

## 4.

### Tuz Yan Ürünleri Teknolojisi

#### ÇAMALTI TUZLASINDAN POTASYUM BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİMİNE İLİŞKİN BİR ARAŞTIRMA\*

Türkiye'deki potas araştırmaları ve potas endüstrisinin temel faktörleri göz önüne alındığında en uygun kaynağın Çamaltı Tuzlasının olduğu görülür.

Potas endüstrisinde temel faktörleri altı grupta toplamak mümkündür.

1. Madencilik Yanı : Düşünülen kaynağın çözelti halinde olması ve NaCl elde edilmek üzere güneş enerjisinden yararlanılarak deriştirilmiş halde bulunması, madencilik yönünden büyük avantaj sağlar.

2. K<sub>2</sub>O Miktarı: Çözeltinin kimyasal analiz sonucu Tablo-7 de verilmiştir.

Tablo - 7 Tuz Yağının Bileşimi.

	Ağırlıkça %
KCl	2.18
NaCl	10.50
MgCl <sub>2</sub>	10.01
MgSO <sub>4</sub>	7,42

Bu kaynağı dünyada halen işletilmekte olan kaynaklarla karşılaştıracak olursak işletilebileceği kolayca görülür, örneğin; Tablo-8 Lut Gölü, Searles Gölü, Bonneville Salamurası ve Büyük Tuz Gölü (Utah) bileşimlerini gösterir.

\* Bu araştırma, Prof. Dr. T. Gündüz - Dr. Y. özbay'ın Türkiye Kimya Mühendisliği IV. Teknik Kongresine verdikleri «Türkiye'de Tuz Yataklarının İncelenmesi ve Bu Ya-

Tablo — 8 Lut Gölü, Searles Gölü, Bonneville Salamurası ve Büyük Tuz Gölü Bileşimleri.

	Lut Gölü	Searles Gölü	Bonneville Salamurası	B. Tuz Gölü
KCl	1.0	4,70	0.8- 1,2	0.92
NaCl	7.1	16,35	18.0-24.0	19.09
MgCl <sub>2</sub>	11.0	—	0.9- 1.2	3.10
CaCl <sub>2</sub>	3.1	—	—	—
MgBr <sub>2</sub>	0.4	—	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	4,70	—	—
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	—	1,50	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	«,96	—	2.57
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	—	0,16	—	—

Sonuçlar Ağırlıkça % olarak verilmiştir.

3. Bileşimi : Kaynağın bileşiminde başlıca KCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub> ve MgSO<sub>4</sub> bulunmaktadır. Potas endüstrisinde magnezyum bileşikleri istenmez. Ama bizim uyguladığımız metotta magnezyum bileşikleri, kristalizasyon işlemlerinde çift tuzların çöktürülmesiyle potasyum bileşiklerinin ön ayrılmasına yardım eder.

taklarda Bulunan Çeşitli Tuzlardan Faydalanma yolları.» adlı tebliğden alınmıştır.

4. Rezerv : Kaynak deniz suyu olduğu için bitmez tükenmez bir miktarda bulunduğu açıktır. Halen yılda 1.000.000 m<sup>3</sup> salamura (Tuz Yağı) denize akıtılmaktadır. Bu da \*-> 14.000 Ton potasyum ihtiva eder.

5. Bulunduğu Bölge : Karadan İZMİR - KARŞIYAKA'ya takriben 26 km. uzaklıktadır. Deniz kenarı olduğu için deniz ulaşımı her an mümkündür. Çiğli Hava Alanı 4 km. yakınındadır. Halen Tekel Genel Müdürlüğü'ne bağlı bir NaCl işletmesi bulunmaktadır. Türkiye'nin yemek tuzu üretiminin % 50 den fazlası buradan karşılanmaktadır. 1969 yılı üretimi 345.626.708 kg. olup Türkiye tuz üretiminin % 69 u dur.

6. Su İmkanları : Proses için su, arzezen kaynaklarından kolaylıkla elde edilebilir. Kaynağın çözelti olarak bulunması fazla suyu gerektirmez,

#### METOP SEÇİMİ

Potasyum bileşikleri deniz suyundan başlıca üç yolla elde edilirler.

1. İyon değiştiricilerle,
2. Flotasyonla,
3. Krfstalizasyonla,

Kaynağımızın çözelti halinde bulunması nedeniyle kristalizasyon metodunun daha uygun olacağını düşündük.

#### ÇÖZÜCÜ OLARAK SU KULLANARAK KCI'ÜN KRİSTALİZASYONU

a. TUZ YAĞINDA SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> İN AZALTILMASI

İŞLEM — 1. 100 g CaCl<sub>2</sub> 200 mi suda

Tablo — 10.

FRAKSİYONLAR	% Na	% K	% Mg
L	36,1.1.	0,49	1,82
il.	3,32	12,07	10,12
Süzüntü = 300 mi	—	—	—

c. KARNALİTTEN KCI ELDE EDİLMESİ

İŞLEM — 3. 105°C de kurutulmuş karnalit 80 mi suda çözüldü ve kristallenmeye

TABLO — 1 1 .

	%Na	%k	% M g	%Cl <sub>2</sub>	Na(g)	ktğ)	Mğ(g)
ÇÖKELEK = 13,50 g	eser	47,67	2,22	50,28	eser	6,44	,0,30
ÇÖZÜNTÜ = 100 mi	—	—	—	. -rr- .	2M	•3,17.	6i2p

çözüldü. 1000 mi tuzyağı ile karıştırıldı. 40°C de çökelek 4 saat olgunlaştırıldı. Meydana gelen CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O vakumda süzülür. 40°C de 200 mi su ile yıkandı. Süzüntünün bileşimi Tablo-9 da verilmiştir.

Tablo — 9 İşlem — 1 Süzüntünün Bileşimi (1400 ml).

Mg	54,00 g
Na	56,00 »
K	11,80 »
Cl	261,50 »
SO <sub>4</sub>	Eser

#### b. KARNALİTİN ÇÖKTÜRÜLMESİ

Derişik çözeltiden karnaliti çöktürmek için NaCl ün azaltılması gerekir. Bu da fraksiyonlu kristallendirme ile yapılır. Daha önce de belirttiğimiz gib! sıcaklıkla, NaCl ün çözünürlüğü çok az, MgCl<sub>2</sub> ve KCl ün çözünürlüğü çok artmaktadır. Hatta NaCl ün çözünürlüğü KCl çözeltisinde veya MgCl<sub>2</sub> ve KCl çözeltisinde azalmaktadır.

İŞLEM — 2. İşlem — 1 de elde edilen süzüntü'kattştırılarak 105°C ée 4ŞÜ ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Sıcakta süzülür.

#### ÇÖKELEK — I. FRAKSİYON

Süzüntü — 25°C de soğumaya bırakıldı, 5 saat sonra süzülür.

#### ÇÖKELEK — II. FRAKSİYON

İşlem — ""2 nin sonuçları Tablo -10 tia verilmiştir.

%Cl <sub>2</sub>	%HO	Na(g)	K(g)	Mg(g)
61,59	—	47,00	0,60	2,40
48,56	23,03	2,60	9,70	8,10
—	—	1,60	1,50	40,80

birâWidf. 5 saat sonra 25°C dé süzülür. Sonuçlar Tablo 11 dé-verilmiştir.

AYRILMA ORANI % 54,20

İŞLEM - 4. SO—4<sup>a</sup> ayrılması İşlem-1 deki gibi yapıldı.

İŞLEM — 5. İşlem — 4 den elde edilen şüzüntüye İşlem — 3 den elde edilen şüzüntü ilave edilerek 105°C de 550 mi kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Sıcakta şüzül-

Tablo — 12.

FRAKSİYONLAR	% Na	% K	% Mg	% Ok	% H O	Na(g)	K(g)	Mg(g)
I. M = 132 g	36,00	0,52	1,90	62,02	—	47,52	0,69	2,51
II. M = 100 g	3,50	12,10	10,12	49,08	26;B2	3,50	12,-10	10,12
Süzüntü = 400 ml	—	—	—	—	—	2,30	2,10	47,40

İşlem — 6.. 105°C de kurutulmuş 100 g karnalit 100 mi suda çözüldü. 25°C de 5

Tablo — 13.

	% Na	% K	% Mg	% Ch	Na(g)	K (g)	Mg(g)
ÇÖKELEK = 20 g	eser	46,60	2,80	49,60	eser	9,32	0,56
SÜZÜNTÜ = 120 mi	—	—	-	—	3,32	2,82	9,50

AYRILMA ORANI % 77, 67

İŞLEM — 7. SO—4<sup>2</sup> ayrılması İşlem - 1 deki gibi yapıldı.

İŞLEM — 8. İşlem — 7 den elde edilen şüzüntü İşlem — 6 dan elde edilen şüzüntü ilâ karıştırıldı. 105°C de 600 mi kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Sıcakta şüzül-

Tablo — 14.

FRAKSİYONLAR	% Na	% K	% Mg	% Ck	% HO	Na(g)	K(g)	Mg(g)
I. M = 133 g	36,20	0,50	2,10	61,70	—	48,15	0,67	2,51
II. M = 102 g	3,42	11,92	9,98	48,42	27,12	3,49	12,15	10,12
Süzüntü = 400 ml.	—	—	—	—	—	3,00	1,92	49,21

İŞLEM — 9. 105°C de kurtulmuş 102 g karnalit 100 mi suda çözüldü 5 saat kfstal-

Tablo — 15.

	% Na	% K	% Mg	% Ob	Na(g)	K(g)	Mg (g)
ÇÖKELEK = 21 g	eser	45,40	3,35	50,60	eser	9,54	0,70
SÜZÜNTÜ = 120 mi	—	—	—	—	3,30	2,70	9,40

AYRILMA ORANI % 79,40

Görüldüğü gibi üçüncü devirden sonra ayrılma oranı ve son çözeltinin bileşimi sabit kalmaktadır. Aynı işlemler tekrarlanarak % 80 yerimde KCl elde edilmektedir.

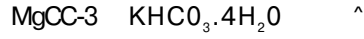
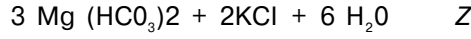
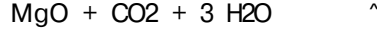
Aynı işlemler yukarıda oranlar kullanılarak 5 litrelik tuz yağına da uygulandı. Önemli bir sapma görülmedi.

Prosesin akım şeması Şekil — 1 de görülmektedir.

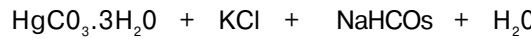
#### POTASYUM KLORÜRDEN POTASYUM KARBONAT ELDE EDİLMESİ

Filizleri zengin olduğundan endüstride bol miktarda KCl elde edilir. Bunun bir kısmı kıymetli bir madde olan  $K_2CO_3$  haline dönüştürülür. Dönüştürme çeşitli metotlarla yapılır. Bu metotlardan birkaçı şöyledir.

D. Aranten ve O. Schacter katyon deşitriciler kullanarak  $KHCO_3$  elde etmişler



Bu metot İtalya'da Mg ve K ihtiva eden kainit ( $MgSCXKCl \cdot 3H_2O$ ) ve  $CO_2$  kullanılarak uygulanmaktadır, İsrail'de  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , KCl ve  $CO_2$  kullanılarak Engel Tuzu

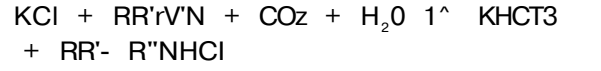


$NaHCO_3$  kullanılması bazı üstün yönleri vardır:

1. Bu metotle meydana gelen Engel Tuzu kolay süzülür.
2.  $MgCCbSHJO$  tamamı tekrar tekrar kullanılır.
3. Zor olan  $CO_2$  prosesi kaldırılır.
4.  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  m çok azı  $MgCl_2$  e dönüşür.

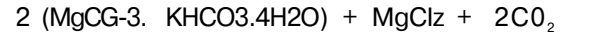
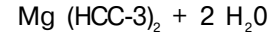
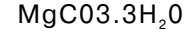
dir.

A. B. Ganay ve M. J. McCarthy KCl çözeltisi ile piperidin çözeltisini karıştırıp içinden  $CO_2$  geçirerek  $KHCO_3$  çöktürmüşlerdir. J. Lafond da, izopropil aminli ortamda  $CO_2$  geçirerek KCl'ü  $KHCO_3$  ta dönüştürmüştür. Bunlardan başka bir çok çalışmacılar trialkilamin'li ortamda  $CO_2$  geçirerek KCl den  $KHCO_3$  elde etmişlerdir. Bu proseslerin temel denklemi şöyledir.

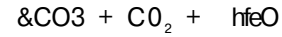
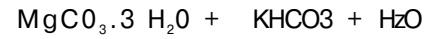


KCl den  $K_2CO_3$  eldesinde kullanılan diğer bir metot Engel - Prächt rriodüdür. İlk defa Almanya'da kullanılmıştır. Daha sonra Lut gölünden elde edilen KCl'ün  $K_2CO_3$  a dönüştürülmesi için uygulanmıştır.

Bu metodun temel reaksiyonları şöyledir.

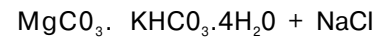


Engel Tuzu



elde edilmiştir

Biz çalışmamızda  $CO_2$  prosesi yerine  $NaHCO_3$  kullandık.



Şimdi Engel Tuzunu çöktürmek için geçtiğimiz basamakları daha geniş olarak görelim.

#### A. $MgCCh \cdot KCO_3 \cdot 4H_2O$ ÇİFT TUZUNUN ÇÖKTÜRÜLMESİ

1.  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  Tuzunun çöktürülmesi: % 10 luk  $MgCl_2$  çözeltisine ekivalent miktarda  $Na_2CO_3$  ilâve edilerek iki saat karıştırılmasıyla kristalin olarak elde edilir.

2. MgCCMHİO Kristal Büyüklüğünün Engel Tuzunun Oluşmasına Etkisi : 7,5 g KCl den 25 ml iik çözeltiler (% 30) hazırlandı. Bu çözeltilere 8,5 g katı NaHCO<sub>3</sub> ilâve edilip süspansiyon haline getirildi. Sonra kristal büyüklükleri değişik olan MgCO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O lardan 14'er g ilâve edildi. 25°C de 6 şar saat karıştırıldı. Vakumda süzöldü ve oda sıcaklığında kurululup, analizleri yapıldı. Sonuçlardan MgCO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O kristal büyüklüğünün, Engel Tuzunun oluşmasına pratik olarak etki etmediği göröldü.

3. Sıcaklığın Engel Tuzunun Oluşmasına Etkisi : 7,5 g KCl den 25 ml lik (% 30) çözetiler hazırlandı. Her birine 8,5 g NaHCO<sub>3</sub> ilâve edildi. Karıştırarak süspansiyon haline getirildi. Gene herbirine 14,0 g MgCO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O ilâvp edilerek, ayrı ayrı 10, 20, 25, 30°C de 6 saat bekletildi. Vakumda süzölerek oda sıcaklığında kurutuldu. Analizleri yapıldı. Tablo -16. Deney sonuçlarından kolayca göröleceği gibi Engel Tuzu düşöc sıcaklıklarda daha iyi oluşmaktadır.

Tablo — 16. Sıcaklığın Engel Tuzunun Oluşmasına Etkisi

Deney No :	Sıcaklık 'C	Engel Tuzu	Dönüşme Oranı %
1	10	27,0 g, % Bileşim. KHCO <sub>3</sub> 33,86 MgCO <sub>3</sub> 31,20	90,2
2	20	26,3 g. % Bileşim. KHCO <sub>3</sub> 34,01 MgCO <sub>3</sub> 31,80	89,2
3	25	25.8 g. % Bileşim. KHCO <sub>3</sub> 34.06 MgCO <sub>3</sub> 32,12	87,3
4	30	25,3 g. % Bileşim. KHCO <sub>3</sub> 33,02 MgCO <sub>3</sub> 33,22	83,7

MgCO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O, MgCO. KHCO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O tuzlarının çöktürölme işlemleri MgSO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak da ' tekrarladı, önemli sapmalar görölmedi.

#### B. MgCO<sub>3</sub>. KHCO<sub>3</sub>. 4H<sub>2</sub>O ÇİFT TUZUNUN PARÇALANMASI.

Engel Tuzu 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 °C de su ilâvesiyle parçalandı. 40°C üzerindeki sıcaklıklarda parçalanma sonunda bazik magnezyum karbonat elde edildiği

göröldü. Bu nedenle 30. 40 ve 100°C deki deneyler dikkatli olarak şöyle tekrarlandı :

25 g lık Engel Tuzu 250 ml beher glassa alındı. 20 ml su ilâve edildi. Sözü edilen sıcaklıklarda 30 ar dakika bekletildi. Süzölerek potasyumun çözeltiliye geçme oranları bulundu. Aynı işlemler su miktarını 10 ar ml artırılarak tekrarlandı. Potasyumun çözeltiliye geçme oranlarının en yüksek olduğu (^ % 94) ilâve edilen su miktarları bulundu. Sonuçlar Tablo - 17 de verilmiştir.

Tablo — 17.  $MgCO_3 \cdot KHC O_3 \cdot 4H_2O$  Tuzunun Parçalanmasına Sıcaklığın Etkisi

1	30	110 mi.	14.4 g. $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	120 rnl. % Bileşim. $KHC O_3$ 7,60 $MgCO_3$ 0,19
2	40	90 mi.	14.3 g. $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	102 mi. % Bileşim, $KHC O_3$ 8,90 $MgCO_3$ 0,10
3	100	40 mi.	10,8 g. Bazik $MgCO_3$	45 mi. % Bileşim. $KHC O_3$ 21,80 $MgCO_3$ 0,92

100°C de yapılan parçalanma sonunda derişik  $KHC O_3$  çözeltisi elde edildi. Ama bu şartlarda ele geçen magnezyum karbonat Engel Tuzu'nun çöktürülmesinde tekrar kullanılamamaktadır. Bu nedenle parçalamanın bazik magnezyum karbonatın çökmediği en yüksek sıcaklık olan 40°C de yapılması sonucuna varıldı. 40°C de parçalama sonunda elde edilen  $KHC O_3$  çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırıldı. 200°C de 2 saat bekletilerek  $K_2CO_3$  dönüştürüldü. Saflık derecesi % 98,7 bulundu.

#### G. ELDE EDİLEN TEKNİK $KCl$ 'DEN $K_2CO_3$ ELDE EDİLMESİ

1.  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  çöktürülmesi : Karnalit süzüntüsü (başlıca  $MgCl_2$  ihtiva ediyor) alındı.  $MgCl_2$ 'ce ağırlık/hacim olarak % 10 luk olacak şekilde seyreltildi. Eş değer miktarda  $Na_2CO_3$  ilâvesiyle  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  kristalleri oluşuncaya kadar karıştırıldı, süzüldü. Su ile iyice yıkandı, oda sıcaklığında kurutuldu.

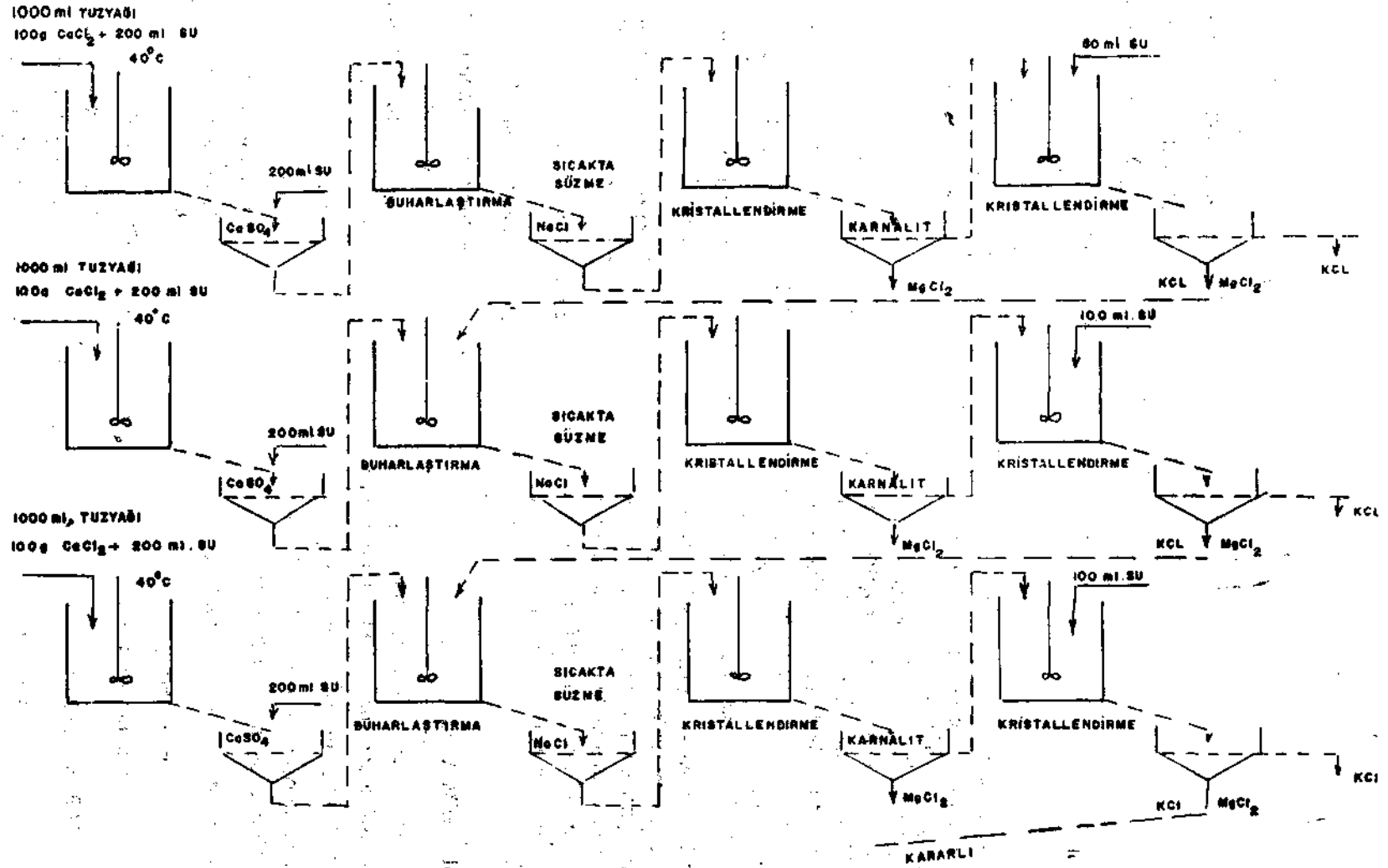
#### 2. $MgCO_3 \cdot KHC O_3 \cdot 4H_2O$ çöktürülmesi :

II. Bölüm-2°C de elde edilen % 45 potasyum bulunduran  $KCl$ 'den 20 g. alındı. Ağırlık/hacim olarak % 30 luk çözelti hazırlandı. 20 g.  $NaHC O_3$  katı olarak Flâve edildi. Karıştırılarak süspansiyon haline getirildi. 35 g.  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  ilâve edilerek 25°C de 6 saat karıştırıldı, süzüldü. Su ile yıkandı. Oda sıcaklığında kurutuldu.  $KCl$ 'ün Engel Tuzuna dönüşme oranı % 82 bulundu.

#### 3. $MgCO_3 \cdot KHC O_3 \cdot 4H_2O$ parçalanması :

Elde edilen 60 g. Engel Tuzu 200 mi su ilâve edilerek 40°C de 30 dakika bekletildi. Süzüldü. Kuruluğa kadar buharlaştırıldı. 200°C de 2 saat bekletilerek potasyum karbonata dönüştürüldü. Saflık derecesi % 92,0 olan 13,4 g  $K_2CO_3$  elde edildi.

İşlemin başından itibaren potasyum  $K_2CO_3$ 'a dönüşme oranı % 77,21 bulundu.



ŞEKİL - I : TUZYAGINDAN KCL ELDESİNİN AKIM ŞEMASI