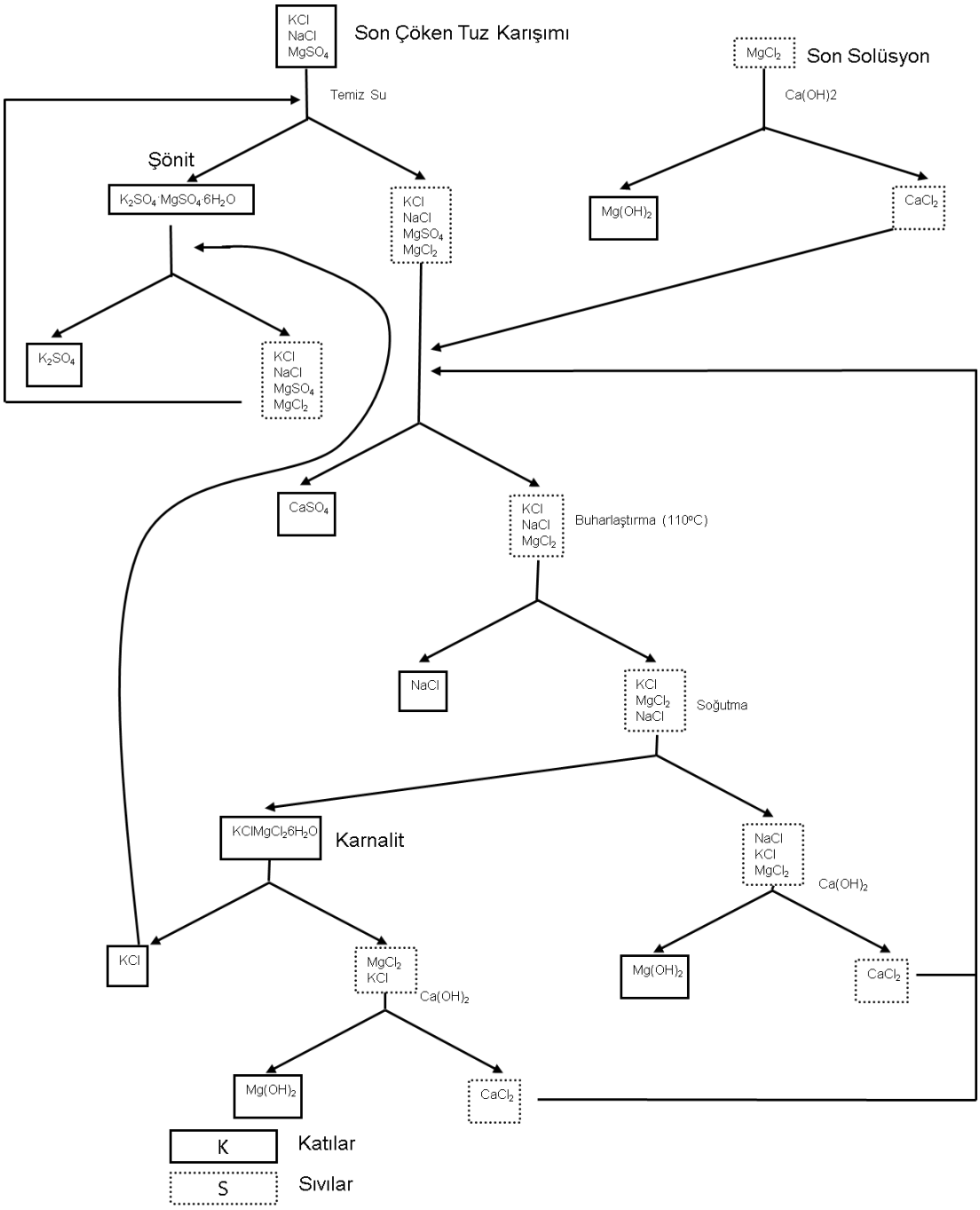
4.3 Yüksek Yatırım Maliyeti Olan ve %100'e Yakın Verim ile Çalışan Üretim Prosesi

Son proses karışık tuzdan ve karışık tuz üretildikten sonra kalan çözeltiden yüzde yüze yakın verim ile ekonomik değeri olan bütün bileşiklerin elde edilmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Prosesin temel basamakları ve akım şeması Şekil 4.11'de verilmiştir. Kainit tuzu bilinen yöntemler ile şönit tuzuna dönüştürülmektedir. Son çöken tuz karışımı üretildikten sonra kalan son solüsyon 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 4.2. bölümde şönit oluşumu sırasında çıkan ve flotasyon sonrası deşarj edilen çözeltinin sülfatı bu solüsyon kullanılarak temizlenmektedir. Bu solüsyondan da bilinen yöntemlerle potasyum klorür ve magnezyum hidroksit üretilmektedir. Potasyum klorür potasyum sülfata göre ekonomik değeri daha düşük bir tuzdur. Bu nedenle üretilen potasyum klorür

istenirse şönitin potasyum sülfata parçalandığı basamağa eklenerek sistemden daha yüksek oranda potasyum sülfat eldesi gerçekleştirilebilir. Proses dikkatli incelenirse sistemden hiçbir şekilde deşarj yapılmamaktadır [32, 33].

Bu üretim prosesi 4.2. bölümünde bahsedilen prosesten farklı olarak deşarj çözeltisini evaporatörler, kristalizatörler ve soğutucular kullanarak geri kazanmaktadır. 4.2.'de toplam verim laboratuar ortamında %67,0'dır. Ülkemizdeki potasyum içeren göllerin büyüklüğü dünyadaki örneklerine göre çok küçüktür, bu nedenle üretici %33,0 kaybın ne kadar sürede yatırım maliyetini karşılayacağını iyi hesaplayarak bu prosesi seçmelidir.



Şekil 4.12 : Yatırım maliyeti yüksek ve %100'e yakın verimle üretim yapılabilen proses.

5. ÖNERİLEN MAGNEZYUM OKSİT ÜRETİM PROSESİ:

Deniz suyunda ortalama 1,3 g/L magnezyum iyonu bulunmaktadır. Deniz suyundan bir ton $Mg(OH)_2$ üretimi için ortalama 300 ton deniz suyu ve yaklaşık 5 ton da kalsine edilmiş dolomite ihtiyaç vardır. Yüksek tonajda deniz suyunun proseste kullanımı işletme maliyetlerini artırdığı gibi yatırım maliyetlerini de yükseltmektedir. Bu şartlarda bile dünyada birçok tesis ekonomik şekilde deniz suyundan $Mg(OH)_2$ üretimi yapmaktadır [34, 40].

Son solüsyonun iyon içeriğinin deniz suyu iyon içeriği ile kıyaslanması Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Son solüsyonun ve deniz suyunun iyon konsantrasyonlarının karşılaştırılması.

İyon	**Son Solüsyon (g/L)**	**Deniz Suyu (g/L)**
Mg^{2+}	96	1,3
K^{+}	9	0,4
Na^{+}	7	10,6
Cl^{-}	263	19
SO_4^{2-}	49	2,7

Çizelge 5.1.'den görüleceği gibi son solüsyon deniz suyundan ortalama 74 kat fazla Mg^{2+} iyonu içermektedir. Bu solüsyona $Ca(OH)_2$ katılması durumunda 5.1 nolu denklemde verilen reaksiyona göre $Mg(OH)_2$ oluşması beklenmektedir.

$$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow \text{ (Çözünürlük: 0.014 g/L)} \qquad \textbf{(5.1)}$$

Ancak son solüsyonda bulunan sülfat iyonları nedeniyle sisteme sönmüş kireç eklendiğinde solüsyonda 5.2 nolu denklemde verilen reaksiyon da aynı anda olmakta ve çökenler karışmaktadır.

$$2H_2O + Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4{\cdot}2H_2O\downarrow \text{ (Çözünürlük: 2,4 g/L)} \qquad \textbf{(5.2)}$$

Bu problem deniz suyu gibi SO_4^{2-} iyonu düşük sistemlerde kireç ile ön çöktürme ve $Mg(OH)_2$'i deniz suyu ile yıkama gibi işlemlerle çözülebilmektedir [40]. Son solüsyonda ise sülfat iyonu konsantrasyonu bu yöntemlerle temizlenemeyecek kadar yüksektir.

Bu problemi çözmek amacıyla baz sağlayıcısı olarak CaO yerine NaOH kullanılabilir ancak CaO'in sağladığı 2 mol hidroksit iyonu da düşünüldüğünde, en ucuz baz olduğundan yüksek tonajlı sistemlerde kullanımı maliyetleri düşürmektedir. Bu problemi çözmek için son solüsyona ilk başta dışarıdan temin edilecek $CaCl_2$ eklenip SO_4^{2-} iyonu 5.3 nolu denklemde verilen reaksiyona göre $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ olarak çöktürülmeli ve filtrelenerek sistemden uzaklaştırılmalıdır. Böylece sistemde yer alan SO_4^{2-} iyonu Cl^- iyonu ile yer değiştirmiş olacaktır.

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2Cl^- + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow + 2Cl^- \qquad \textbf{(5.3)}$$

Bu işlemden sonra oluşacak çözeltiden son solüsyonda var olan az miktarda NaCl ve KCl ile yüksek oranda $MgCl_2$ kalacaktır. Solüsyona sönmüş kireç eklendiğinde $Mg(OH)_2$ 5.4 nolu denklemde verilen reaksiyona göre elde edilecektir. Bu reaksiyon sonucunda solüsyonda $CaCl_2$ oluşmakta ve reaksiyon için dışarıdan alınmasına bu aşamadan sonra gerek kalmamaktadır.

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + Ca^{2+} + 2Cl^- \qquad \textbf{(5.4)}$$

Böyle bir ek işlemin yapılabilmesi için gereken en önemli şart son solüsyonda bulunan magnezyum iyonu miktarının molar cinsten sülfat iyonu miktarından fazla olmasıdır. Eğer bu kriter sağlanamıyor ise yeteri kadar $CaCl_2$ üretilemeyecek ve döngü tekrarlanamayacaktır. Mevcut sistemde son solüsyon'da olduğu gibi eğer sodyum ve potasyum iyonları da mevcut ise bu durumda molar cinsten Mg^{2+}/ SO_4^{2-} oranının yüksek oluşu elde edilen ürünlerin saflığı açısından bir avantaj içermektedir. Bu oran ne kadar yüksek ise $Mg(OH)_2$ üretildikten sonra elde edilen $CaCl_2$ içeren solüsyondan minimum düzeyde kullanılması gerekecek ve geri kalan solüsyon ise deşarj edilecektir. Bu durumda sistemde sodyum ve potasyum iyonlarının birikmesi önlenmiş olacaktır. Ayrıca filtreleme işleminde ürünler üzerinde kalan çözelti minimum düzeyde yabancı iyon barındıracak ve saflık değerlerine pozitif oranda katkıda bulunacaktır.

Son solüsyonun bir litresinde 3,95 molar magnezyum iyonu ve 0,51 molar sülfat

iyonu mevcuttur. Bu durumda $Mg(OH)_2$ üretildikten sonra kalan $CaCl_2$ içeren solüsyonun sadece 100*(0,51/3,95) = % 13 kadarının geri döndürülmesi son solüsyonun sülfat iyonundan arındırılması için yeterli olacaktır. Geri kalan çözelti da sistemden deşarj edilecektir. $CaCl_2$ ve $MgCl_2$, NaCl ile KCl tuzlarından daha fazla çözünürlüğe sahip baskın tuzlardır. Bu nedenle % 13 oranında bir geri besleme bile zaman içerisinde NaCl ve KCl tuzlarının çökerek sistemi kirletmesine sebep olabilir. Bu nedenle saflık değerleri iyi takip edilip $Mg(OH)_2$ ve $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ filtrelerinde kullanılan temiz yıkama sularının miktarı artırılmalıdır.

5.1 Magnezyum Oksit Üretim Deneyler

Magnezyum hidroksit ve kalsiyum sülfatın çözünürlüğü çok düşük olduğu için deneylerde kullanılan su miktarları sadece üretimde kullanılacak tank ebatlarını etkileyecektir. Endüstriyel ölçekte filtrelemenin verimine göre yıkama suları optimize edilmelidir.

Deneylerin başlangıcında, son solüsyondaki SO_4^{2-} iyonu içeriğine oranla steokiometrik olarak, teknik kalite $CaCl_2$ kullanılmıştır. 0,051mol sülfat iyonu içeren 100 ml son solüsyona stokiyometrik olarak %10 fazla olacak şekilde 50 ml saf su içerisinde susuz 5,67 gram çözünmüş kalsiyum klorür solüsyonu eklenmiş ve karıştırılmıştır. Çöken kalsiyum sülfat filtrelenmiş, solüsyon da magnezyum hidroksit üretimi için ayrılmıştır.

Ayrılan solüsyona magnezyum iyonları ile stokiyometrik olacak şekilde 22,1 gram kalsiyum oksit içeren 200 ml solüsyon eklenmiştir. Çöken magnezyum hidroksit her seferinde 100'er ml olacak şekilde 5 defa saf su ile yıkanmıştır. Yıkama suları ilk filtreleme solüsyonuna kalsiyum klorürün derişimini düşürmemek için eklenmemiştir.

Elde edilen $Mg(OH)_2$ 1000^oC'de 2 saat fırınlanmış ve devamında hidroklorik asitte çözülerek analizleri yapılmıştır. Son solüsyon'dan elde edilen MgO'e ait saflık değeri %98,5 ile $MgCO_3$'ın 900^oC-1100^oC aralığına fırınlanması ile üretilen kostik kalsine magnezit'e ait saflık değerinden (%82.0-93.5) daha yüksektir. Üretilen magnezyum oksite ait X-ışını kırınımı diagramı Şekil 5.1'de verilmiştir. Diagramdan da görüleceği gibi sinterlenemenin sonucunda elde edilen MgO kalsinasyon tamamlanamamış ve belirli oranda $Mg(OH)_2$ barındırmaktadır. Malzeme 1600^oC'ye

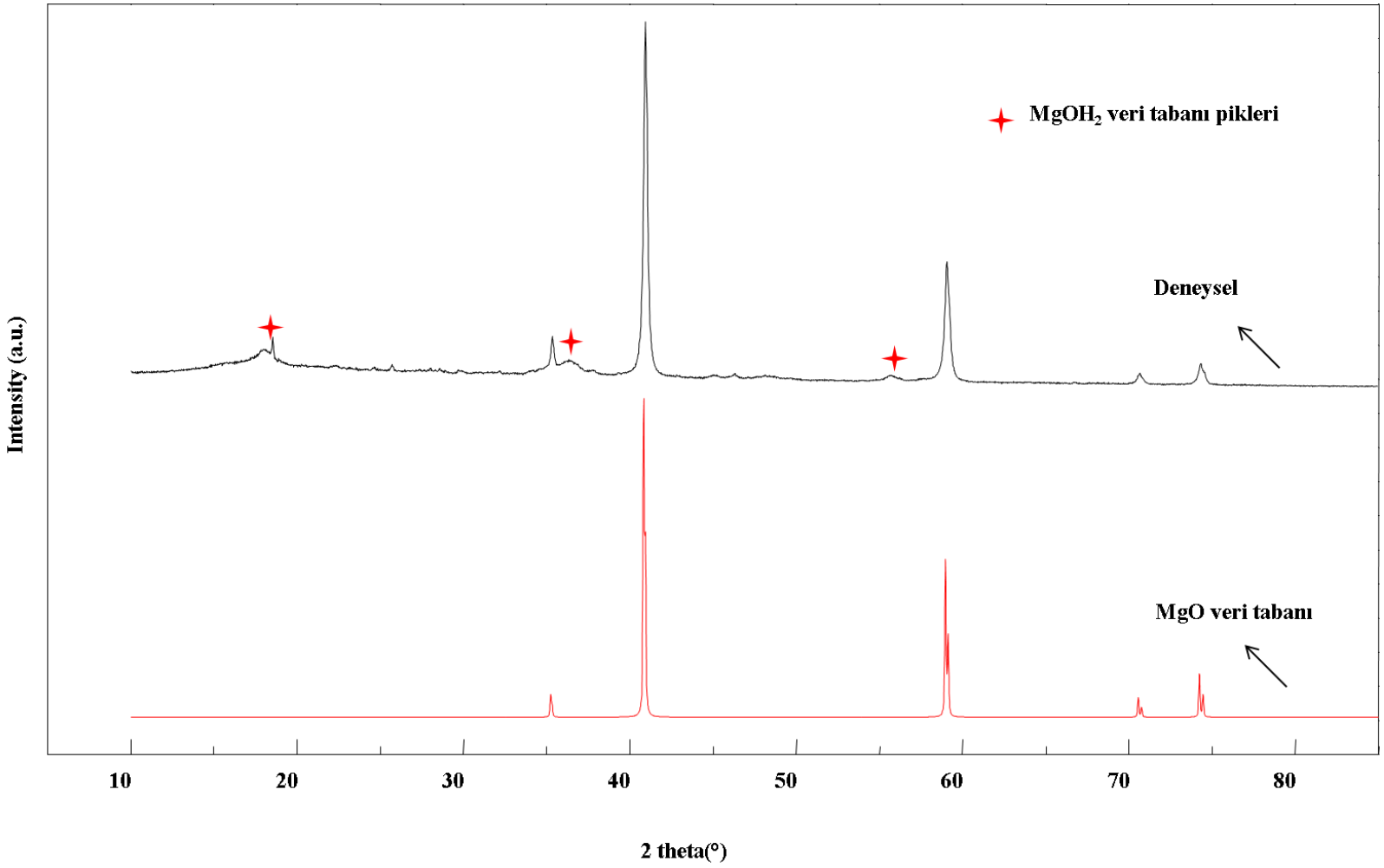
fırınlanacak olursa nem ve kimyasal işlemlere karşı daha pasif olması beklenmektedir.

100 ml solüsyondan en fazla 14,8 gram fırınlamış magnezyum oksit elde edilmiştir. Denemeler sonucunda magnezyum iyonunun MgO cinsinden kazanım verimi %93 olmuştur. $Mg(OH)_2$'in çözünürlüğü düşünüldüğünde verimin %100 mertebesinde olması beklense de laboratuvar şartlarında meydana gelen önlenemez kayıplar her zaman vardır.

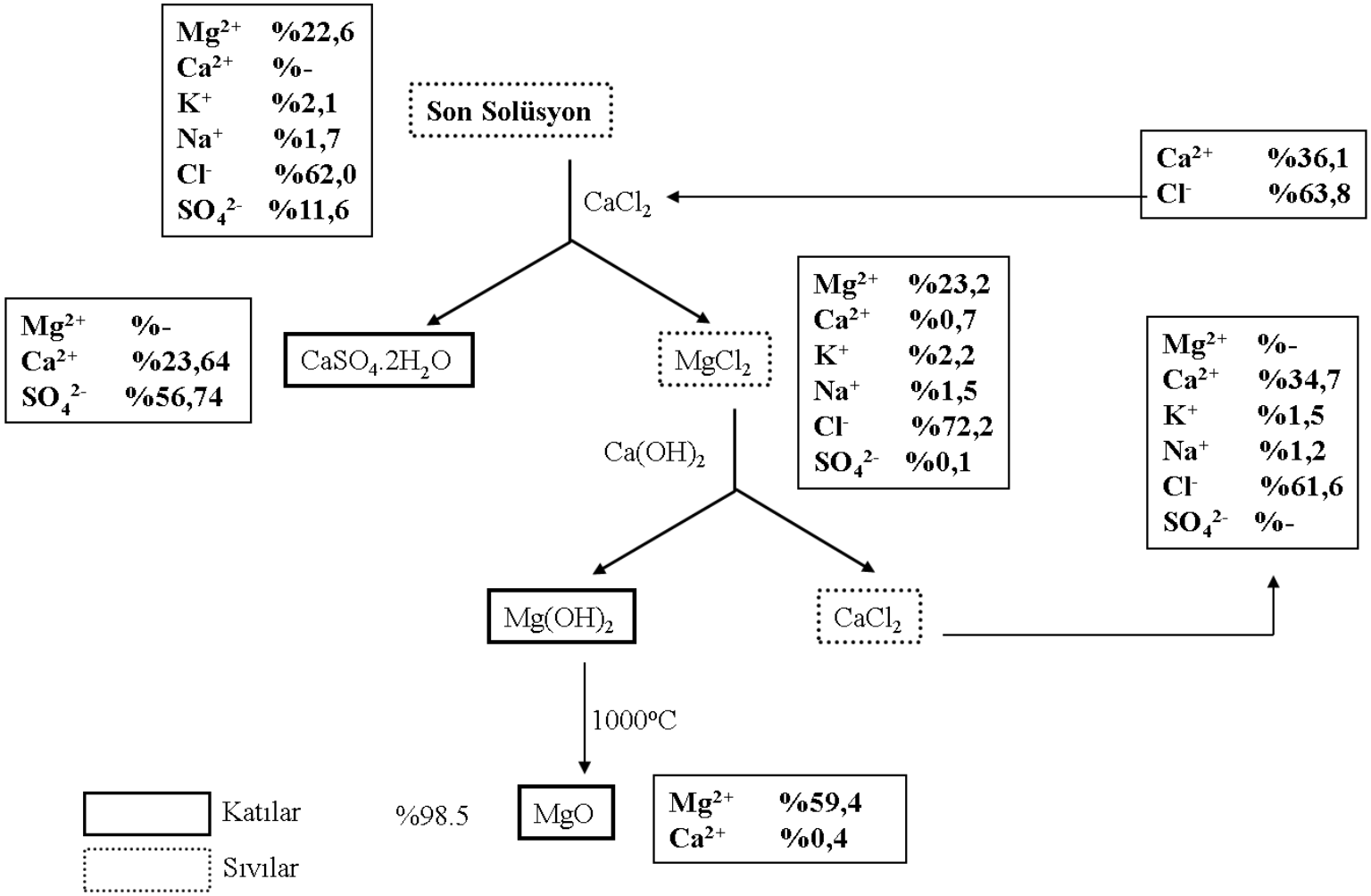
MgO'e ait saflık değerinden de anlaşılacağı gibi $Mg(OH)_2$ iyi filtrelenip kalsiyum iyonundan tam olarak arındırılamamıştır.

$Mg(OH)_2$'in ilk filtrelenmesi sonucunda elde edilen döngü çözeltisine $Mg(OH)_2$'i filtrede yıkamak için kullanılan su karıştırılmamıştır. Deneyler sonucunda 230 ml 12,24 gram (0,3 mol) kalsiyum iyonu içeren bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltiden döngü çözeltisi olarak, 100 ml son solüsyona stokiyometrik olarak %10 fazla olacak şekilde, 43 ml kullanılmalıdır ve üretim bu sayede sürekli yapılabilir.

Deneylere ait ayrıntılı analiz sonuçları Şekil 5.2'de bir akım şeması üzerinde verilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Verilen analiz sonuçları birçok denemenin en tutarlı olan değerleridir. Katılar için verilen analiz sonuçları ağırlıkça yüzde oranlarıdır. $Mg(OH)_2$ için analiz sonucu içerisinde yer alan su miktarı tam olarak bilinemediği için verilmemiştir. Solüsyonlar için verilen analiz sonuçları, solüsyon içeriğinde yer alan katı miktarlarının ağırlıkça kendi içlerinde %100'e oranlanmış halleridir.



Şekil 5.1 : Magnezyum oksite ait X-ışını kırınımı diagramının veri tabanında yer alan $Mg(OH)_2$ ve MgO ile kıyaslanması.



Şekil 5.2 : Magnezyum oksit üretim akış şeması.

6. SONUÇLAR

Potasyum sülfat, magnezyum klorür, magnezyum hidroksit ve magnezyum oksit endüstriyel olarak birçok kullanım alanına sahiptir. Ülkemizde potasyum sülfat ile magnezyum hidroksit gibi magnezyum klorür ve magnezyum oksitin de yüksek saflıkta üretimi yapılmamaktadır.

Bu çalışmada potasyum iyonu içeriği yüksek Tersakan Gölü'nün iyon kompozisyonuna sahip laboratuvar ortamında hazırlanan çözeltiden potasyum sülfat ve magnezyum bileşiklerinin üretilmesi amacı ile çeşitli prosesler önerilmiştir.

Çözelti sistemlerinden üretilen endüstriyel maddelerin değeri göreceli olarak düşüktür ve milyonlarca ton çözeltiden binlerce ton tuz üretilmektedir. Bu nedenle yüksek tonajdaki üretimler planlanırken doğal yollarla buharlaştırma ve çöktürme metotları düşük maliyetlerinden dolayı tercih edilmektedir. Bu çalışmanın 4. bölümünde ayrıntılarıyla anlatılan, kademeli çöktürme havuzlarında ortalama 35,7 Bé'ye kadar yoğunlaştırılan salamura çöken tuzlardan ayrılarak ayrı bir havuza alınmıştır. Buharlaştırılmaya devam edilen bu çözeltinin yoğunluğu yüksek kristalizasyon sonucu 34,9 Bé'ye düştüğünde dibindeki potasyum iyonu içeriği yüksek tuz karışımından ayrılarak yeni bir havuza alınmıştır. Bu tuz karışımı başlangıç çözeltisinde bulunan potasyum iyonlarının %52,7'sini içermektedir. Tuz karışımının üzerinden en son ayrılan salamurada da başlangıç çözeltisinde bulunan magnezyum iyonlarının %14,3'ü bulunmaktadır. Bu son çözeltinin içeriğinin %85'i magnezyum klorür formundadır.

Tersakan Gölü sülfat iyonu içerdiğinden potasyum iyonları kainit tuz fazında çökmektedir. Kainiti direk parçalayarak potasyum klorür ya da potasyum sülfat üretmek mümkün değildir. Aynı zamanda kainit sodyum klorür ve magnezyum sülfat ile karışık durumdadır ve bu tuzlardan ayrılmalıdır. Potasyum sülfat üretimi konusunda üç proses önerilmiştir ve bunlardan iki tanesi laboratuvar ortamında denenmiştir;

I. Düşük Verim ve Yatırım Maliyetine Sahip Üretim Prosesi: Bu basit ancak yatırım maliyeti çok düşük olan üretim prosesi sodyum klorür içeriği yüksek

olduğundan Tersakan Gölü çözeltisinden elde edilen hammadde için uygun bulunmamıştır.

II. Seçimli Liç ve Flotasyon Kullanılarak Yüksek Verimli Potasyum Sülfat Eldesi: Kainit, sodyum klorür ve magnezyum sülfat içeren tuz karışımı prosesin ileri aşamalarında şönit tuzunun parçalanması sonucu elde edilen ve sadece potasyum, magnezyum ve sülfat iyonları içeren bir çözelti ile oda sıcaklığında karıştırılır, kainit tuzunun tamamı şönit tuzuna dönüştürülür, şönit diğer tuzlardan flotasyon ile ayrılır ve ortalama 45^{o}C'de saf su ile bozundurularak potasyum sülfat üretilir. Böyle bir prosesin en büyük dezavantajı kainitin çözünüp şönitin kristalizasyonu sırasında elde edilen ve yüksek oranda potasyum iyonu içeren çözeltinin atılmasıdır. Laboratuvar denemelerinde %70,9 potasyum kazanım verimi sağlanmıştır. Potasyum iyonlarının %39,8'i potasyum sülfat ve geri kalanı da şönit formundadır.

III. Yüksek Yatırım Maliyeti Olan ve %100'e yakın Verim ile Çalışan Üretim Prosesi: Bu prosesin yatırım maliyeti çok yüksektir ve bütün iyonların %100 verimle kazanılması amacı ile tasarlanmıştır. Sürekli olarak tasarlanmış bu üretimi laboratuvar ortamında kesikli denemek çok zor olduğu gibi bütün parametrelerin optimize edilmesi durumunda %100'e yakın bir verim ile üretimin yapılacağı da açıktır.

Kompozisyonu Çizelge 3.1'de verilen göl suyundan 500.000 m^3 alınıp kademeli çöktürme yapılırsa ise bu salamura içerisinde yer alan 7.800 ton potasyum iyonunun %52,7'si olan 4.111 ton potasyum iyonu çöktürülecek tuz karışımında yer alacaktır.

Bu tuz karışımından 2. metot kullanılarak %70,9 verim ile 2.914 ton potasyum iyonu elde edilecektir. Potasyum iyonları 2.662 ton potasyum sülfat ve 8.850 ton şönitin içerisinde yer alacaktır. 2012 yılında ülkemize yapılan potasyum sülfat ithalatının 29.119 ton olduğu düşünülürse bu üretim dışa bağımlılığı belirli oranda azaltacaktır. 2012 yılına ait ortalama ton fiyatı 1.173 dolar olan potasyum sülfattan ise 3.122.301 dolar gelir elde edilecektir. Şönit kristal suyu kurutularak ya da altı kristal sulu hali ile satılabilir. Kompozit gübrelerde kullanılması amacı ile içerisindeki potasyum sülfat miktarına bağlı olarak uygun bir fiyata satılıp ek gelir sağlanacaktır.

Bu miktarlarda üretim için 2. prosesin kurulması ve buradan kazanılan deneyim ile hammaddenin de yeterli olması durumunda 3. prosesin kurulması ülkemiz açısından daha idealdir.

500.000 m^3 çözeltinin içerisinde yer alan 34,250 ton magnezyum iyonu %14,3 verim ile son solüsyona aktarılabilir. Son solüsyonda yer alan 4898 ton magnezyum iyonu da %93 verim ile 10,928 ton magnezyum hidroksit üretilmesini sağlayacaktır.

Bu tez çalışmasının temel amacı maksimum verimde üretim yapma koşullarının araştırılması değil Tersakan Göl sisteminden endüstriyel hammaddelerin üretim metodolojisinin araştırılmasıdır. Prosesler sürekli üretim için tasarlanmıştır, bu nedenle üretim koşulları sabitlenmiş olmalıdır. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen deneyleri etkileyen ve kontrol edilemeyen birçok parametre vardır. Bu nedenle sürekli üretim yapılacak bir pilot tesiste verim değerlerinin döngü sayısının artması ile üretimin standartlaşması, hammadde takibi, standart üretim parametreleri, endüstriyel filtreleme ve karıştırma sistemleri sayesinde artacağı kesindir. Pilot tesisin kurulması ve optimizasyonu ayrı bir araştırmanın konusudur.

Önerilen proseslerin en büyük özelliği doğa koşullarını kullanarak dışarıdan minimum düzeyde katkı malzemesine ihtiyaç duymaları ve minimum maliyetle üretim yapabilmeleridir. Bu proseslerde kullanılan hammaddeler çoğunlukla sodyum klorür üretim havuzlarında üretim yapıldıktan sonra çökeltinin üstünde kalan artık salamuralardır. Bu nedenle en büyük avantajları aslında direkt artıktan üretim yaparak karı artıracak üretim prosesleri olmalarıdır.

Çalışma boyunca verilen metodoloji ülkemizdeki bütün sülfat iyonu içeriği yüksek salamura sistemleri için uygulanıp, ülkemizin bu konudaki dışa bağımlılığı kurulacak tesislerle engellenebilir.

KAYNAKLAR

[1] **Mordoğan, H. & Helvacı, C. & Malayoğlu, U.** (1994). Lityum'un Tersiyer Bor Yatakları ve Göllerdeki Varlığı, Dağılım ve Kazanılma Olanakları, AFS 908-91.06.01; Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Maden Mühendisliği Bölümü: İzmir.

[2] **Çamur, M. Z. & Mutlu, H.** (1995). Tuz Göl'ündeki mineral çökeliminin termodinamik değerlendirilişi, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 38, (2), 67-73.

[3] **Bulutçu, A. N.** (1981). *Tuzla Atık Çözeltilerinden Potasyum ve Magnezyum Tuzlarını Kazanılması*. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

[4] **Özbay, Y.** (1976). *Çamaltı Tuzlası Salamuralarından KCl, Br_2 ve $Mg(OH)_2$ üretimi.* Doçentlik Tezi, Anadolu Üniversitesi.

[5] **Gündüz, T. & Özbay, Y.** (1976). *Bolluk Gölü Salamurasından Potasyum Tuzlarının Elde Edilmesi*.; No. Trag -201; Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Temel Bilimler Araştırma Grubu.

[6] **Dokuzuncu Kalkınma Planı**. (2006). 2007–2013 Taş ve Toprağa Dayalı Sanayiler Özel İhtisas Komisyonu Refrakter Sanayii Ön Raporu; Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı: Ankara, Şubat.

[7] **Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı.** (2001). Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Refrakter); DPT. 2551 – ÖİK. 567; T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı: Ankara.

[8] **Garrett, D. E.** (2001). Sodium Sulfate: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use.

[9] **Dean, J. A.** (1999). *Lange's Handbook of Chemistry.* (Fifteenth Edition), McGrawhill, Inc. Sayfalar: 5.15-5.18, 5.20, 5.21.

[10] **Thomsen, K. & Rasmussen P. & Gani, R.** (1998). Simulation and optimization of fractional crystallization processes. *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No. 8, pp. 1551-1564.

[11] **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.

[12] **Mullin J.W**. (2001). Crystallization, 4th Edition, Reed Educational and Professional Publising Ltd.

[13] **Ghosh, P. K. & Langalia, K. J. & Gandhi, M. R. & Dave, R. H. & Joshi, H. L. & Vohra, R. N. & Mohandas, V. P. & Halder, K. & Deraiya, H. H. & Rathod, R. D. & Hamidani, A. U.** (2006). *US Patent No. 7041268*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[14] **Tolun, R. & Sanır, S.** (1967). *Türkiye Alünitlerinden K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ ve Al_2O_3 Üretimi*; MAG; T.B.T.A.K.

[15] **Gübre Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu.** (2000). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. DPT: 2514 – ÖİK: 531; T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı: Ankara.

[16] **Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt I (Fosfat-Kükürt-Alunit) Çalışma Grubu Raporu.** (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. DPT: 2607 - ÖİK: 618; T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı: Ankara.

[17] **İthalat İstatistikleri 2004-2012**. www.tuik.gov.tr. Erişim tarihi 15.11.2012.

[18] **Encyclopedia of Chemical Processing and Design.** (1992). Vol. 41, p 155-158.

[19] **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.** (1993). Vol. A 22, p 47-80.

[20] **Kbir-Ariguib, N. & Chehimi, D. B. H. & Zayani, L**. (2001) Treatment of Tunisian salt lakes using solubility phase diagrams. *Pure and Applied Chemistry***,** 73, (5), 761-770.

[21] **Thomsen, K.** (1997). *Aqueous Electrolytes: Model Parameters and Process Simulation*. Ph.D Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby.

[22] **Balarew, C.** (1993). Solubilities in seawater-type systems: Some technical and environmental friendly applications. *Pure and Applied Chemistry***,** 65, (2), 213-218.

[23] **Garrett, D. E.** (1981). *US Patent No. 4306880*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[24] **Cohen-Adad, R. & Balarew, C. & Tepavitcharova, S. & Rabadjieva, D.** (2002). Sea-water solubility phase diagram. Application to an extractive process. *Pure and Applied Chemistry***,** 74, (10), 1811–1821.

[25] **Sadan, A.** (1979). *US Patent No.* 4140747. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[26] **Vohra, R. N. & Ghosh, P. K. & Mohandas, V. P. & Joshi, H. L. & Deraiya, H. H. & Dave, R. H. & Halder, K. & Yadav, R. B. & Daga, S. L. & Manmohandas, K. & Saraiya, U. P.** (2004). *US Patent No. 6776972*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[27] **Patel, K. P. & Vyas, R. P. & Seshadri, K.** (1969). Potassium Sulfate from Syngenite. *Salt Research & Industry* 6, (2).

[28] **Sehsadri, K.** (1970) Manufacture of Potassium Chloride and Byproducts From Sea Bitterns. *Salt Research & Industry*, 7, 39-44.

[29] **Cevidalli, G.** (1963). *US Patent No. 3082063*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[30] **Veronica, G.** (1961). *US Patent No. 3003849*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[31] **Marullo, G. & Perri, G. & Ubiello, G. & Cadorin, D.** (1961). *US Patent No. 3004826*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[32] **Bichara, M. & Wendling, E.; Bodu, M.** (1985). *US Patent No. 4533536*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[33] **Dave, R. H. & 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.

[34] **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. & Hamidani, A. U.** (2006). *US Patent No. 7014832*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[35] **2006 Minerals Yearbook, MagnesiumCompounds**. www.usgs.gov. Erişim tarihi 10.09.2011

[36] **İmalat Sanayi Atık Su Göstergeleri 2000, 2004, 2008, 2010.** www.tuik.gov.tr. Erişim tarihi: 15.12.2012

[37] **Gibson, A. & Maniocha M.** (2004) *White Paper: The Use Of Magnesium Hydroxide Slurry For Biological Treatment Of Municipal And Industrial Wastewater*.

[38] **Witkowski, J.T. & Smith, D. M.; Wajer D.M.** (1996). *US Patent No. 5487879.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[39] **Gilbert, F. C. & W. C. Gilpin**. (1951). *Production of Magnesium from Sea Water and Dolomite*. 348-53.

[40] **Nossardi, G.** (1960) *US Patent No. 2940831*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[41] **Bonney, O. V.** (1982). *US Patent# 4314985*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[42] **Petric, N. & Martinac, V. & Labor, M. & Juric, O.** (1999). Effect of 818A and 827N Flocculants on Seawater Magnesia Process. *Kovine Zlitine Tehnologije***,** 33, (6), 473.

[43] **Eis, F. G.** (1970). *US Patent No. 3523889*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[44] **Spoors, G. & Pearce, K. W.** (1985). *US Patent # 4497781*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[45] **Housh, L. M. & Alder, W. R.** (1980). *US Patent No. 4229423*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[46] **Rastrelli, J. E.** (1969). *US Patent No. 3425804*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[47] **Schambra, W. P.** (1945). The Dow Magnesium Process At Freeport, Texas, *Trans. A. I. Ch. E*., 41, 35-51.

[48] **Refrakter Killer Ve Şiferton Magnezit Disten, Andaluzit, Sillimanit Dolomit Olivin. Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu Cilt–2.** (1995). Devlet Planlama Teşkilatı. Ankara.

[49] **Magnezyum Oksit İthalat Rakamları**. (2005) Kişisel başvuru: Türkiye İstatistik Kurumu, Beşiktaş, İstanbul.

[50] **Url-1** <http://www.kumasref.com/urunler16.htm>, erişim tarihi 26.03.2007.

[51] **Lewis, W. J.** (1969) *US Patent No. 3484195*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[52] **Garrett, D. E.** (1970). *US Patent No. 3528767*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[53] **Lewis, W. J.** (1971). *US Patent No. 3615174*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[54] **Skoog D. A.; West D. M.; Holler F. J.** (1996). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (7th Edition). Thomson Learning, Inc, USA, 1996.

[55] **Sheen R.T. and Kahler H. L.** (1938). Effects of Ions on Mohr Method for Chloride Determination, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed*. 10(11); 628-629.

[56] **Kraemer E. O. and Stamm A. J.** (1924). Mohr's Method for the Determination of Silver and Halogens in other than Neutral Solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 46(12); 2707- 2709.

[57] **Zavalij, V. K.** (2005). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.* Springer: New York. P. 713

[58] **Laing, M.** (2001). An Introduction to the Scope, Potential and Applicaitons of X-Ray Analysis. *Crystallograifc Teaching* (ed. C.A. taylor. Vol. 2.). International Union of Crystallografy. 1-31.

[59] **Taylor, C. A.** (2001). *A Non-Mathematical Introduction to X-Ray Crsytallograpy. Crystallographic Teaching* (Vol. 1.). International Union of Crystallograpy. 1-10.

[60] **Hancer, M. & Miller, J. D**. (2000). The flotation chemistry of potassium double salts: Schoenite, kainite, and carnallite. *Minerals Engineering*. 13, (14-15), 1483-1493.

[61] **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

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	Mehmet Nuri Kütükçü
Doğum Yeri ve Tarihi:	Tokat, 28.02.1980
E-Posta:	mehmet_kutukcu@yahoo.com
Lisans:	Koç Üniversitesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans:	Georgia Teknoloji Enstitüsü Kimya Yüksek Lisans