



Orijinal Araştırma / Original Research

Acıgöl'den evaporasyon yöntemi ile çöken tuzların fiziko - kimyasal yapıları ve üretim olanaklarının incelenmesi

Investigation of the physico - chemical structures and production possibilities of the salt extracted by the evaporation method from Acıgöl

Mahmut Eser^{a,*}, Zehra Ebru Sayın^{b,**}^a Alkim Alkali Kimya AŞ Koralkim Tesisleri Afyonkarahisar, TÜRKİYE^b Afyon Kocatepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, TÜRKİYE

Geliş/Received: 30 March/Martı 2021 • Kabul/Accepted: 12 July/Temmuz 2021

Ö Z

Bu çalışmada; Acıgöl'den evaporasyon yöntemi ile çöken farklı tuzların fiziko-kimyasal yapıları incelenmiş ve sodyum klorür ile sodyum sülfatın göl suyundan elde edilmesinin ardından göle deşarj edilen tuz üstü çözeltinin ihtiva ettiği potasyum ve magnezyum içerikli tuzların üretilebilme olanakları araştırılmıştır. Çalışma sonunda; 37 Bé'den 38,7 Bé'ye getirilen çözeltide çöken tuz miktarı 119,59 g ve bu tuzdaki KCl oranı %16,80 ve MgSO₄ oranı ise %51,80 olarak hesap edilmiştir. Sonuç olarak 1m³ tuz üstü çözeltisinden 9,75 kg KCl ve 30,05 kg MgSO₄ elde edilebileceği tespit edilmiş, bu ürünlerin aynı zamanda katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesinin mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Acıgöl, Potasyum, Magnezyum, Lityum, Tuz, Evaporasyon

A B S T R A C T

In this study; The physico-chemical structures of different salts precipitated by the evaporation method from Acıgöl were investigated and the possibilities of producing potassium and magnesium containing salts contained in the oversalt solution discharged into the lake after sodium chloride and sodium sulfate were obtained from the lake water were investigated. As a result; the amount of salt precipitated in the solution brought from 37 Bé to 38.7 Bé and it was weighed as 119.59 g. Moreover, KCl and MgSO₄ ratios in the precipitated salt were determined as 16.80% and 51.80%, respectively. It was determined that 9.75 kg of KCl and 30.05 kg of MgSO₄ can be obtained from 1 m³ of above-salt solution, and it was concluded that it is possible to convert these products into products with high added value.

Keywords: Acıgöl, Potassium, Magnesium, Lithium, Salt, Evaporation

Giriş

Tuz katı olarak kaya tuzu yataklarından, çözelti halinde ise göllerden, denizlerden, tuzlu su kaynaklarından genellikle evaporasyon yöntemi ile elde edilmektedir (Ergin, 1988). Tuz sanayide NaCl şeklinde üretilmekte ve tuzla birlikte kristallenmiş tuz türevlerinden Na₂SO₄, K₂SO₄, KCl, MgCO₃, MgCl₂, Mg(OH)₂, MgSO₄ formunda da üretilebilmektedir (Kılıç vd., 2001).

Ekonomik değer taşıyan tuzlu su kaynaklarından tuz üretiminin planlanmasında, tuz kaynağı özelliklerinin nitelikli şekilde incelenerek iyon içeriğinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Tuz sistemleri kimyasal denge açısından kontrol edilebilir olarak tanımlansa da, salamura içerisindeki iyon çeşitliliği, miktarlar, termodinamik ve kinetik faktörlerin etkisi ve dış etkenler (hava sıcaklığı/soğukluğu, yağmur miktarı, hakim rüzgarlar, mevsimsel

*mahmut.eser@alkim.com • <http://orcid.org/0000-0003-0723-3061>** Sorumlu yazar / Corresponding author; zerkan@aku.edu.tr • <http://orcid.org/0000-0003-1949-3127>

etkiler, vb) sistemden tuzun kazanımını zorlaştırmaktadır (Kütükçü, 2013; Tanrıku, 2015).

Türkiye'deki en önemli sodyum sülfat üretimi yapılan tuzlu su kaynakları Acıgöl, Bolluk ve Tersakan gölleridir. Bu göllerden glauber tuzu ve tenardit gibi sodyum sülfat mineralleri üretilmektedir (Gündoğan vd., 1995). Türkiye'nin ekonomik öneme sahip göllerinden Acıgöl'de genel olarak Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} katyonları ve SO_4^{-2} , Cl^- anyonları bulunmaktadır. Gölde faaliyet gösteren firmalar tarafından gölalani içinde yapay olarak oluşturulan havuzlarda, doğal ve teknolojik yöntemlerle (evaporasyon) sodyum sülfat ve sodyum klorür üretimi yapılmaktadır. Acıgöl'ün yüksek oranda sodyum klorür ve sodyum sülfat tuzları içermesinin yanı sıra magnezyum ve potasyum içerikli tuzlar ile eser miktarda lityum ihtiva ettiği yapılan analizlerde dikkat çekmiştir.

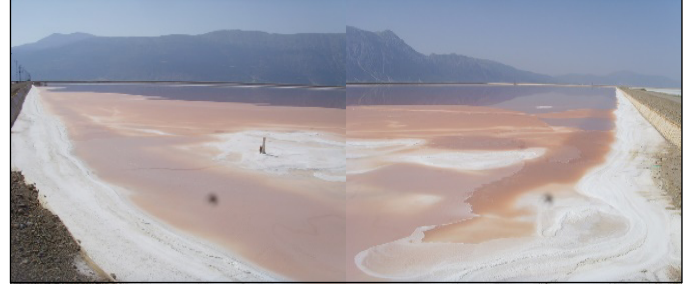
Potasyum ve magnezyum bileşikleri birçok endüstri alanında tüketilmektedir. Potasyum tuzlarından, potasyum klorür ve potasyum sülfat özellikle gübre sektöründe yoğun şekilde kullanılmaktadır. Türkiye bu ihtiyacı ithal yolu ile çözmektedir. Potasyum ve magnezyum bileşiklerinin tuzlu çözeltilerden elde edilmesi ve safsızlaştırılması konusunda dünyada birçok araştırma yapılmasına rağmen her gölün iyon içeriğindeki farklılık ve çevresel faktörlerdeki değişim nedeniyle kristallendirme aşamasında farklılıklar olabilmektedir. Türkiye'de tuzlu göl sularında potasyum ve magnezyum bileşiklerinin bulunduğu dair çeşitli araştırmalar yapılmasına rağmen halihazırda üreten bir tesis bulunmamaktadır (Kütükçü, 2013; Kılıç vd., 2001).

Alkim Alkali Kimya AŞ'ye bağlı Koralkim Tesisleri, Afyonkarahisar ili Dazkırı İlçesi sınırlarında bulunan Acıgöl kıyısında kurulmuş bir maden-kimya tesisidir. Türkiye'nin en büyük, dünyanın ise 6. büyük sodyum sülfat üreticisidir. Tesiste, endüstriyel hammadde olan % 99,9 saflıkta rafine sodyum sülfat ve rafine sofratuz üretimi yapılmaktadır (Eser, 2019).

Tuzlar, salamuraaldaki miktarlarının az olması nedeniyle doğal şartlarda üretilmektedir. Doğal şartlardan en efektif şekilde yararlanabilmek için ise ortam şartlarının değişimine hakim olmak gerekmektedir. Bu şartlar ışığında, tuz oluşturmak üzere iyon konsantrasyonu artırılan çözelti, sırasıyla en kolay iyonik bileşik oluşturmaya başlayarak çökmekte ve tuz haline gelmektedir. Üretim aşamalarında Acıgöl suyu, Nisan-Mayıs aylarında havanın ısınması ve buharlaşmanın başlamasıyla birlikte, pompalar yardımıyla ön buharlaştırma havuzlarına alınmaktadır. Amaç, göl suyunun buharlaşma alanlarına sığ bir şekilde yayılması, böylece konsantrasyon artışını hızlandırmaktır. Yaz aylarında havuzlarda doğal evaporasyona (buharlaşma) tabi tutulan Acıgöl suyunun bomesi (tuz oranı) yükseltilir. Yaz sonunda havuzlarda bomesi yükseltilmiş çözeltiler, üretim havuzlarına alınarak soğuk hava koşullarının gelmesi beklenmektedir. Yılın en soğuk döneminde havanın soğumasıyla birlikte havuzlardaki çözeltiler (-1) - (+2) °C aralığına kadar soğur ve çözeltideki sodyum sülfat, bünyesine 10 molekül su alarak kristallenir ve su tabanına mirabililit olarak ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) çöker. Ardından yaklaşık 19 - 20 bome (Bé) de kalan tuzlu çözelti, NaCl üretim havuzlarına alınarak 30 - 31 Bé'ye gelene kadar üretim yapılmaktadır. Ardından kalan tuz üstü solüsyon göle deşarj edilmektedir. Şekil 1'de Acıgöl'ün uydu görüntüsünde sodyum sülfat ve sodyum klorür üretim havuzları görülmektedir. Şekil 2'de ise tesise ait havuzlarda çöken tuzun görüntüsü verilmektedir (Eser, 2019).



Şekil 1. Acıgöl'ün sodyum sülfat ve sodyum klorür üretim havuzları (Google Haritalar, 2021)



Şekil 2. Çökmüş sodyum klorür üretim havuzları

Çalışmada, 25 - 39 Bé aralığında kademeli olarak buharlaştırılan Acıgöl suyunun ihtiva ettiği tuz iyonlarının varlığı, içeriği, kristallenerek çökme şartları ve miktarları incelenmiştir. Elde edilen bulgular ile sodyum klorür ve sodyum sülfatın göl suyundan elde edilmesinin ardından hali hazırda göle deşarj edilen tuz üstü çözelti içerik bakımından değerlendirilerek, Acıgöl'ün ihtiva ettiği potasyum ve magnezyum içerikli tuzlarının üretilebilme olanakları araştırılmıştır.

1. Materyal ve metod

Çalışmada kullanılan numune, Acıgöl havzasında sodyum sülfat ve sodyum klorür üretimi yapmakta olan Alkim Alkali Kimya AŞ'ye ait tesis incelenerek, tuz üretim havuzlarından alınmıştır. İklim şartlarına göre su içeriği farklılık gösterdiğinden, göl suyu önce 24 Bé'ye kadar buharlaştırılır ardından 24 Bé çözeltinin sıfır dereceye kadar soğutulması ile çözeltinin sodyum sülfat içeriği kristallendirilerek çöktürülür. Çöktürmenin tamamlanmasıyla birlikte kalan tuzlu çözelti 30 - 31 Bé'ye kadar buharlaştırılmak suretiyle içeriğindeki tuz konsantrasyonu artırılır. Şekil 3'de numunenin alındığı kısım, Şekil 4'de ise laboratuvar çalışmasından görüntü verilmektedir.



Şekil 3. Numunenin temin yeri

Çalışmalarda kullanılmak üzere yaklaşık 100 lt numune alınmıştır. Doğal buharlaştırmaya uygun olarak deneyler laboratuvar ortamında, 1 x 1 x 0,5 m ölçülerindeki paslanmaz krom tavalarda, çözelti yüzeyi 250 watt'lık düşey yönde mesafesi ayarlanabilir mekanizmalı infrared lambalar ile ısıtılmıştır. Çözelti sıcaklığı periyodik olarak ölçülerek, NaCl üretim havuzlarında mevcut olan ortam şartları sağlanmaya çalışılmıştır.

Çalışma esnasında tuzlu su buharlaştırıldıkça tava yüzeyinde tuz kristalleri oluştuğundan çözeltinin üst kısmı belirli aralıklarla karıştırılarak tuz tabakasının tava tabanına çökmesi sağlanmıştır. Aynı zamanda çözeltinin bome değeri bomemetre ile ölçülerek takip edilmiştir. Tuzlu çözeltinin; sıcaklık, nem ve rüzgar etkisinde evoparasyonu ile 25 - 39 Bé aralığında kademeli olarak buharlaştırılması sağlanmıştır. Her bome değişiminde tuz üstü çözeltiden, çöken tuzdan numuneler alınarak anyon - katyon analizi yaptırıl-

miş ve oluşan tuzlar incelenmiştir. Numunelerin kimyasal analizleri Acme Analiz Laboratuvarında, çöken tuz için düşük tenörlü cevherlerde kullanılan çoklu asit yöntemi ile ICP-ES/MS cihaz kombinasyonunda, tuz üstü çözelti analizleri ise ICP-MS cihazında yapılmıştır. Alkim Analiz Laboratuvarlarında yapılan kontrol analizleri, atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) ve titrasyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

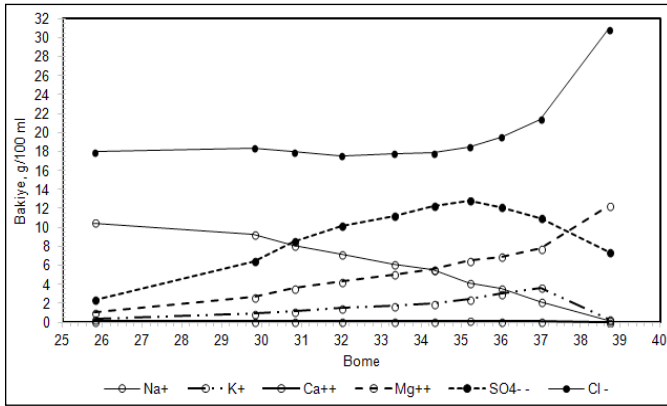


Şekil 4. Laboratuvar ortamında buharlaştırma tavalarının görüntüsü

2. Bulgular

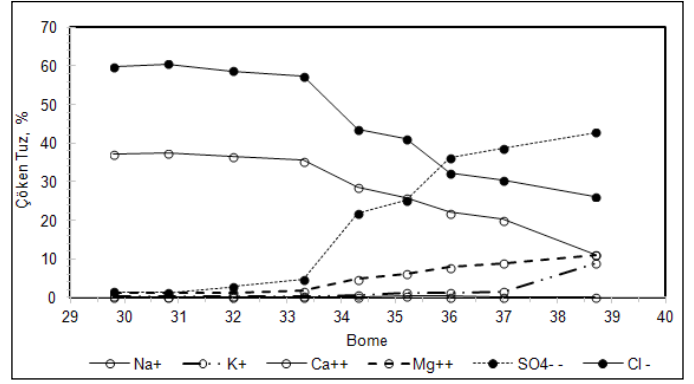
Kademeli buharlaştırma ile çöken tuzların tayini çalışmasında; Şekil 5'de 25,8 Bé değerinde ki başlangıç çözeltisinin süreç içerisinde kademeli buharlaştırılması ile değişen konsantrasyon içeriğinin, Şekil 6'da belirli bome aralıklarında çöken tuzların anyon ve katyon analizleri ve Şekil 7'de ise çöken tuzların bileşik yüzdeleri verilmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde bome değerinin artışı ile birlikte tuz üstü çözeltide Na^+ iyonunun azaldığı, K^+ , Mg^{+2} iyonlarının 37 Bé'ye kadar arttığı sonrasında K^+ 'un azaldığı, Mg^{+2} 'un ise hızlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. SO_4^{-2} iyonlarının ise 35 Bé'ye kadar arttığı sonra azaldığı, Ca^{+2} iyonunun değişmediği, Cl^- iyonunun da 35 Bé'den itibaren arttığı tespit edilmiştir (Şekil 5).

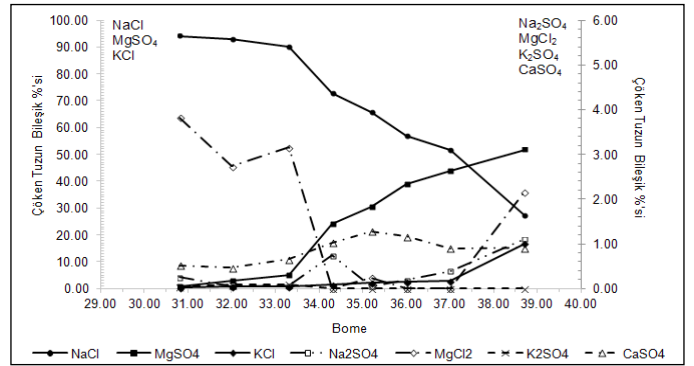


Şekil 5. 25,8 - 38,7 Bé doygun tuzlu çözeltilerin analizi

Çöken tuz içeriği incelendiğinde ise, 35,9 Bé' değerine ulaşıldığında tuz çökme (NaCl) durumunun nispeten azaldığı buna karşın Mg^{+2} ve SO_4^{-2} iyonlarının arttığı görülmüştür. Bu durum MgSO_4 formunda bir tuzun oluştuğuna işaret etmektedir. Bome artışına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak tuzlu çözeltilerdeki K^+ , Mg^{+2} , SO_4^{-2} iyon konsantrasyonlarının artarak doygunluğa eriştiği ve kristallenerek çökme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda çözeltideki Cl^- iyonunun belirgin şekilde yükselmeye başladığı noktada NaCl 'ün oransal olarak çökmesinin azaldığı nokta olarak kabul edilmektedir (Şekil 7).



Şekil 6. 25,8 - 38,7 Bé aralığında çöken tuz analizi (kuru baz) %



Şekil 7. 25,8 - 38,7 Bé aralığında çöken tuzun bileşik yüzdeleri (%)

Çöken tuzun miktarı ise bome artışı ile artmaktadır ve 37 - 38,7 Bé aralığında MgSO_4 'ün %51,78, KCl ise %16,80 oranında bileşik oluşturarak çöktüğü tespit edilmiştir (Şekil 7).

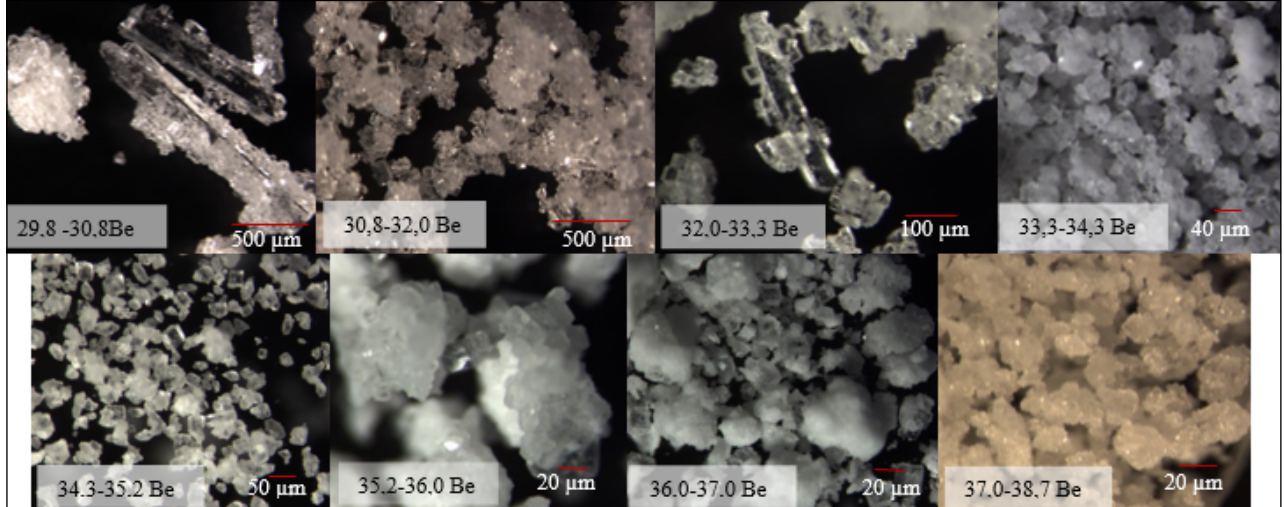
Çözeltilerde iyon içeriğine bağlı olarak, potasyum tuzlarının, MgSO_4 ve NaCl ile birlikte çöktüğü Sadan (1979) tarafından belirtilmiştir. Acıgöl için de benzer durum oluşmuş ve gölün iyon içeriğine bağlı olarak, 33 Bé'den itibaren çözeltinin sülfat konsantrasyonu artmaya başladığından Kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) çift tuzu ve NaCl birlikte çökmüştür. 37 Bé'den itibaren K^+ iyonunun azalmasıyla MgCl_2 çökmeye başlamıştır.

Göl suyunun buharlaştırılması ile çözelti içindeki tuzların konsantrasyonu artmış ve en kolay iyonik bileşik oluşturan tuzlar, buharlaşma miktarı ve ortam koşullarına da bağlı olarak çökmeye başlamıştır. Şekil 8'den de görüleceği üzere bome değeri arttıkça tuzların rengi beyazdan sarıya doğru geçiş yaparak değişmektedir. Özellikle 35,2 Bé değerinden itibaren bu durum daha net seçilmektedir. Çöken tuzların fiziksel olarak incelenmesinde nem içeriğinin gittikçe arttığı tespit edilmiştir. Çöken tuzların morfolojisi ve dokusal özellikleri Nikon SMZ-800 marka stereo mikroskop (Şekil 9) ve LEO 1430 VP model Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) da incelenmiştir (Şekil 10). Mikroskop görüntülerinde de 34,3 Bé'den itibaren çökmüş olan kristallerin yüzeyini, daha ince kristale sahip başka bir tuzun, ince bir film tabakası halinde kapladığı ve kristal tanelerini bir arada tuttuğu görülmüştür. Bu durum 38,7 Bé'ye kadar artarak devam etmektedir. Yarı kantitatif enerji saçınım analizi (EDS) ile element analizi de yapılmıştır (Şekil 11). SEM ve EDS analizleri de yeni bir tuzun kristallenerek NaCl ve NaSO_4 yüzeyine çöktüğünü göstermektedir.

35,2 ve 37,0 Bé'de çöken tuzların analizlerinde CaSO_4 'ün çöktüğü tespit edilmiştir. CaSO_4 kristal yüzeyler üzerinde sert bir yapı oluşturduğundan dolayı sistem içerisinde istenmeyen bir safsızlıktır (Helvacı, 2002).



Şekil 8. 29,8 – 38,7 Bé aralığında çöken tuz kristallerinin filtre kağıdı üzerindeki görüntüleri (filtre kağıdı dokusu referanstır)



Şekil 9. 29,8 – 38,7 Bé aralığında çöken tuz kristallerinin Nikon SMZ-800 stereo mikroskop görüntüleri

35,2 Bé'den itibaren $MgSO_4$ ve $MgCl$ 'de çökmeye başlamıştır. $MgSO_4$ ve $MgCl$ olarak çöken bu kristaller, tuzun kuru ve akışkan olmasını engellediğinden renk geçişlerinin bu kristallerdeki su oranından dolayı olduğu tespit edilmiştir (Helvacı, 2002).

Şekil 10'da ki SEM görüntülerinden de incelenebileceği üzere kristallerin çoğunluğu kübik yapıda ve yaklaşık 30-60 μm tane boyutu aralığındadır, bazı kristaller ise dikdörtgen prizma şeklinde görülmektedir. Bu kristaller NaCl kristalleridir. Laboratuvarında yapılan analizler ile 30,8 – 32,0 Bé aralığında çöken kristallerin % 92,99'unun NaCl olduğu tespit edilmiştir.

32,0 – 33,3 Bé aralığında oluşan kristaller SEM'de incelendiğinde; kübik yapıdaki NaCl kristallerinin yüzeylerinin farklı bir tuz ile kaplanmaya başladığı tespit edilmiştir. Tuzdaki form değişikliği yeni bir tuzun çökmeye başladığını göstermektedir. EDS analizinde de kristallerin Na ve Cl elementlerinden oluştuğu, Mg elementinin de çökmeye devam ettiği tespit edilmiştir. Çöken yeni tuz $MgSO_4$ 'a işaret etmektedir. Anyon - katyon analizleri de bu durumu teyit etmektedir.

33,3 - 34,3 Bé aralığında oluşan kristaller SEM'de incelendiğinde; kübik yapıdaki NaCl kristallerinin yüzeylerinin $MgSO_4$ ile kaplanmaya devam ettiği, EDS analizinde de kristallerin Na ve Cl

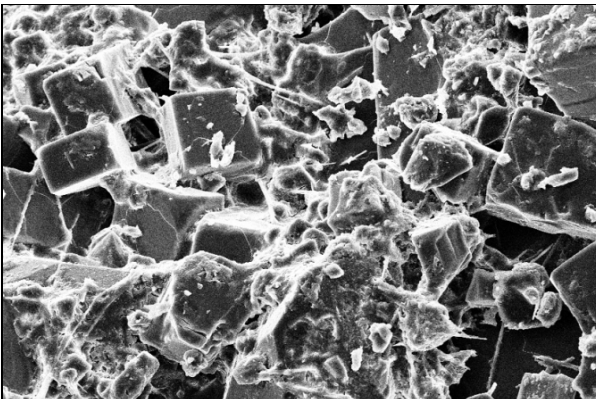
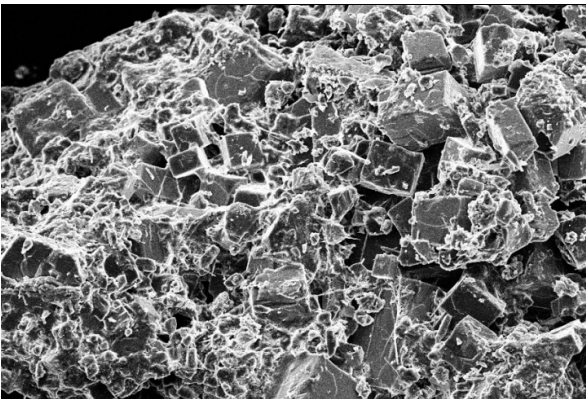
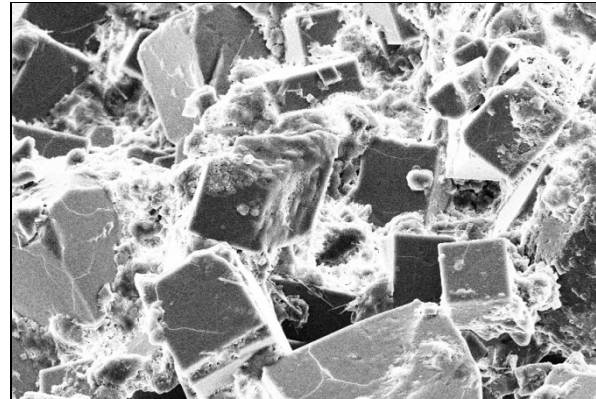
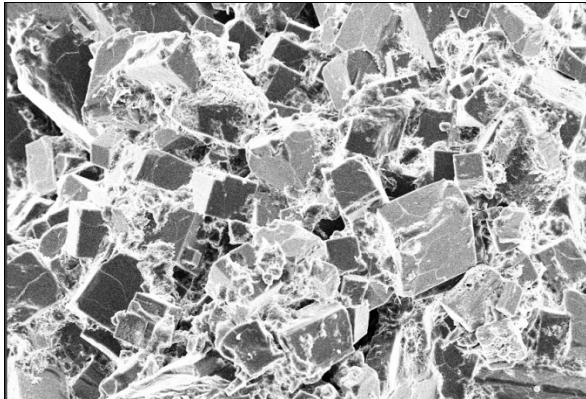
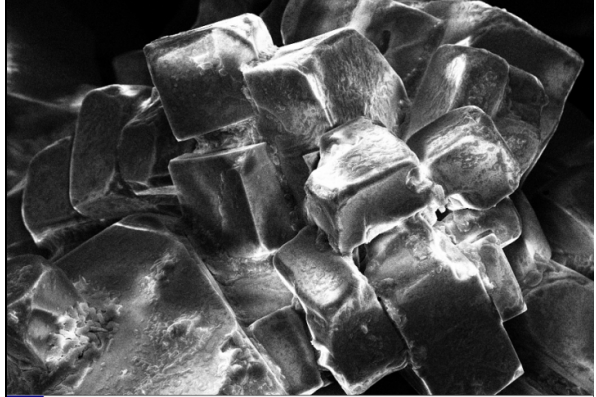
elementlerinden oluştuğu, ancak miktarının azaldığı aynı zamanda Mg^{+2} iyonunun da çökmeye devam ettiği tespit edilmiştir. Bu durum ile birlikte yeni bir tuzun yani K⁺ iyonunun da çökmeye başladığı görülmüştür.

34,3 – 35,2 Bé aralığında oluşan kristaller SEM'de incelendiğinde ise NaCl'ün nispeten azaldığı, kristallerinin yüzeylerinin $MgSO_4$ ile kaplanmaya devam ettiği, EDS analizinde benzer verilerle birlikte KCl'ünde artarak çökmeye devam ettiği tespit edilmiştir.

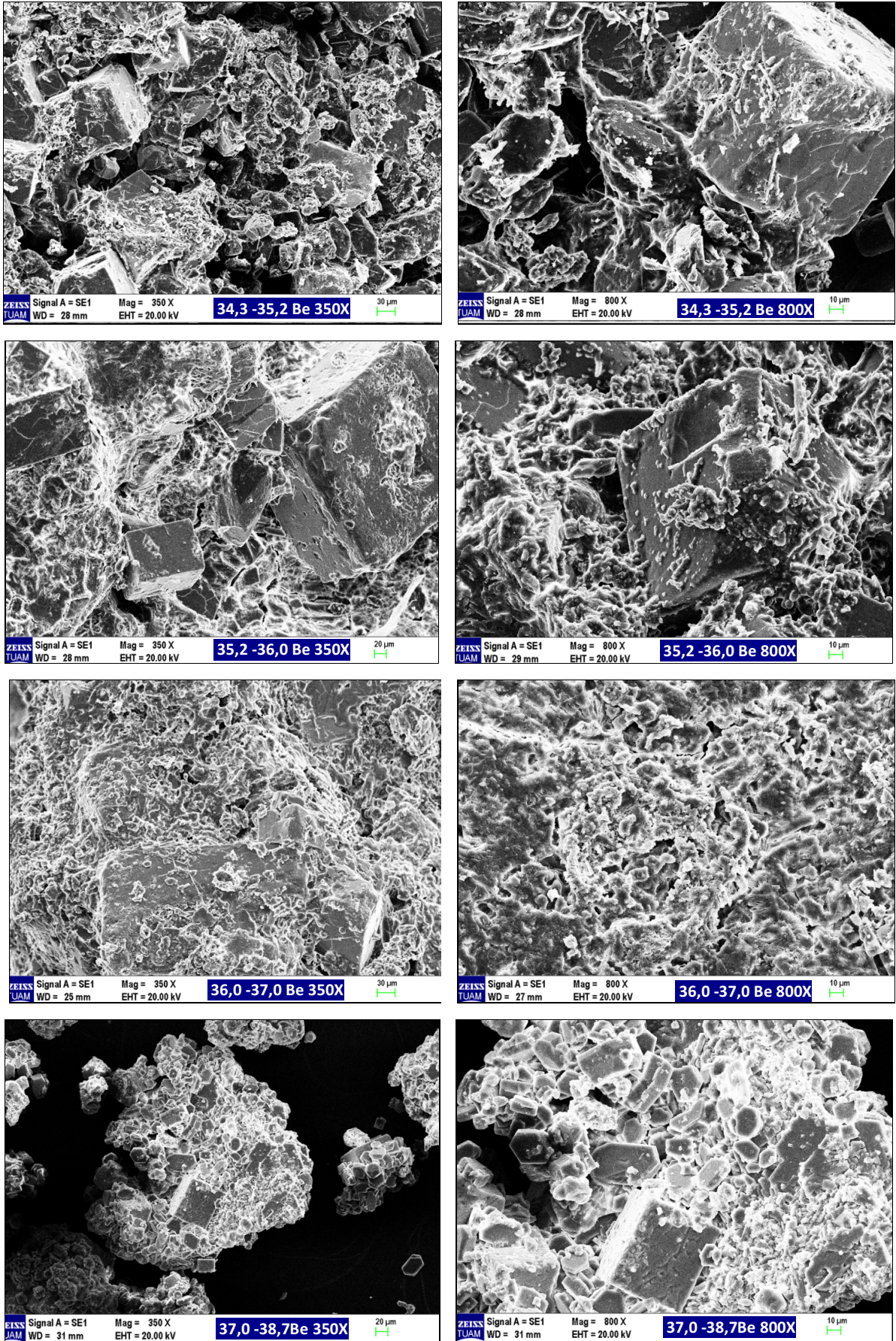
35,2 – 37,0 Bé aralığında oluşan kristaller SEM'de incelendiğinde; NaCl kristallerinin azalmaya devam ettiği bu azalışın yerini $MgSO_4$ ve KCl'e bıraktığı tespit edilmiştir.

37,0 – 38,7 Bé aralığında oluşan kristaller SEM'de incelendiğinde; 36,0 – 37,0 Bé aralığında oluşmaya başlayan karnalit ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) özellikle bu aralıkta çok daha belirgindir ve kendine has hegzagonal kristal yapısı ile görülmektedir.

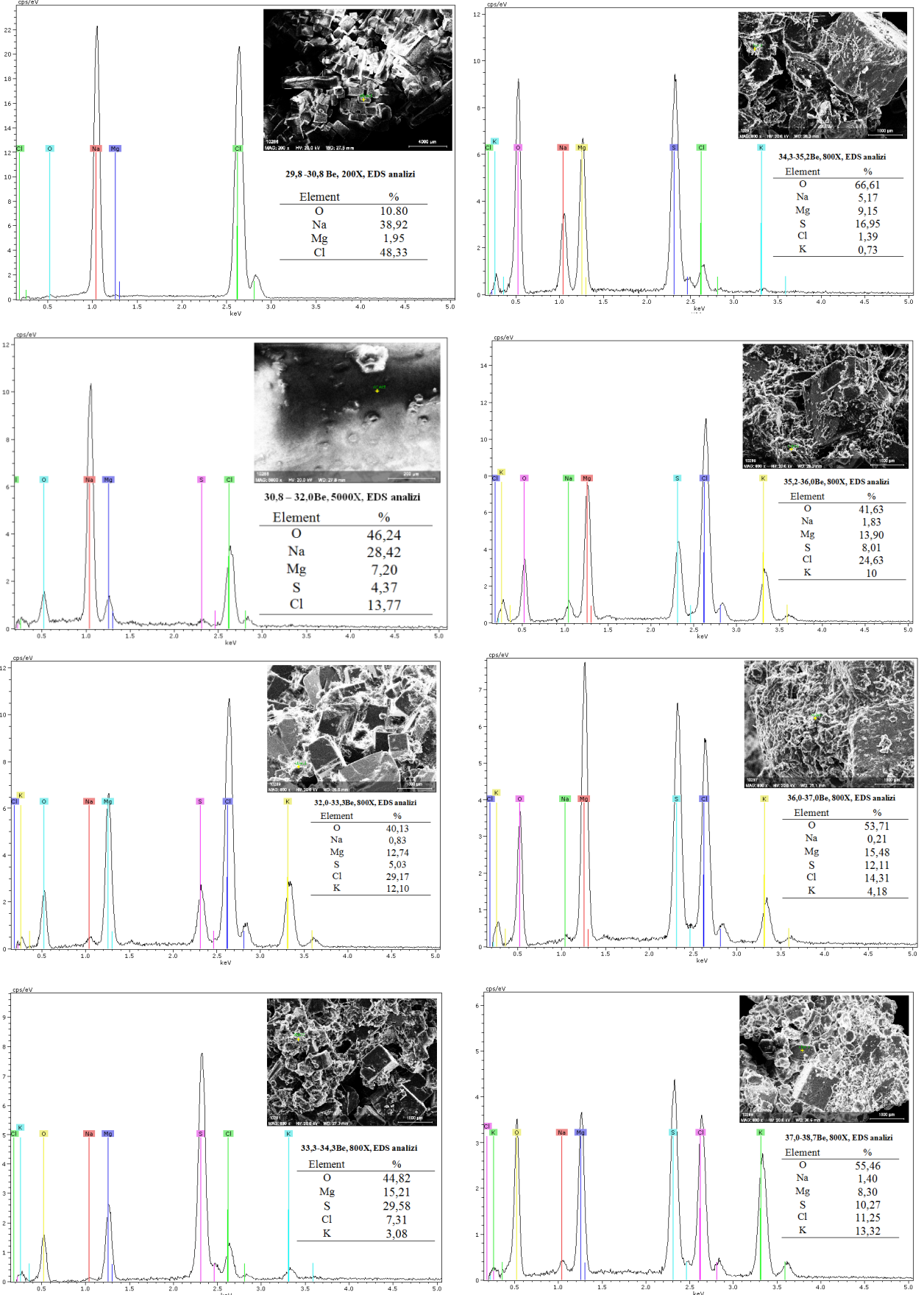
Ürünlerin anyon - katyon analizleri ve SEM görüntüleri ile bulgular doğrultusunda mineralojik bileşimin dolayısıyla mevcut tuz bileşiklerinin tespiti ve teyidi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM), Shimadzu marka XRD-6000 model cihazda yaptırılmıştır (Şekil 12).



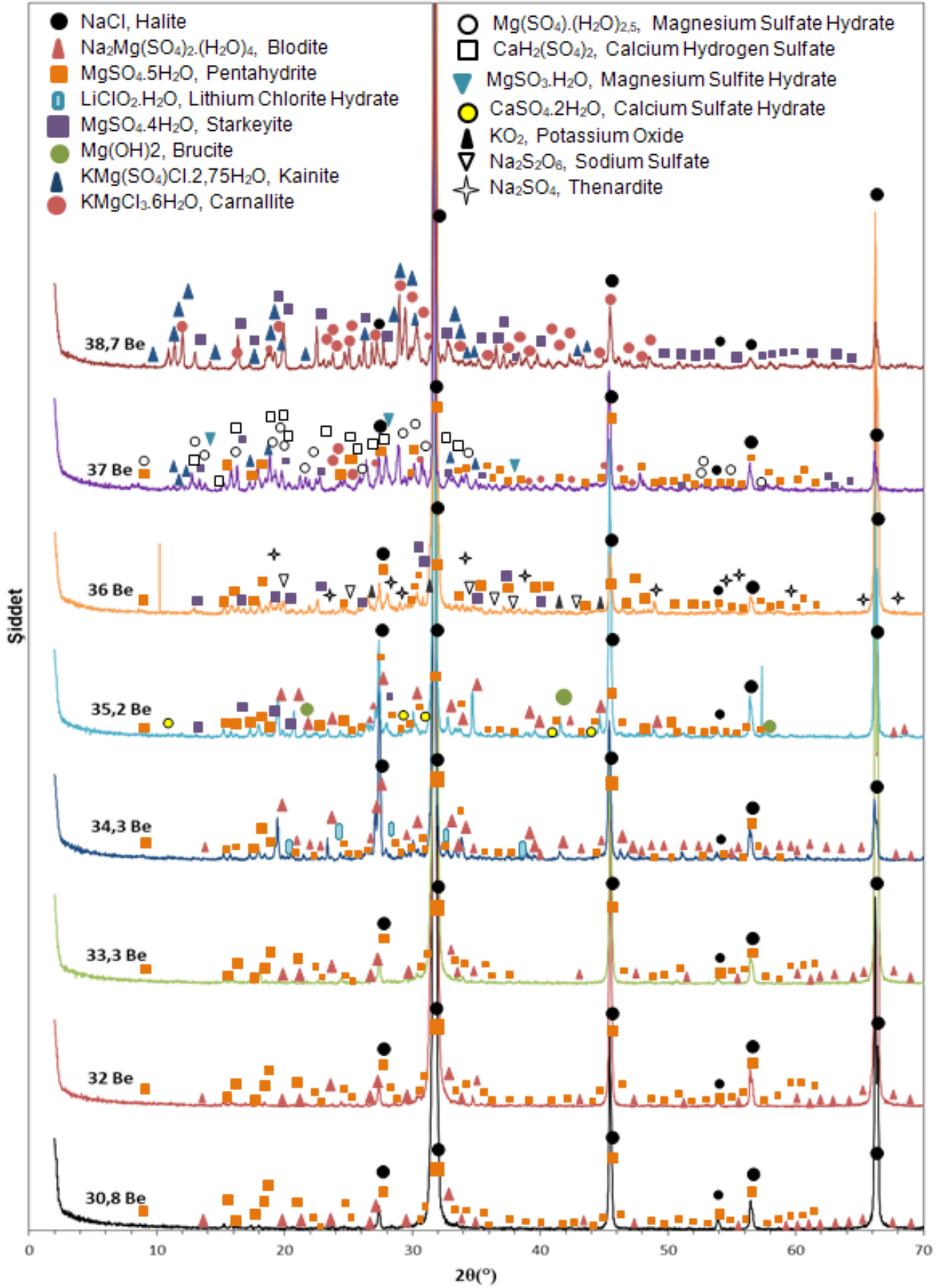
Şekil 10. 29,8 - 38,7 Bé aralığında çöken tuz kristallerinin SEM görüntüleri



Şekil 10. 29,8 - 38,7 Bé aralığında çöken tuz kristallerinin SEM görüntüleri



Şekil 11. 29,8 - 38,7 Bé aralığında çöken tuz kristallerinin EDS analizi



Şekil 12. 29,8 – 38,7 Bé aralığında çöken tuz numunesinin XRD sonuçları

XRD sonuçlarına göre;

29,8 – 34,3 Bé aralığında çöken tuz numunesinin halit (NaCl), blödit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve magnezyum sülfat pentahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içerdiği tespit edilmiştir. Bu veriler kimyasal analiz sonuçları ve SEM görüntüleri ile de benzerlik göstermektedir. 34,3 Bé değerinden itibaren halit (NaCl)'e ait piklerin şiddetinin düşmeye başladığı bununla birlikte magnezyum bileşiklerinin arttığı tespit edilmiştir. Eser miktarda lityum içerdiği bilinen Acıgöl'de bu bome değerinde $\text{LiClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülü ile lityum bileşiği de tespit edilmiştir.

35,2 Bé değerinden itibaren çöken tuzların içeriğinde magnezyum bileşikleri ile birlikte potasyum oksit (KO_2)'inde bulunduğu, 36,0 Bé'den itibaren ise çöken tuz numunesi MgSO_4 ile birlikte kinit ($\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$) tuzunuda içerdiği tespit edilmiştir. 38,7 Bé değerine ulaşıldığında çöken tuz numunesinin kinit ($\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$), starkeyit (leonardit)-($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), az miktarda da olsa halit (NaCl) ve karnalit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) içerdiği tespit edilmiştir.

3. Tartışma ve Sonuçlar

Araştırma ile, çözünmüş halde Acıgöl bünyesinde bulunan Na^+ , Mg^{+2} , K^+ , Ca^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} 'in iyon miktarları göz önünde bulundurulularak, sistemden çözgen eksiltmek suretiyle, tuzların çözünürlük farklarından ve konsantrasyon ilişkisinden yararlanılarak kristallendirme yöntemiyle alkali tuzların kazanılması araştırılmıştır.

Ergin 1988 çalışmasında, tuzlu suyun havuzlara alınarak buharlaştırılması sonucu çöken tuzun, ortamın bome derecesine göre farklı safsızlıklarda olduğundan bahsederek, 25-27 Bé derecelerinde çöken tuzun % 98 saflıkta ürün olduğunu ifade etmiştir. Araştırmada da 25,8 Bé'ye kadar buharlaştırılan çözelti kontrollü bir sistemde çalışmak amacıyla sodyum klorür çöktürme doygunluğuna getirilmiştir. 25,8 Bé'den itibaren yaklaşık 29,8 Bé'ye kadar çözeltideki sodyum klorürün (halit, NaCl) % 65'i yaklaşık % 97-98 saflıkta çökelmiştir.

Tuz üretiminden sonra kalan çözgenin buharlaştırılarak çözücü miktarının azaltılması esnasında, 29,8 Bé ile 33 Bé arasında NaCl'nin yoğun olarak çökmeye devam ettiği ve 32 - 33 Bé'den sonra MgSO_4 tuzunun çökme miktarında önemli artış olduğu görülmüştür. Yoğun MgSO_4 tuzu çökelişi 38,7 Bé'ye kadar devam etmektedir. Çözeltide bulunan potasyum konsantrasyonu doygunluk seviyesine ulaştığından, hali hazırda çökmeye devam eden MgSO_4 , kinit tuzu ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) olarak çökmeye başlamıştır. Bu çökme süreci, çözeltideki potasyum miktarına bağlı olarak takribi 38,5 – 39,0 Bé aralığında büyük ölçüde tamamlanmıştır.

Buharlaştırmaya devam edildiğinde magnezyumun MgSO_4 tuzu olarak kristallenme eğilimi ve baskınlığı çözeltideki potasyumun K_2SO_4 tuzu olarak kristallenmesini engellemektedir. Ortamdaki sülfat azlığı ve klor zenginliği nedeniyle KCl tuzu olarak kristallenerek çökmekte olan MgSO_4 ile birleşip kinit mineralini oluşturduğu düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında 36,0 – 37,0 Bé aralığında çöken tuz incelendiğinde; KCl, NaCl ve MgCl_2 sisteminde ilk önce çözünürlüğü çözeltinin kaynama noktasına göre en düşük olan NaCl çözelti içinde konsantrasyonu artarak çökmüştür, ardından çözünürlüğü MgCl_2 'e göre çok daha düşük olan $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (karnalit) çift tuzu çökmüştür. $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çift tuzu sonrasında yine sıcaklığa bağlı seçimli çöktürme ile KCl ve MgCl_2 'e ayrıştırılabilmektedir. Çöken tuzlar kademeli olarak en kolay ayrılabilir tuzdan başlanarak ayrıştırılabilmektedir ve sistem basitleştirilerek kontrol edilebilmektedir (Ghosh vd., 2006).

Sadan (1979) yapmış olduğu çalışmasında, potasyum tuzlarının salamura sistemlerinde iyon içeriğine bağlı olarak üç farklı yapıda çökebildiğinden bahsederek, çalışılan sistemde sülfat iyo-

nunun az olması nedeniyle tuzun karnalit formunda çöktüğünü ifade etmiştir. Tuz çözeltilerinden potasyum tuzlarının ekonomik olarak elde edilebilmesi, tuz karışımının yüksek oranda potasyum iyonu içermesine bağlı olduğundan, NaCl tuzunun mümkün olduğu kadar çok çöktüğü yoğunluk aralığını tespit etmek gerekmektedir. Grafiklerden 37 Bé değerine gelindiğinde NaCl kristalizasyonu ile çöken tuz azalırken KCl ve MgSO_4 'ın arttığı tespit edilmiştir. Bu tespit ile NaCl kristalizasyonunun azaldığı bölgede çözelti, çökmüş tuzlardan ayrılarak potasyum tuzu çöktürme işlemine boş bir buharlaştırma havuzunda devam edilmesi proste önemli bir basamak olacaktır.

NaCl ve $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4$ çökerek Cl^- iyonu konsantrasyonunu belirli oranda düşürmektedir ancak MgCl_2 çözünürlüğü en yüksek ve baskın bir tuzdur (54,3 g/100 ml (20 °C)) ve yoğunluk artışı ile beraber tuzlu çözeltideki oranı sürekli artmaktadır. Bu durum elde edilen sonuçlar çerçevesinde incelendiğinde öncelikle çift tuzun çöktüğünü, ardından K^+ iyonunun tükenmesiyle MgCl_2 tuzunun çökmeye başladığını göstermektedir.

Çalışmadan elde edilen diğer veriler incelendiğinde 37 Bé den 38,7 Bé'ye getirilen çözeltide çöken tuz miktarı 119,59 g'dır. Bu tuzdaki KCl oranı %16,80 ve MgSO_4 'ın oranı ise %51,80'dir.

30,8 Bé başlangıç çözeltisine göre KCl'nin karışık tuzdan %100 verimle kazanıldığı varsayılırsa bu tuz üstü çözeltiden 20,10 g KCl elde edilebilir. Bir başka deyişle; 1m^3 tuz üstü çözeltiden 9,75 kg KCl ve 30,05 kg MgSO_4 elde edilebilir.

Ancak çalışmanın neticesinde yukarıda verilen bileşiklerden MgSO_4 , NaCl ve KCl'nin ayrıştırılmadığı, bu içeriğe sahip çözeltiden ayrıştırılabilen ve ekonomiye kazandırılabilir olan tuzların epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve kinit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) olduğu ortaya konmuştur. Göl suyunun çözelti halinde olması nedeniyle potasyum bileşiklerinin çözeltiden evaporasyon (buharlaştırma ve kristalizasyon) metodu ile kazanımının uygun olacağı görüşüne varılmıştır.

Göl suyu analizlerinde lityum içeriği de incelenmiştir. Acme analiz laboratuvarlarında yaptırılan analizlerde, göl suyunda 2,47 ppm Li^+ , ham tuz (NaCl) çöktürüldükten sonra üretim havuzundan göle deşarj edilen yaklaşık 31 bomelik tuz üstü çözeltide 31,02 ppm Li^+ , 35,5 bome tuz üstü çözeltide ise 53,49 ppm'lik ppm Li^+ analiz edilmiştir. 31 - 35,3 Bé arası çöken karışık tuz numunesinin kimyasal analizinde ise 9,5 ppm Li^+ bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum 33,3 - 34,3 Bé aralığında çöken tuz kristallerinin XRD analizi ile de teyit edilmiştir. Hesaplamalar ile 31 bomelik çözelti içindeki Li^+ miktarı $0,03102 \text{ kg/m}^3$ 'dür. Lityum elementini ancak LiCO_3 olarak çöktürmek mümkündür; dolayısı ile bir metreküpte $0,03102 \text{ kg}$ bulunan lityum kireç ile çöktürüldüğünde $0,299 \text{ kg/m}^3$ LiCO_3 elde edilebilmektedir. Göl suyunun lityum içeriğinin düşük olmasına karşın salamuradan lityum kazanımının mümkün olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda salamuradan lityum kazanımı, cevherden kazanımından daha kolay ve ekonomiktir. Lityumun gelecek vadede bir mineral olması nedeniyle yeni teknolojiler ve maliyetlerin tolere edilebilir bir duruma gelmesi halinde üretimi mümkün olabilecektir. Üretime alınabilmesi için en önemli parametre Mg/Li oranı olup, bu oranın en çok 6/1 olması istenmektedir (Yıldız, 2016; Büyükburç, 2003). Bu oranın ülkemiz göllerinde çok yüksek olması nedeniyle ekonomik olarak lityum kazanımı mümkün değildir olarak düşünülse de; ABD Great Salt Lake'de Li^+ tenörü 60 ppm olmasına rağmen, büyük rezervlere sahip olunması nedeniyle üretim yapılmaktadır (Büyükburç, 2003; Ulusoy, 2016).

Çalışmada X-ışını kırınımı analizleri yapılarak elde edilen tuzlar tanımlanmaya çalışılmıştır ancak tuz içerisinde yer alan kristal suyunun belirlenmesi sorun olmuştur. Sıcaklığa bağlı olarak tuzların kristal yapılarında yer alan su miktarları değişikliğe uğramaktadır. Tek tip tuz sistemleri incelendiğinde yoğunluğa bağlı olarak hangi tuzun oluşacağı tespit edilebilmektedir. Ancak bazı tuzların sıcaklığa bağlı olarak kristal suyu miktarlarında değişiklik

olabilmektedir (Thomsen vd., 1998). Bu durum, her ne kadar tuz çöktürme aşamasında iklim koşulları dikkate alınarak yapılırsa da susuzlandırma aşamasında daha kontrollü olunması gerekliliğine dikkat çekmiştir. Endüstriyel ölçekte çöktürme ile üretilen tuz karışımları, üstlerinde yer alan salamuralardan drenaj edilerek ayrılmaktadır. Bu esnada tuz karışımlarının içerisinde miktarı net olarak belirlenemeyen safsızlıkların ve farklı iyon içeriğinin bulunması muhtemel bir durumdur.

Tuz karışımının kurutulması da, tuzların kristal yapılarının değişmesi anlamına gelmektedir, öyle ki tuz karışımı üzerinde kalan çözeltinin drenajdan sonra da olsa kuruması ile tuz karışımının kompozisyonunun değişmesine sebep olabilmektedir. Bu nedenle üretim aşaması sonrası susuzlandırma ve belirli ölçüde üst yıkamanın önem arz ettiği dikkat çekmiştir. Kütükçü (2013) yapmış olduğu çalışmada bu konudan bahsederek, kristal suyu değişiminin, farklı kristal yapılar içerisinde farklı fiziksel özellikler sergilediğinden, prosesin dizaynı açısından problemlere sebep olduğunu belirterek çökellerin doğal ortamdaki formlarının incelenmesi açısından tuz analizlerinin mümkün olduğu kadar aynı koşullarda yapılmasına özen gösterilmesi gerektiğini vurgulamıştır.

Göllerden mevcut üretimler ile elde edilen NaCl ve $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tek tip olarak üretilebilmektedir. Stok alanlarında toplanan bu tuzlar daha sonra fabrikalara beslenmektedir. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tuzunun bekleme süreci ve stok yüksekliğine bağlı olarak kristal su kaybı olmaktadır, kayıp miktarı ise stok alanından alınma noktasına ve katmanına göre farklılıklar göstermektedir. Adı geçen tuzlar, tek tip olduklarından oluşan farklılıklar büyük üretim sorunlarına neden olmamaktadır. NaCl ve $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ üretiminden sonra kalan salamuradan ise tek tip tuz çökmesi hali hazırda mümkün olmamaktadır. Bu tip kompleks salamura sistemlerinden elde edilen tuzların tane boyutu kristal yapıları ve salamurada bulunma miktarlarına göre değişiklik olabilmektedir. Çalışmada, NaCl ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gözle ayırt edilebilecek büyük kristaller şeklinde çökerken çift tuzlar gözle ayırt edilememiştir. Nitekim bu durum SEM ve mikroskop çalışmalarında da görülmektedir. Bu sebeplerle tek faz olarak değil de karmaşık olarak elde edilen tuz karışımları homojen değildir. Benzer şekilde, Kütükçü (2013) yapmış olduğu çalışmada Tersakan tuzlu su sisteminden kademeli çöktürme ile $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl üretildikten sonra çöktürmeye devam edilmesi ile elde edilen tuz karışımı NaCl, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ içerdiğini, prosesin üretim basamakları sırasında da bu tuzlara ek olarak $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve K_2SO_4 fazlarının da oluştuğunu belirtmiştir.

Potasyum ve magnezyum bileşiklerinin göllerden elde edilmesi konusunda pek çok araştırma yapılmıştır. Ancak her gölün iyon içeriği, çevre koşulları farklı olduğundan çöken tuzların türü ve miktarı da farklı olabilmektedir. Çalışmada Acıgöl üzerinde durulmuş ve çöken tuzlar ortam şartlarına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Acıgöl alanı içinde yapay olarak oluşturulan havuzlarda, doğal ve teknolojik yöntemlerle hali hazırda sodyum sülfat ve sodyum klorür üretimi yapılmakta ve üretim sonrası magnezyum ve potasyum iyonlarınca zengin olan tuz üst suyu göle geri verilmektedir. Elde edilen bulgular ile tuz üst çözeltisinin önemli bir MgSO_4 ve KCl kaynağı olduğu tespit edilmiştir. Bu kaynağın katma değere

sahip rafine ürünlere dönüştürülebilmesi için günümüzde en çok kullanılan yöntem olan rekristalizasyon önerilmektedir. Böylece elde edilen karışık tuzların kontrollü olarak ince kristaller halinde ayrı ayrı kazanımı mümkün olabilecektir.

Teşekkür

Çalışmayı, 17.FEN.BİL.61 numaralı proje ile destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimine, Alkim Alkali Kimya AŞ'ye ve Koralkim Tesisleri çalışanlarına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Büyükburç A. 2003. Lityum: gelecekte önemi artacak mı?. Maden Mühendisleri Odası Madencilik Bülteni, Sayı 66, 50-54.
- Ergin, Z. 1988. Tuzun üretim teknolojisi ve insan sağlığındaki yeri. Madencilik, 27(1), 9-30.
- Eser, M. 2019. Acıgöl'den potasyum - magnezyum tuzları ve lityum üretim olanaklarının incelenmesi. [Yüksek Lisans Tezi]. [Afyonkarahisar]: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ghosh, P. K., Langalia, K. J., Gandhi, M. R., Dave, R. H., Joshi, H. L., Vohra, R. N., ve Mohandas, V. P., Halder, K., Deraiya, H. H., Rathod, R. D. and Hamidani, A. U. 2006. US Patent No. 7041268. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Google Haritalar, 2021. alkim alkali kimya acıgöl tuz üretim havuzları <https://www.google.com.tr/maps/@37.8787575,29.8318176,8324m/data=!3m1!1e3> [Erişim Tarihi: 09 Temmuz 2021].
- Gündoğan, İ. Mordoğan, H. ve Helvacı, C. 1995. Türkiye'deki acı göllerden sodyum sülfat üretimi., Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 257-266.
- Helvacı, C. 2002. Evaporit jeolojisi ve türkiye borat yatakları. Kurs Notları, Jeoloji Mühendisleri Odası Yayını, MTA, Ankara, 79 sf.
- Kılıç, Ö., Kılıç, A. M., Uyanık, E. 2001. Tuz gölü'nden tuz yan ürünleri üretiminin / araştırılması. 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 316-322.
- Kütükçü, M.N. 2013. Tuzla artık salamuralarından potasyum ve magnezyum bileşiklerinin üretim proseslerinin geliştirilmesi. [Doktora Tezi]. [İstanbul]: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ulusoy, M. 2016. Geleceğin petrolü lityum mu?. Metalurji, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Sayı 178, 45-48.
- Sadan, A. 1979. US Patent No. 4140747. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Tanrıkulu, S., S. 2015. Madencilikte kristalizasyon yöntemi ile kaynak tuzu üretimi, Türkiye 24. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Antalya, 910-915.
- Thomsen, K., Rasmussen, P. ve Gani, R. 1998. Simulation and optimization of fractional crystallization processes. *Chemical Engineering Science*, 53(8): 1551-1564.
- Yıldız, N. 2016. Lityum. TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara.