



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TUZ GÖLÜ TUZUNDAN Mg VE Ca
İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

Dursun TOSUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran – 2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUZ GÖLÜ TUZUNDAN Mg ve Ca İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

Dursun TOSUN

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Salih AYDOĞAN

2012, 28 Sayfa

Jüri

**Doç. Dr. Salih AYDOĞAN
Yrd. Doç. Dr. Seyfettin Sinan GÜLTEKİN
Doç. Dr. İhsan ÖZKAN**

Tuz tüm canlılar için önemli bir besin kaynağı olmasının yanı sıra kimya sanayi, ilaç sanayi gibi bir çok sanayi dalında da önemli ölçüde kullanılmaktadır. Bunun yanısıra buzlanmaya karşı tedbir amaçlı olarak karayolunda ve demir yolunda tercih edilmektedir. Gölden, denizden ve yeraltındaki mevcut kaya tuzundan; evaporasyon yöntemi (yerüstü madenciliği) ve oda topuk yöntemiyle (yeraltı madenciliği) üretilmektedir. Tuz bünyesindeki Ca ve Mg iyonları yıkama yöntemiyle uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntemde atık su sisteme geri beslenerek büyük ölçüde tasarruf edilebilir. Tuz Gölü – Yavşan Tuzlası'ndan 2010 – 2011 yıllarında üretilip stoklanan tuzdan toplam 60 kg numune alınarak çeşitli deneyler yapılmıştır. Sonuç olarak 1/2 Tuz / Su oranı ile yapılan yıkama işleminin ardından atık su 12,0 – 12,5 pH, ve 1/1,5 Stokiyometrik oranla dinlendirme havuzunda bekledikere sertliği düşürülüp sisteme tekrar beslenmesinin daha ekonomik olabileceği düşünülmüştür. Dinlenme sırasında Ca ve Mg iyonlarının daha hızlı çökmesini sağlamak amacıyla Na₂CO₃ kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: pH, Sertlik, Stokiyometri, Tuz

ABSTRACT

MS THESIS

REMOVING THE Ca AND Mg IONS FROM TUZ GÖLÜ SALT

Dursun TOSUN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN MINING ENGINEERING**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

2011, 28 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Salih AYDOĞAN
Assist. Prof. Dr. Seyfettin Sinan GÜLTEKİN
Assoc. Prof. Dr. İhsan ÖZKAN**

Salt is very important nouriture source for all of the creature and also it is used significantly in pharmaceutical industry and the other industries. It's preferred as a precaution to antifrost at highway and railway. It's produced with the method of evaporation (open mining) and the method of room-and-pillar system (underground mining). Ca and Mg ions are eliminated with the washing method. Waste water is fed back to system with this method and we can economise considerably. Experiments were carried out, taking 60 kg samples from the salt which is produced and stocked at Lake Tuz –Yavşan Tuzlası in the years 2010 – 2011. As a result, back-feeding to system the waste water with the method of waiting at stilling basin with the stoichiometric proportion 12,0 -12,5 and softening it after the washing system which is made with 1 / 2 Salt / Water , is considered more economic. During the recovery, with the aim of faster precipitate of Ca and Mg ions, Na₂CO₃ is used.

Keywords: Hardness, pH, Salt, Stokiometer

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanması sırasında çalışmalarında bana büyük ölçüde yardımcı olan Üniversitemiz Maden Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof. Dr. Kemal Gökay'a Öğretim Üyesi Doç. Dr. Salih Aydoğan'a ve Cihanbeyli Madencilik A.Ş. Yönetim Kurulu'na teşekkürlerimi sunarım.

Tuz sofralarımızın en önemli ihtiyaçlarından biri olmasına karşın üretilen tuzun sadece %15 gibi bir kısmı sofralara gelmektedir. Tuz, Kimya sektörü, sanayi sektörü, tekstil sektörü gibi önemli sektörlerin dışında özellikle ikinci Dünya savaşından sonra önem kazanan asfalt yollarının kış mevsiminde donmasını engellemek amacıyla da kullanılmaktadır.

Türkiye'nin önemli tuz kaynaklarından biri olan Tuz Gölü'nden modern yöntemlerle tuz üretimi yapan Yavşan Tuzla'sının 2010 yılı üretim stokundan alınan tuz numuneleri üzerinde yapılan çalışmalar neticesinde sanayi piyasasında sertlik olarak tabir edilen kalsiyum ve magnezyum iyon derişimi toplamının 10 °A.S.'nin altına düşürülmesi için işletme içinde mevcut bulunan yıkama tesisinin iyileştirilmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Tesiste kullanılan suyun tekrar kullanılması halinde hem tuz kaybını azaltılacak hem de sertliğin düşürülmesinde önemli derecede mesafe kat edileceği tespit edilmiştir. Kullanılan suyun tekrar tesise beslenmesi için atık suyun sertliğinin mümkün olduğu kadar düşürülmesi gerekmektedir. Bu sebeple dinlendirme havuzlarında kimyasal kullanılması düşünülmüş ve uygun olan kimyasal olarak da Na_2CO_3 seçilmiştir. Yapılan deneyler yardımıyla kullanılması gereken su miktarı ve Na_2CO_3 miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır.

Dursun TOSUN

KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
Singeler	ix
Kısaltmalar	ix
1. AMAÇ VE KAPSAM	1
2. GİRİŞ	2
2.1. Tuzun Tanımı.....	2
2.2. Tuzun Kullanım Alanları	2
2.3. Tuz Üretimi.....	3
2.3.1. Çözelti Madenciliği.....	3
2.3.2. Evaporasyon Yöntemi.....	5
2.3.3. Klasik Madencilik Yöntemi.....	5
2.4. Ülkemiz Göl Tuzu Üretimi	5
2.4.1. Tuz Gölü Havzası Hakkında Bilgiler.....	6
3. MATERYAL VE METOT.....	7
3.1. Materyal	8
3.2. Metot.....	9
3.2.1. Analizlerde Kullanılan Reaktifler ve Analiz İçin Hazırlanması.....	9
3.2.2. Analiz İşlemlerinde Kullanılan Diğer Laboratuvar Malzemeleri.....	11
3.2.3. İşlem.....	11
3.2.4. Sonuçların Gösterilmesi.....	12
3.3. Su Sertlik Kavramları	12
3.3.1. Sertlik Değerleri.....	13
3.4. Tuz Bünyesinden Ca ⁺² ve Mg ⁺² İyonlarının Giderimi Çalışmaları	13
3.4.1. Tuz/Su Oranının Sertlik Giderimine Etkisi Deneyleri.....	13
3.4.2. pH Değerinin Sertlik Giderimine Etkisi Deneyleri.....	18
3.4.3. NaCO ₃ Derişiminin Sertlik Giderimine Etkisi Deneyleri.....	22
3.5. Tekrar Yıkama Deneyleri	23
3.5.1. Sürekli Ham tuz Yıkama Deneyi	23
3.5.2. Tekrar Yıkama Deneyi.....	25

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	27
4.1. Kullanılan parametreler	27
4.2. Elde Edilen Sonuçların Prosesse Uyarlanması.....	27
4.3. Sonuçlar	28
KAYNAKLAR	29
ÖZGEÇMİŞ	30

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A.S.°	: Alman Sertliği
°C	: Santigrat
Km	: Kilometre
G	: Gram
cL	: Santilitre
Ca ⁺²	: Kalsiyum iyonu
Mg ⁺²	: Magnezyum iyonu
Na ₂ CO ₃	: Sodyum Karbonat

Kısaltmalar

DSİ	: Devlet Su İşleri
KB-GD	: Kuzeybatı-Güneydođu
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
ISO	: International Organization of Standardization
EDTA	: Etilendiamin Tetra Asetik Asit

1. AMAÇ VE KAPSAM

Bu çalışmada Türkiye'nin alan bakımından ikinci büyük gölü olan Tuz Gölü'nden tuz üretimi yapan Yavşan Tuzlası'nın 2010 yılında ürettiği ham tuz içerisindeki kalsiyum ve magnezyum iyon derişimlerinin azaltılması yöntemleri araştırılmıştır.

İnceleme yapılması amacıyla Yavşan Tuzlası'nda üretilen tuzdan 60 kg numune alınmıştır. Alınan bu numuneler Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama laboratuvarında ve işletme laboratuvarlarında kalsiyum ve magnezyum iyon derişimlerinin araştırılması amacıyla analiz edilmiş ve değerler kaydedilmiştir.

Çalışmanın yapıldığı yer olan tuz gölü Türkiye'de tuzluluk oranı en fazla olan göldür. Gölün tüm alanı yaklaşık 1665 km²'dir. Göl üzerinde yaz aylarında su çok az miktarda bulunmakta ve tamamının buharlaşması iklim koşullarına bağlı olarak mümkündür. Kış aylarında ise gölün en derin yeri yaklaşık 1,5 m olup bu derin bölge Aksaray iline yakın olan bölgedir.

Ülkemizin tuz ihtiyacının yaklaşık %70'inin karşılandığı Tuz Gölü'nde Konya ili Cihanbeyli İlçe sınırlarında bulunan Yavşan Tuzlası dışında, Ankara ili Şereflikoçhisar ilçesi sınırlarında bulunan Kaldırım Tuzlası ve Kayacık tuzlaları da evaporasyon (buharlaşma) yöntemi ile tuz üretimi yapmaktadır.

Tuz Gölü'nü besleyen akarsu ve çayların dışında 1974 yılında DSİ tarafından kurulan 185 km uzunluğundaki ana tahliye kanalı daha sonrasında yapılış amacının dışında Konya ili atık sularının da deşarj edilmesi için kullanıldığından göldeki kirlilik oranının arttığı görülmüştür. Ancak 2010 yılında devreye giren atık su arıtma istasyonu bu kirliliği büyük ölçüde azaltmıştır (Gözlev, 2006).

2. GİRİŞ

Temel besin maddelerinden biri olan tuz 1900'lü yılların başından itibaren gerek üretimde gerekse tüketimde önemli gelişme göstererek özellikle kimya sanayinde önemli bir hammadde olmuştur. Özellikle kimya sanayinde ileri seviyelerde olan ülkeler dünya tuz tüketiminin yaklaşık %90'ını gerçekleştirmektedir. Tahminlere göre tuzun kimya sanayinde kullanılan kısmı toplam üretimin yaklaşık %65'ini oluşturmaktadır.

2.1. Tuzun Tanımı

Havadaki nemi kapacak kadar higroskopik olan tuzun suda kolayca çözünmesi bu özelliğini yansıtır. Tuz 800,8 °C'de erimekte olup daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşmaktadır. Kaynama derecesi 1413 °C'dir. Yoğunluğu 2,15-2,55 g/cm³'tür. Tuzdaki yabancı maddeler ve kil tuza değişik renkler verir. Tuz oluşumu bakımından beyaz, gri, koyu gri ve siyaha yakın renklerde görülebilir. Molekül ağırlığı 58,454 g/mol olan tuzun ağırlık olarak %39,34'ü sodyum, %60,66'sı ise klor içerir. Tuzun suda çözünme miktarı sıcaklıkla değişir. 0°C'de 100 g suda 36 g tuz çözünerek doymuş çözelti oluşturulduğu halde, 100 °C'de bu miktar yaklaşık 40 g'dır. Yüksek basınç altında tuz plastik özellik gösterir. Tuz bilinenin aksine sadece sofraya tuzu olarak değil sanayinin birçok dalında gerek hammadde gerekse katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Sarız ve Nuhoğlu, 1992; Önem, 1997).

2.2. Tuzun Kullanım Alanları

Kişi başına yıllık tuz tüketimi dünya genelinde yaklaşık 30 kg civarındadır. Gelişmiş ülkelerde bu rakam 100 kg'mı bulmaktadır (Kılıç, 2001). Eski çağlardan beri özellikle gıda maddesi olarak bilinen ve tüketilen tuz son zamanlarda sanayi sektörünün gelişmesiyle önde gelen hammaddelerden biri olmuştur. Doğadan üretildiği şekliyle çeşitli renklere sahip olan tuz sodyum klorür haricinde yabancı maddeler de içermektedir. Ancak özellikle sanayi sektöründe yabancı madde içeriği proste sorun oluşturacağından istenilmemektedir. Kimya sanayi, ilaç sanayi gibi sanayi sektörlerinde ve boya inceltme, çelik soğutma gibi işlemlerde, üretilen tuzun yaklaşık %60-65'ini kullanılmaktadır.

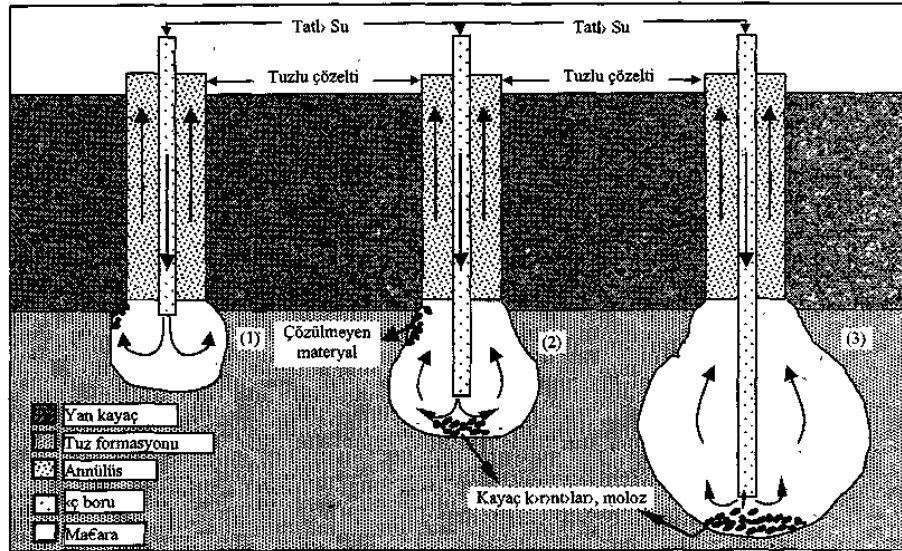
Önemli bir besin maddesi olarak bilinen tuzun sofralara gelen kısmı toplam tuz üretiminin yalnızca %10-15'ini kapsamaktadır. Tuz birbirinden değişik birçok işlemde geçerek katkı maddesi ilavesiyle çeşitli türlerde soframıza ulaşmaktadır (Kostick, 1994).

2.3. Tuz Üretimi

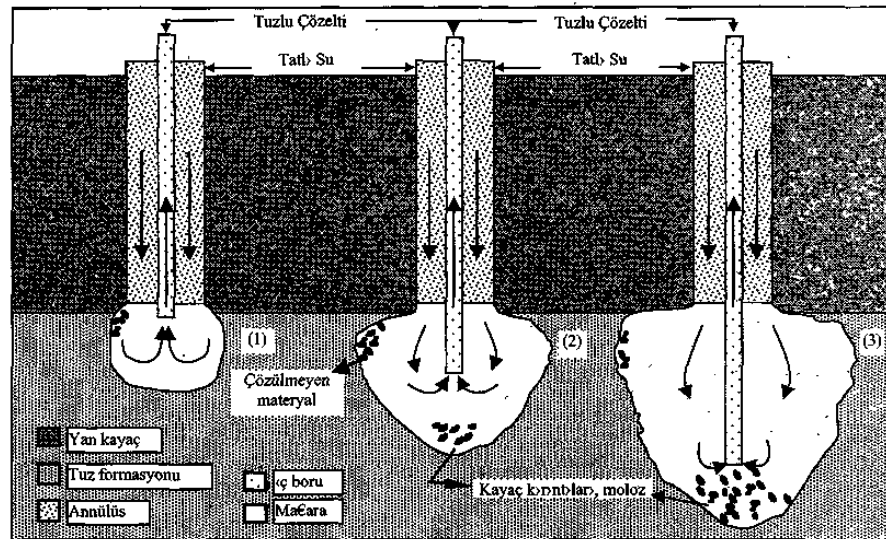
2.3.1. Çözelti Madenciliği

Çözelti madenciliği yeraltındaki oluşumlara yerüstünden sondaj kuyuları ile ulaşarak uygun çözücüyle oluşumun yerinde çözülerek yeryüzüne yine sondaj kuyuları kullanılarak alınması işlemidir. Tuz madenciliğinde sondaj kuyuları tuz tavanına kadar açılmakta ve kuyu işlemi bittikten sonra da herhangi bir göçme yaşanmaması ve sondaj kuyusu içindeki tatlı suyun ve tuzlu suyun birbirine karışmasını önlemek amacıyla muhafaza boruları indirilmektedir. Daha sonra çimentolama işlemi kuyu çeperi ile muhafaza borusu arasına uygulanmaktadır. Bu sırada kuyu dibinde kalan 10-15cm'lik çimento sondajla kırılarak tuz tabanına kadar ilerlenir. Tüm bu işlemlerin ardından yeryüzünden yeraltına sondaj kuyusu bünyesindeki serbest iç boru vasıtasıyla tatlı su gönderilerek çözündürme işlemi başlatılır.

Çözelti madenciliği Ters Dolaşım ve Direkt Dolaşım metodu olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Direkt dolaşım sisteminde tatlı su serbest iç boru içerisinden yeraltına gönderilirken tuzlu su muhafaza borusu ile serbest iç boru arasından yeryüzüne alınır (Şekil 2.1.). Ters Dolaşım metodunda ise yeryüzündeki tatlı su serbest iç boru ile muhafaza borusu arasından yeraltına gönderilirken tuzlu su serbest iç boru içerisinden yeryüzüne alınır (Şekil 2.2.) (Ersoy ve Yünsel, 2001).



Şekil 2.1. Dikret Dolaşım Yöntemi İle Tuz Üretimi (Ersoy ve Yünel, 2001)



Şekil 2.2. Ters Dolaşım Yöntemi İle Tuz Üretimi (Ersoy ve Yünel, 2001)

2.3.2. Evaporasyon Yöntemi

Deniz, göl ve diğer tuzlu suların güneş altında buharlaşması sonucu tuzun kristalleşmesi esasına dayanır. Doğal ortamından buharlaştırma havuzlarına belirli ölçümlere göre alınan tuzlu su buharlaşmaya bırakılır. Tuz kristalleri oluşmaya başladığı anda havuzlarda mevcut bulunan su dışarı alınır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için aşağıdaki şartların uygun olması gereklidir (Yalçın ve Ertem, 1997).

- Eğimi az olan arazilerin varlığı
- Tuzlu su geçirgenliği düşük alt tabakanın bulunması
- Bölgede yağış miktarının azlığı
- Net buharlaşmanın yüksek oluşu
- Kurutucu rüzgârların varlığı
- Pazara yakınlık

2.3.3. Klasik Madencilik Yöntemi

Yeraltında oluşan tuz yatakları düzenli bir şekilde oda ve topuklara ayrılır. Oda kısmında kalan tuz kütlesi, delme patlatma işlemiyle kazanılır. Topuk kısmında kalan tuz kütlesi ise tavanı tutmak ve duraylılığı sağlamak amacıyla olduğu yerde bırakılır. Topukların boyutları tamamen yatağın oluşumu ve yan kayaçların sağlamlığına bağlıdır. (Yalçın ve Ertem, 1997)

2.4. Ülkemiz Göl Tuzu Üretimi

Türkiye tuz ihtiyacının yaklaşık %70'lik kısmı Tuz Gölü'nden üretilen tuz ile karşılanmaktadır. Tuz Gölü üzerinde üretim yapan üç adet işletmeden birisi Konya-Cihanbeyli'de ikisi de Ankara-Şereflikoçhisar'da bulunmaktadır. Bu üç işletmenin yıllık toplam tuz üretimi 1.500.000 tondan fazladır. Evaporasyon yöntemiyle tuz üretimi yapılan havuzlardan modern ekipmanlar yardımıyla tuz üreten işletmeler, Türkiye'nin gerek sanayi sektörüne gerekse rafine sanayisine önemli miktarda tuz sağlamanın yanı sıra son yıllarda tuz ihracatında da önemli roller üstlenmektedir.

2.4.1. Tuz Gölü Havzası Hakkında Bilgiler

Tuz Gölü 38°43'K ve 33°22'D koordinatları içinde olup rakım yaklaşık 905 m'dir.

Tuz gölü kapalı havzası KB-GD uzantılı olup Tuz Gölü dışında Tersakan Gölü Bulak Gölü ve Kulu Gölünü de içerir.

Tuz Gölü'nü besleyen akarsu ve çaylar; doğuda Peçeneközü deresi, Güneyde Bağlıca sularıyla birlikte Esmekaya kaynakları, batıda İnsuyu deresi, güneybatıda ise Tersakan çayıdır. Bu akarsu ve çaylar yaz aylarında tamamen kuruduklarından göle ulaşamazlar.

Tuz Gölü'nde özellikle kış aylarında çok sayıda kuş cinsi barınmaktadır. Bu cinslerden bazıları Sakarca kazı, Suna, Angut, Çamurcun, Büyük yağmuncun, Kocagöz, İnce gagalı martı, Gümüş martı olarak sıralanabilir. Ayrıca Tuz Gölü flamingo kolonilerine kuluçka alanı olması bakımından da önem arz etmektedir (Gözlev, 2006).

2.4.1.1. Genel Jeoloji

Tuz Gölü havzası Konya Havzası içinde yer almakta ve 15.000 km²'lik bir alanı kaplamaktadır. En yaşlı birimler olarak granit, gnays, şist ve mermerler temel kayayı oluşturmakta ve daha üstte bazı alanlarda alttaki birimleri örten Üst Kretase yaşlı ofiyolit ve fliş serisi vardır (DPT, 1988). Bunların üstüne Senozoyik yaşlı marn, kumtaşı, kireçtaşı ve jipsler denizel malzeme olarak gelmekte ve en üstte ise kuvarterner yaşlı Hasandağ ve Karacadağ volkanitleri ile genç sedimanlar yer almaktadır. Havzanın doğusundaki KB-GD uzanımlı sağ yanal atımlı Şereflikoçhisar-Aksaray fayı Anadolu'da Miyosen sonrası gelişen genç tektonik hareketlerin bir devamı şeklindedir (Gözlev, 2006).

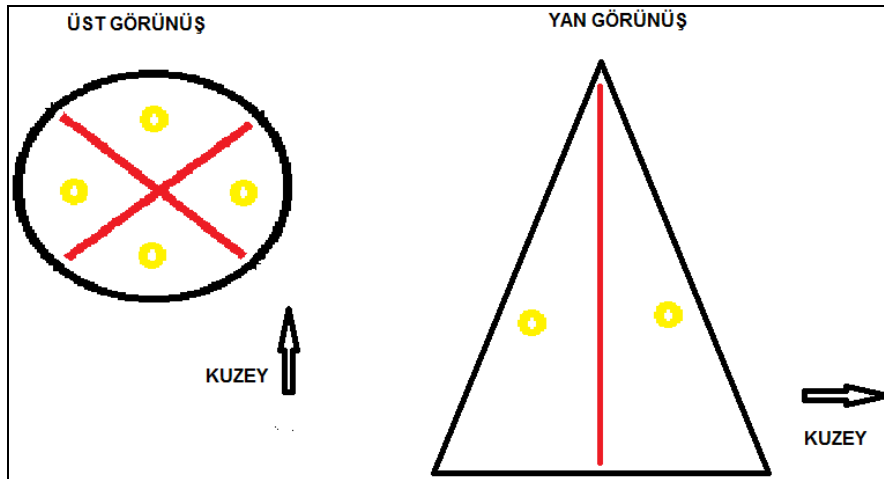
2.4.1.2. İklim Özellikleri

Tuz Gölü Havzasının yağış alanı yaklaşık 18.000 km² olup bu alanı çevreleyen yer üstü su bölümü sınırı havzanın kenarındaki tepe ve dağ sınırlarının doruklarından geçmektedir. İç Anadolu bölgesinin en az yağış alan kesimini oluşturan Tuz Gölü havzasının yıllara göre ortalama yağış miktarı 300 mm'dir. Yağış miktarı yer şekillerine bağlı olarak değişmekte olup havza genelinde homojen dağılımlıdır. Havzadaki

ortalama sıcaklık 11,2°C olup yıllık maksimum ve minimum sıcaklık değerleri arasındaki fark oldukça büyüktür. Havza genel olarak Kuzey, Kuzeybatı ve Doğudan esen rüzgârların etkisi altındadır. Hâkim rüzgârların göl yüzeyindeki su üzerindeki etkisi oldukça ilgi çekicidir. Rüzgâra bağlı olarak göl suyunun sahil şeridinden yüzlerce metre çekildiği görülmüştür (Fizibilite Etüdü, 1997).

3. MATERYAL VE METOT

Yüksek lisans tezi kapsamında materyal olarak Tuz Gölü-Yavşan Tuzlası ham 2010 üretim ham tuz stoklarından alınan tuz numuneleri kullanılmıştır. Yığından – elle numune alma yöntemi kullanılarak üretim sırasında oluşturulan konik şekilli yığınların kuzey, güney, doğu ve batı cephelerinden, ağırlık merkezi seviyesindeki yükseklikten yüzeyin 30-40 cm içinden alınan numuneler her yığından 4 adet ve 1,5 kg ağırlığında olup toplam numune ağırlığı 60 kg'dır (Şekil 3.1.). Bu numuneler Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarında ve Cihanbeyli Madencilik Tuz A.Ş. Yavşan Tuzlası işletme laboratuvarında laboratuvar cihazları kullanılarak kalsiyum ve magnezyum iyonlarının içeriğinin tespiti amacıyla analizlere tabi tutulmuştur. Bu numuneler belirli katı oranlarında tuz sertliğini düşürmek için yıkanmış ve atık su üzerinde sertliği düşürmek amacıyla deneyler yapılmıştır.



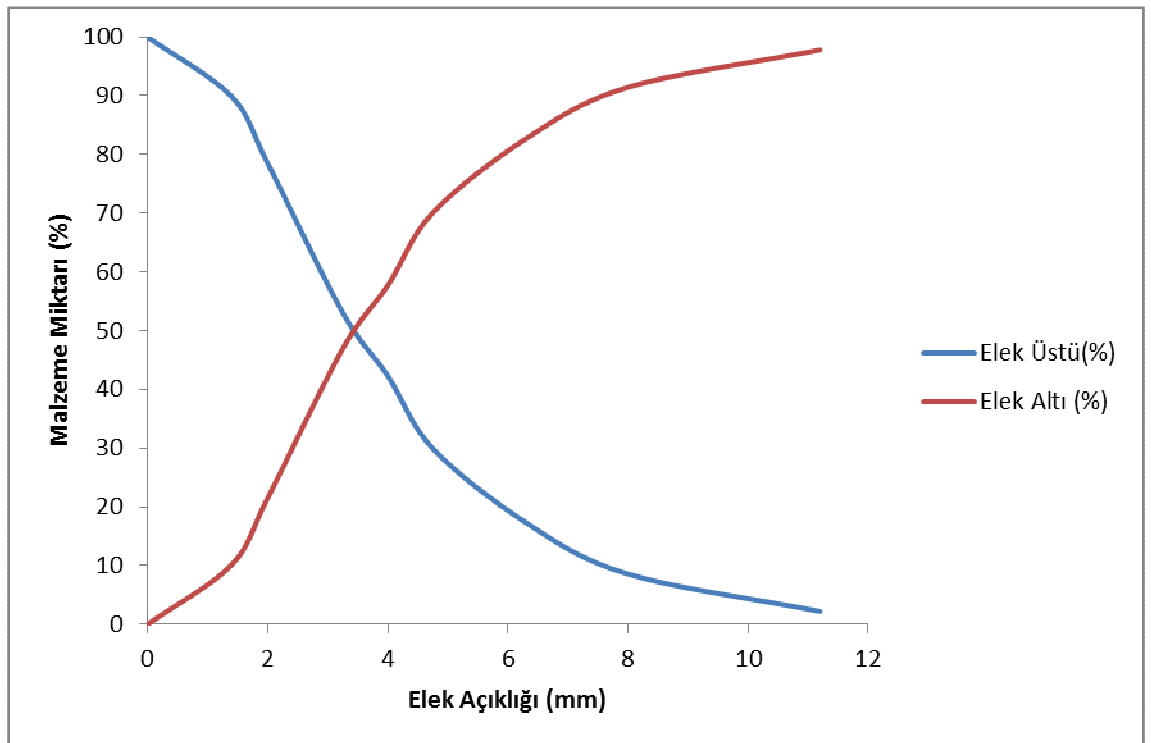
Şekil 3.1. Yığından Numune Alma Yöntemi

3.1. Materyal

Tuz Gölü'nde tuz üretimi modern tuz kazıma yöntemiyle yapılmakta olup üretilen tuz kimyasal olarak homojen yapıdadır. Gözlemlenen farklılıklar üretim yapılan havuzların buharlaşma döneminde maruz kaldığı iklim koşullarına bağlı olarak değişmektedir. 2010 yılında üretilen tuza ait elek analiz sonuçlarına göre ortalama tane boyutu 3,4 mm civarındadır. Elek analizi sonuçları ve grafiği Çizelge 3.1. ve Şekil 3.2.'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Ham Tuz Elek Analizi

Elek Açıklığı (mm)	Elek Üstü (%)	Kümülatif Elek Üstü (%)	Kümülatif Elek Altı (%)
+11,20	2,19	2,19	97,81
-11,20+8,00	6,37	8,56	91,44
-8,00+6,30	8,76	17,33	82,68
-6,30+4,75	12,59	29,91	70,09
-4,75+4,00	12,38	42,29	57,71
-4,00+3,25	10,74	53,03	46,97
-3,25+2,00	25,43	78,46	21,54
-2,00+1,40	11,38	89,84	10,16
-1,40	10,16	100,00	0



Şekil 3.2. Ham tuz Elek Analizi Grafiği

Alınan numunelerle yapılan kimyasal analizler sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Ham Tuz Kimyasal Özellikleri

Madde	Değer Aralığı
Sertlik (A.S.°)*	50-100
NaCl (%)	93-97
Ca ⁺² (%)	0,2-0,4
Mg ⁺² (%)	0,3-0,5
Cl ⁻ (%)	56-59
SO ₄ ⁻² (%)	0,5-1,5
Fe (ppm)	4-9
NH ₄ ⁺ (%)	0,4-0,8
F ⁻ (ppm)	18-22
Mn (ppm)	2-2,5
Serbest Cl ₂ (ppm)	1-1,5
Alkalilik (%)	0,05-0,1
Suda Çözünmeyen Madde(%)	0,15-0,25
Nem(%)	2-4
pH	8-9

*A.S.°:Alman Sertliği

3.2. Metot

Tüm analizler TSE 4474 – ISO 6059 Nolu standarda göre yapılmış ve tane büyüklüğü ile yıkama verimi arasındaki ilişkiyi açıklamak üzere her elek analizinde belirtilen fraksiyonlardaki malzemeler kullanılarak yapılmıştır.

3.2.1. Analizlerde Kullanılan Reaktifler ve Analiz İçin Hazırlanması

3.2.1.1. Tampon Çözeltinin Hazırlanması

TSE 4474 – ISO 6059 Nolu standarda göre tampon çözelti aşağıda belirtildiği gibi hazırlanmıştır.

Amonyum klorürün (NH₄Cl) 67,5 gramı, 570 mL amonyak çözeltisinde [%25 (m/m); p₂₀=0,910g/mL] çözülmüştür. EDTA disodyum magnezyum tuzundan (C₁₀H₁₂N₂₀O₈Na₂Mg) 5 g ilave edilir ve su ile 1000 mL'ye seyreltilmiştir. Çözelti, polietilen şişe içinde muhafaza edilmelidir. Çözeltinin 10 mL'si su ile 100 mL'ye seyreltilmiştir.

3.2.1.2. EDTA Çözeltisinin Hazırlanması

TSE 4474 – ISO 6059 Nolu standarda göre EDTA çözeltisi aşağıda belirtildiği gibi hazırlanmıştır.

$C(\text{Na}_2\text{EDTA})=10 \text{ mmol/L}$.

EDTA dihidrat disodyum tuzu ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 80°C 'da 2 saat kurutuldu. Daha sonra kurutulmuş olan bu tuzun 3,725 gramı suda çözüldü ve ölçülü balon içinde 1000 mL'ye seyreltilti. Çözelti derişimi düzenli aralıklarla kontrol edildi. Hazırlanan çözelti standart referans kalsiyum çözeltisi kullanılarak deney çözeltisine göre ayarlandı. Bu işlemde standart referans kalsiyum çözeltisinin 20 mL'si alınıp, 50 mL'ye seyreltilti.

EDTA çözeltisinin derişimi , c_1 , mmol/L olarak aşağıdaki bağıntıyla bulunur.

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_1}{V_2} \quad (4.1.)$$

Burada;

c_2 = Standart referans kalsiyum çözeltisinin derişimi, mmol/L,

V_1 = Standart referans kalsiyum çözeltisinin hacmi, mL,

V_2 = Ayarlama kullanılan EDTA çözeltisinin hacmi, mL'dir

3.2.1.3. Kalsiyum Standart Çözeltisinin Hazırlanması

TSE 4474 – ISO 6059 Nolu standarda göre kalsiyum standart çözeltisi aşağıda belirtildiği gibi hazırlanmıştır.

Saf kalsiyum karbonat, 150°C 'da 2 saat kurutulup desikatör içinde oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Kalsiyum karbonatın 1,001 gramı 50 mL'lik ölçülü balon jøjeye alındıktan sonra su ile nemlendirildi. Karbonatın tamamı çözününceye kadar damla damla 4 mol/L hidroklorik asit ilave edildi. Karbon dioksitin uzaklaşması için 200 mL su ilave edilip birkaç dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra metil kırmızısı indikatör çözeltisinden birkaç damla damlatılarak çözeltinin rengi portakal rengine dönene kadar 3 mol/L'lik amonyak çözeltisinden damla damla ilave edildi. Çözelti 1000 mL'lik ölçülü balon jøjeye aktarıldıktan sonra saf su ile ölçü

çizgisine kadar tamamlandı. Çözeltinin 1 mL'si 0,4008 mg (0,01 mmol) kalsiyum ihtiva eder.

3.2.1.4. Mordan Black 11, İndikatör Çözeltisinin Hazırlanması

TSE 4474 – ISO 6059 Nolu standarda göre Mordan Black 11, indikatör çözeltisi aşağıda belirtildiği gibi hazırlanmıştır.

Mordan Black 11, [1-(1-hidroksi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sülfonik asilin sodyum tuzu, [(C₂₀H₁₂N₃O₇SNa)]'nun 0,5g'ı 100 mL trietanolaminde [(HOCH₂CH₂)₃N] çözüldü. Çözeltinin viskozitesini azaltmak için trietanolamin yerine 25 mL'ye kadar etanol ilave edilebilir.

3.2.2. Analiz İşlemlerinde Kullanılan Diğer Laboratuvar Malzemeleri

Deneyler sırasında kullanılan malzemeler, 25 mL kapasiteli, 0,05 mL taksimatlı, sınıf A veya eşdeğer özellikte olan büret, genel laboratuvar malzemeleri, elek analiz seti, spektrofotometre olarak sıralanabilir.

3.2.3. İşlem

3.2.3.1. Deney Çözeltisinin Hazırlanması

Çok miktarda partiküllü madde içeren numuneler alınmasından hemen sonra 0,45 µm göz açıklığındaki süzgeçten süzülmüştür. Bunun dışındaki numunelere ön işlem gerekmemektedir. Süzme sırasında bir miktar kalsiyum ve magnezyum kaybolma riski vardır.

3.2.3.2. Tayin

Deney çözeltisinin 50 mL'si, pipet ile 250 mL'lik bir ölçülü balona alınıp 4 mL tampon çözeltisi ilave edilmiştir ve ardından 3 damla Mordan Black 11 indikatörü

damlatılmıştır. Çözeltinin rengi kırmızı bordo şarabı veya viyole rengine olarak sabitlendirilmiştir. Dönüm noktasına ulaşıncaya kadar yavaş yavaş EDTA ile titre edilmiştir. Renk değişiminin gözlemlendiği andaki EDTA hacmi hesaplamalarda kullanılmak üzere not alınmıştır.

3.2.4. Sonuçların Gösterilmesi

Kalsiyum ve magnezyum muhtevasının toplamı C_{Ca+Mg} mmol/L olarak aşağıdaki bağıntı ile bulunur.

$$C_{Ca+Mg} = \frac{c1+V3}{V0} \quad (4.2.)$$

Burada;

$c1$; EDTA çözeltisinin derişimi, mmol/L

$V0$; Deneç çözeltisinin hacmi, mL (normal olarak 50 mL)

$V3$; Titrasyonda kullanılan EDTA çözeltisinin hacmi, mL'dir

İşlemin tekrarlanabilirliği; 0,4 mmol/L'dir ve bu derişim EDTA çözeltisinin yaklaşık olarak 2 damlasına karşılık gelir.

3.3. Su Sertlik Kavramları

Su sertliği suda kalsiyum ve magnezyum içeriğini tanımlamak için kullanılan eski bir kavramdır. Değişik ülkelerde toplam sertlik, karbonat sertliği gibi farklı sertlik kavramları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir.

Toplam sertlik: Kalsiyum ve magnezyumun toplam derişimidir.

Karbonat sertliği: Suda, karbonat ve hidrojen karbonat muhtevalarına eşdeğer olup toplam sertliğin bir kısmıdır (TSE4474 – ISO 6059, 1998).

Tuz sertliği ise; saf suya belirli katı oranına bağılı kalınarak katılan tuzun bünyesindeki kalsiyum ve magnezyum iyonlarının suya karışması sonucu ölçülen su sertliğine eşittir. Dolayısıyla bir maddenin sertlik kavramından bahsedebilmek için o

maddenin suda çözüldürülmesi elde edilen çözeltinin sertlik analizine tabi tutulması gerekir.

3.3.1. Sertlik Değerleri

Kimya literatüründe kullanılan sertlik kavramları ve dönüşüm tablosu aşağıdaki gibidir (Çizelge 3.3.) (TSE4474 – ISO 6059, 1998).

- Alman Sertlik Derecesi (1° A.S.): 10 mg/L'lik veya 0,178 mmol/L derişimindeki kalsiyum oksitin sebep olduğu sertliktir.
- Fransız Sertlik Derecesi (1 degree F): 10 mg/L'lik veya 0,1 mmol/L derişimindeki kalsiyum karbonattan gelen sertliktir.
- İngiliz Sertlik Derecesi (1° Clark): 14,3 mg/ L'lik veya 0,1 mmol/ L derişimindeki kalsiyum karbonattan gelen sertliktir.

Çizelge 3.3. Sertlik Değerleri Dönüşüm Tablosu (TSE4474 – ISO 6059, 1998)

		Alman	İngiliz	Fransız
		mmol/ L	°Clark	degree F
		1	5,61	10
Alman	°A.S.	0,178	1	1,78
İngiliz	°Clark	0,143	0,8	1,43
Fransız	degree F	0,1	0,56	1

3.4. Tuz Bünyesinden Ca⁺² ve Mg⁺² İyonlarının Giderimi Çalışmaları

3.4.1. Tuz/Su Oranının Sertlik Giderimine Etkisi Deneyleri

Çalışmalarda işletme bünyesinden alınan numune elenmiş ve her bir fraksiyonun sertliği ölçülmüştür. Daha sonra bu fraksiyonlar ayrı ayrı 1/0,5; 1/0,8; 1/1; 1/1,3; 1/1,5; 1/1,8; 1/2; 1/4 Tuz/Su oranlarında 15 dakika süreyle yıkanmıştır. Yıkama sonrası elde edilen tuzun sertliği ölçülmüş ve elde edilen değerler Çizelge 3.4.'de verilmiştir.

Yıkama sonrası elde edilen suyun analizi Çizelge 3.5.'de verilmiştir. Amaç; tesisin su ihtiyacının büyük bir kısmının bu sudan sağlanması ve fire olarak adlandırılan tuzun da bu su içinde bulunması dolayısıyla tuz kaybının da en aza indirilmesidir. Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının CO₃⁻² iyonları ile kararlı bileşikler oluşturmasından faydalanarak su içerisindeki ilgili iyonların çöktürülmesi ile suyun kalsiyum ve magnezyum

derişimlerinin düşürülebileceği düşünölmüştür. İlgili iyonların CO_3^{-2} iyonları ile aşığıdaki reaksiyonu vermesi beklenir;



Eşitlik 4.3 ve 4.4 göröleceği üzere, reaksiyon sonucu oluşun bileşiklerin çözünürlük çarpımı ($K_{\text{çç}}$) değerlerinin çok küçük olması Ca^{+2} Mg^{+2} iyonlarının karbonat iyonları (CO_3^{-2}) ile kararlı katı bileşikler oluşturmasına neden olur. Karbonat iyonları kaynağı olarak Na_2CO_3 kullanılmıştır. Yıkama işleminin sonucu atık sudan 50 mL alınıp stokiyometrik oran 1/1 olacak şekilde Na_2CO_3 ile çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda meydana gelen kalsiyum ve magnezyum iyon derişimi farkı yine Çizelge 3.5. ve Şekil 3.3.'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Yıkama Sonrası Analiz Sonuçları

Tuz/Su Oranı	Elek Açıklığı (mm)	Ham Tuz Sertliği (A.S.°)	Yıkanmış Tuz Sertliği (A.S.°)	Tuz Kaybı (%)
1/0.5	+11,20	56,00	50,40	20,00
	-11,20+8,00	56,00	49,26	19,00
	-8,00+6,30	56,00	48,16	19,00
	-6,30+4,75	56,00	48,16	18,50
	-4,75+4,00	56,00	47,04	18,00
	-4,00+3,25	56,00	44,80	18,00
	-3,25+2,00	56,00	43,68	16,50
	-2,00+1,40	56,00	41,44	16,00
	-1,40	56,00	41,44	15,00
1/0.8	+11,20	56,00	44,80	32,00
	-11,20+8,00	56,00	43,68	32,00
	-8,00+6,30	56,00	42,56	32,00
	-6,30+4,75	56,00	42,56	31,00
	-4,75+4,00	56,00	40,32	31,00
	-4,00+3,25	56,00	39,20	30,00
	-3,25+2,00	56,00	38,08	29,00
	-2,00+1,40	56,00	36,95	29,00
	-1,40	56,00	35,84	29,00
1/1	+11,20	56,00	42,56	33,00
	-11,20+8,00	56,00	42,56	33,00
	-8,00+6,30	56,00	41,44	32,00
	-6,30+4,75	56,00	40,32	32,00
	-4,75+4,00	56,00	38,08	31,00
	-4,00+3,25	56,00	38,08	30,00
	-3,25+2,00	56,00	33,60	30,00
	-2,00+1,40	56,00	31,36	30,00
	-1,40	56,00	31,36	30,00

Çizelge 3.4. Yıkama Sonrası Analiz Sonuçları'nın devamı.

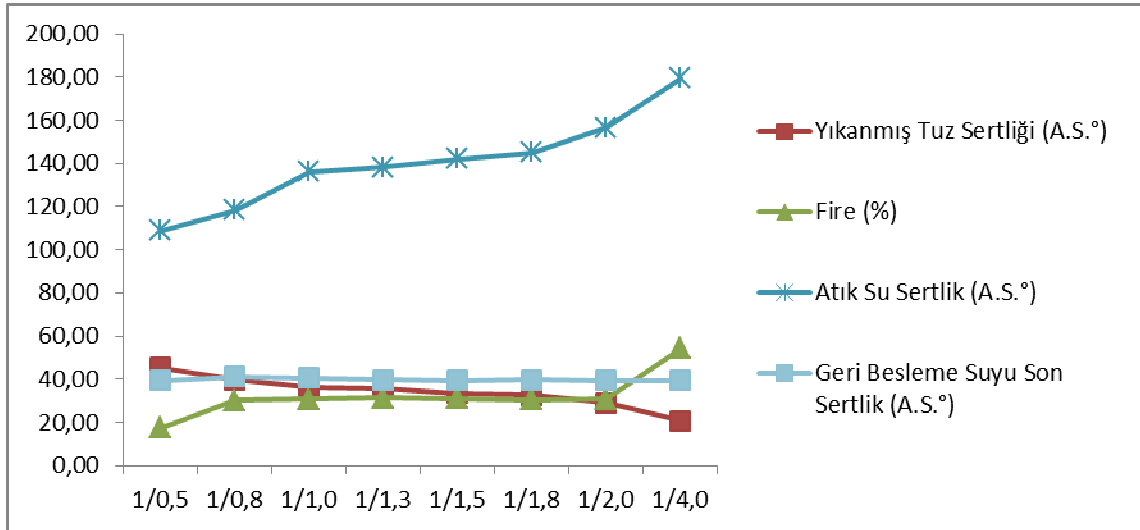
	+11,20	56,00	41,44	33,00
	-11,20+8,00	56,00	40,32	33,00
	-8,00+6,30	56,00	40,32	32,00
	-6,30+4,75	56,00	38,08	32,00
/1.3	-4,75+4,00	56,00	36,96	32,00
	-4,00+3,25	56,00	34,72	31,00
	-3,25+2,00	56,00	33,60	31,00
	-2,00+1,40	56,00	32,48	31,00
	-1,40	56,00	31,36	30,00
	+11,20	56,00	39,20	34,00
	-11,20+8,00	56,00	39,20	33,00
	-8,00+6,30	56,00	38,08	32,00
	-6,30+4,75	56,00	36,96	32,00
1/1.5	-4,75+4,00	56,00	34,72	32,00
	-4,00+3,25	56,00	33,60	31,00
	-3,25+2,00	56,00	31,36	30,00
	-2,00+1,40	56,00	30,24	30,00
	-1,40	56,00	28,00	30,00
	+11,20	56,00	48,16	33,00
	-11,20+8,00	56,00	43,68	33,00
	-8,00+6,30	56,00	36,96	32,00
	-6,30+4,75	56,00	35,84	31,00
1/1.8	-4,75+4,00	56,00	33,60	31,00
	-4,00+3,25	56,00	31,58	31,00
	-3,25+2,00	56,00	30,24	30,00
	-2,00+1,40	56,00	28,00	29,00
	-1,40	56,00	25,76	29,00
	+11,20	56,00	34,72	34,00
	-11,20+8,00	56,00	34,72	34,00
	-8,00+6,30	56,00	33,60	33,00
	-6,30+4,75	56,00	31,36	33,00
1/2	-4,75+4,00	56,00	30,24	32,00
	-4,00+3,25	56,00	30,24	30,00
	-3,25+2,00	56,00	28,00	30,00
	-2,00+1,40	56,00	25,76	29,00
	-1,40	56,00	21,28	28,00
	+11,20	56,00	28,00	58,50
	-11,20+8,00	56,00	28,00	58,00
	-8,00+6,30	56,00	26,88	57,00
	-6,30+4,75	56,00	25,76	57,00
1/4	-4,75+4,00	56,00	23,52	56,00
	-4,00+3,25	56,00	21,28	54,00
	-3,25+2,00	56,00	16,80	53,00
	-2,00+1,40	56,00	15,68	51,00
	-1,40	56,00	14,56	50,00

Çizelge 3.5. Atık su ve geri besleme suyuna ait ölçümler

Tuz/Su Oranı	Elek Açıklığı (mm)	Atık Su Sertlik (A.S.°)	Atık su Ca+Mg İçeriği (mmol)	Gerekli Na ₂ CO ₃ (mmol)	Kullanılan Na ₂ CO ₃ (mmol)	Bekleme Süresi (dak.)	Geri Besleme Suyu Ca+Mg İçeriği (mmol)	Geri Besleme Suyu Son Sertlik (A.S.°)
1/0.5	+11,20	101,12	36,00	36,00	37,00	50	14,30	40,17
	-11,20+8,00	103,93	37,00	37,00	38,00	50	13,90	39,04
	-8,00+6,30	103,93	37,00	37,00	38,00	50	13,90	39,04
	-6,30+4,75	105,34	37,50	37,50	38,50	50	14,00	39,33
	-4,75+4,00	106,74	38,00	38,00	39,00	50	14,40	40,45
	-4,00+3,25	109,55	39,00	39,00	40,00	50	14,00	39,33
	-3,25+2,00	109,55	39,00	39,00	40,00	50	13,90	39,04
	-2,00+1,40	115,17	41,00	41,00	42,00	50	14,10	39,61
-1,40	115,17	41,00	41,00	42,00	50	14,10	39,61	
1/0.8	+11,20	106,74	38,00	38,00	39,00	50	20,00	56,18
	-11,20+8,00	109,55	39,00	39,00	40,00	50	19,00	53,37
	-8,00+6,30	112,36	40,00	40,00	41,00	50	18,50	51,97
	-6,30+4,75	114,33	40,70	40,70	47,00	50	17,00	47,75
	-4,75+4,00	115,17	41,00	41,00	42,00	50	16,00	44,94,
	-4,00+3,25	117,13	41,70	41,70	42,70	50	14,70	41,29
	-3,25+2,00	122,50	43,61	42,50	43,50	50	12,39	34,80
	-2,00+1,40	124,04	44,16	43,00	44,00	50	12,14	34,10
-1,40	125,81	44,79	44,00	45,00	50	11,80	33,15	
1/1	+11,20	129,21	46,00	46,00	40,00	50	17,00	47,75
	-11,20+8,00	129,78	46,20	46,20	43,00	50	16,00	44,94
	-8,00+6,30	127,81	45,50	45,50	45,50	50	15,20	42,70
	-6,30+4,75	126,40	45,00	45,00	45,50	50	15,20	42,70
	-4,75+4,00	132,02	47,00	47,00	48,00	50	14,00	39,33
	-4,00+3,25	134,27	47,80	47,80	49,80	50	13,90	39,04
	-3,25+2,00	143,26	51,00	51,00	54,00	50	13,90	39,04
	-2,00+1,40	143,26	51,00	51,00	55,00	50	13,90	39,04
-1,40	143,26	51,00	51,00	57,00	50	13,90	39,04	
1/1.3	+11,20	126,40	45,00	45,00	45,00	50	15,50	43,54
	-11,20+8,00	128,09	45,60	45,60	46,00	50	14,80	41,57
	-8,00+6,30	129,49	46,10	46,10	47,00	50	14,20	39,89
	-6,30+4,75	132,02	47,00	47,00	48,00	50	14,00	39,33
	-4,75+4,00	135,39	48,20	48,20	49,20	50	14,10	39,61
	-4,00+3,25	137,64	49,00	49,00	50,00	50	13,90	39,04
	-3,25+2,00	143,26	51,00	51,00	52,50	50	14,00	39,33
	-2,00+1,40	145,22	51,70	51,70	53,50	50	14,10	39,61
-1,40	146,07	52,00	52,00	54,00	50	14,00	39,33	
1/1.5	+11,20	129,21	46,00	46,00	47,00	50	14,00	39,33
	-11,20+8,00	132,02	47,00	47,00	48,00	50	14,10	39,61
	-8,00+6,30	134,83	48,00	48,00	49,00	50	14,00	39,33
	-6,30+4,75	136,52	48,60	48,60	49,60	50	14,20	39,89
	-4,75+4,00	140,45	50,00	50,00	51,00	50	13,90	39,04
	-4,00+3,25	143,26	51,00	51,00	52,00	50	14,20	39,89
	-3,25+2,00	144,66	51,50	51,50	52,50	50	14,00	39,33
	-2,00+1,40	148,88	53,00	53,00	54,00	50	14,00	39,33
-1,40	151,69	54,00	54,00	55,00	50	14,10	39,61	
1/1.8	+11,20	129,21	46,00	46,00	47,00	50	14,30	40,17
	-11,20+8,00	129,21	46,00	46,00	47,00	50	14,50	40,73
	-8,00+6,30	134,83	48,00	48,00	47,00	50	14,00	39,33
	-6,30+4,75	136,24	48,50	48,50	47,00	50	14,00	39,33
	-4,75+4,00	140,45	50,00	50,00	47,00	50	13,90	39,04
	-4,00+3,25	146,07	52,00	52,00	47,00	50	14,20	39,89
	-3,25+2,00	148,88	53,00	53,00	47,00	50	14,30	40,17
	-2,00+1,40	157,30	56,00	56,00	47,00	50	14,00	39,33
-1,40	160,11	57,00	57,00	47,00	50	14,20	39,89	

Çizelge 3.5. Atık su ve geri besleme suyuna ait ölçümler'in devamı.

1/2	+11,20	143,26	51,00	51,00	52,00	50	14,00	39,33
	-11,20+8,00	146,07	52,00	52,00	53,10	50	13,80	38,76
	-8,00+6,30	148,88	53,00	53,00	54,30	50	13,90	39,04
	-6,30+4,75	153,09	54,50	54,50	55,50	50	14,30	40,17
	-4,75+4,00	157,30	56,00	56,00	57,00	50	14,10	39,61
	-4,00+3,25	157,30	56,00	56,00	57,00	50	14,00	39,33
	-3,25+2,00	160,11	57,00	57,00	58,00	50	13,90	39,04
	-2,00+1,40	165,73	59,00	59,00	60,00	50	14,00	39,33
	-1,40	157,30	56,00	56,00	61,00	50	14,00	39,33
1/4	+11,20	162,92	58,00	58,00	59,00	50	14,10	39,61
	-11,20+8,00	162,92	58,00	58,00	59,00	50	14,20	39,89
	-8,00+6,30	165,73	59,00	59,00	60,00	50	14,00	39,33
	-6,30+4,75	157,30	56,00	56,00	61,00	50	13,90	39,04
	-4,75+4,00	174,16	62,00	62,00	63,00	50	13,90	39,04
	-4,00+3,25	178,37	63,50	63,50	64,50	50	13,90	39,04
	-3,25+2,00	191,01	68,00	68,00	69,00	50	14,20	39,89
	-2,00+1,40	193,82	69,00	69,00	70,00	50	14,00	39,33
	-1,40	196,63	70,00	70,00	71,00	50	14,10	39,61



Şekil 3.3. Yıkama Sonrası Atık Su, Geri Besleme Suyu, ve Yıkamış Tuz Sertliğine Ait değişim Grafiği

Çizelgeye göre yıkama işleminde kullanılan su miktarının tuz miktarına oranı arttıkça tuz sertliğinin düştüğü ancak ham tuz kaybının da arttığı gözlenmektedir. 1/2 Tuz/Su oranına kadar sertlik ve ham tuz kaybında farklı bir değişim gözlenemezken 1/4 Tuz/Su oranında ham tuz kaybının yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Çizelgede dikkat çeken diğer bir konu da 1/0,5 Tuz / Su oranında geri besleme suyu ve atık suyundaki sertliğin çok düşük olmasıdır. Bunun sebebi ise az miktardaki suyun tuza tam temas edemeyişi sebebiyle tuz bünyesinden Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarını alamamasıdır.

Yapılan deneyler sonucunda uygun olan yıkama şeklinin 1 kg tuzun 2 L suda yıkanması şeklinde olduğu tuz sertliğindeki düşüş ve ham tuz kaybı oranına bakılarak tespit edilmiştir.

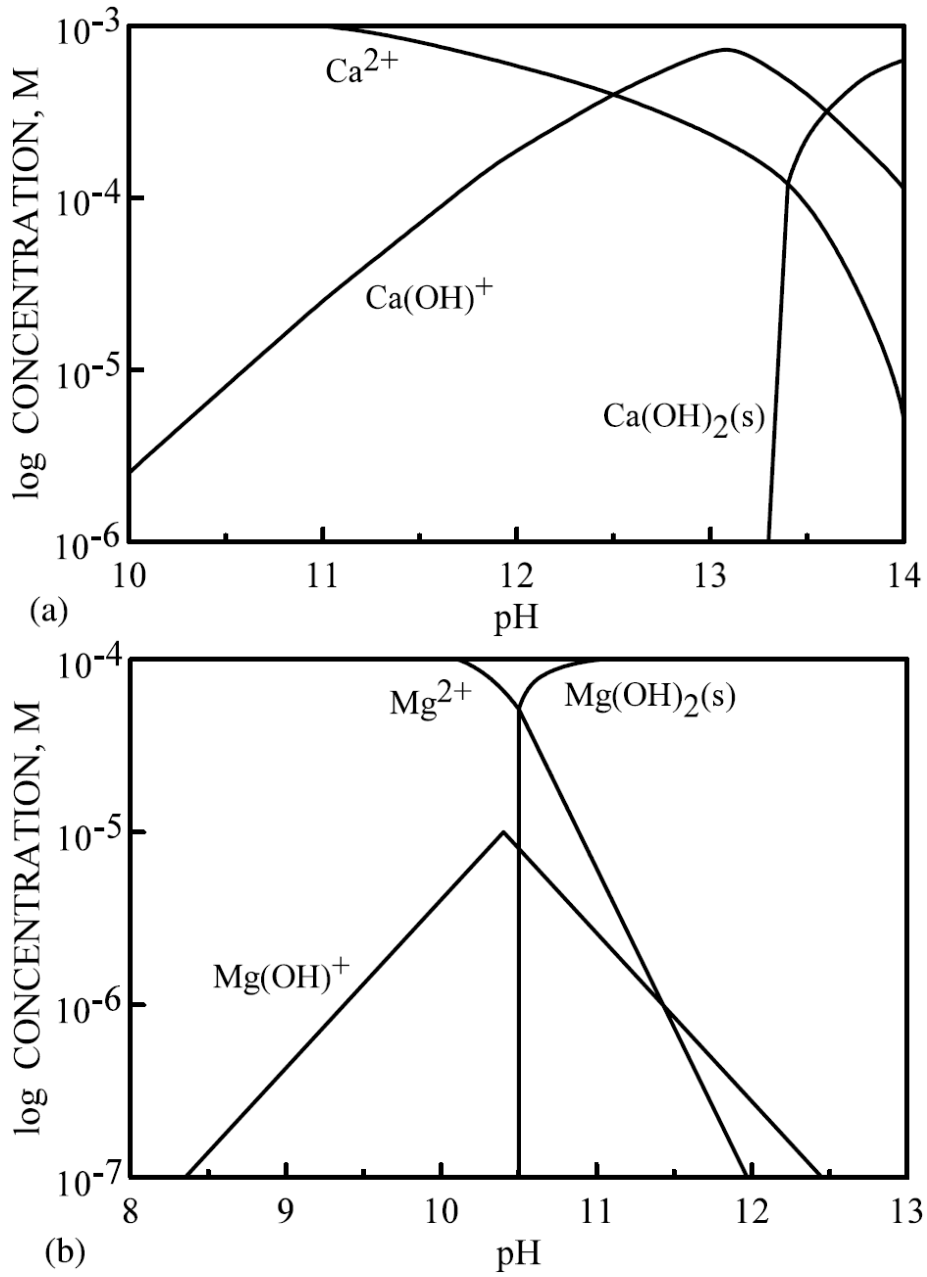
3.4.2. pH Değerinin Sertlik Giderimine Etkisi Deneyleri

Daha önce fraksiyonlara ayrılan ham tuz 1/2 Tuz/Su oranında 15 dakika süreyle yıkanmıştır. 1000 gram ham tuz sertliği ölçülerek 2000 mL su ile laboratuvar ortamında 15 dakika süre ile yıkanmıştır. Yıkama sonrası elde edilen atık suyun suyun içerisindeki kalsiyum ve magnezyum iyonlarının CO_3^{-2} iyonları ile kararlı bileşikler oluşturarak suda çökebileceği düşünülmüştür. Aşağıdaki reaksiyon denkleminde göre ortamda bulunan CO_3^{-2} iyonlarının suyun iyonlaşma özelliği nedeniyle oluşabilecek H^+ iyonları nedeniyle ortamda tükeneceği düşünülerek pH'ın artırılarak bu etkinin azaltılması amaçlanmıştır.



CaCO_3 ve MgCO_3 bazik ortamda daha hızlı oluşacağından uygun pH aralığının belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Ayrıca CO_3^{-2} iyonlarının durağan kalacağı pH aralığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6. ve Şekil 3.5'de verilmiştir. pH aralığını yakalamak amacıyla kullanılan NaOH gerek maliyeti gerekse tuz bünyesine karışmak suretiyle oluşturabileceği olumsuz etki sebebiyle mümkün olan en az miktarda tercih edilmelidir.

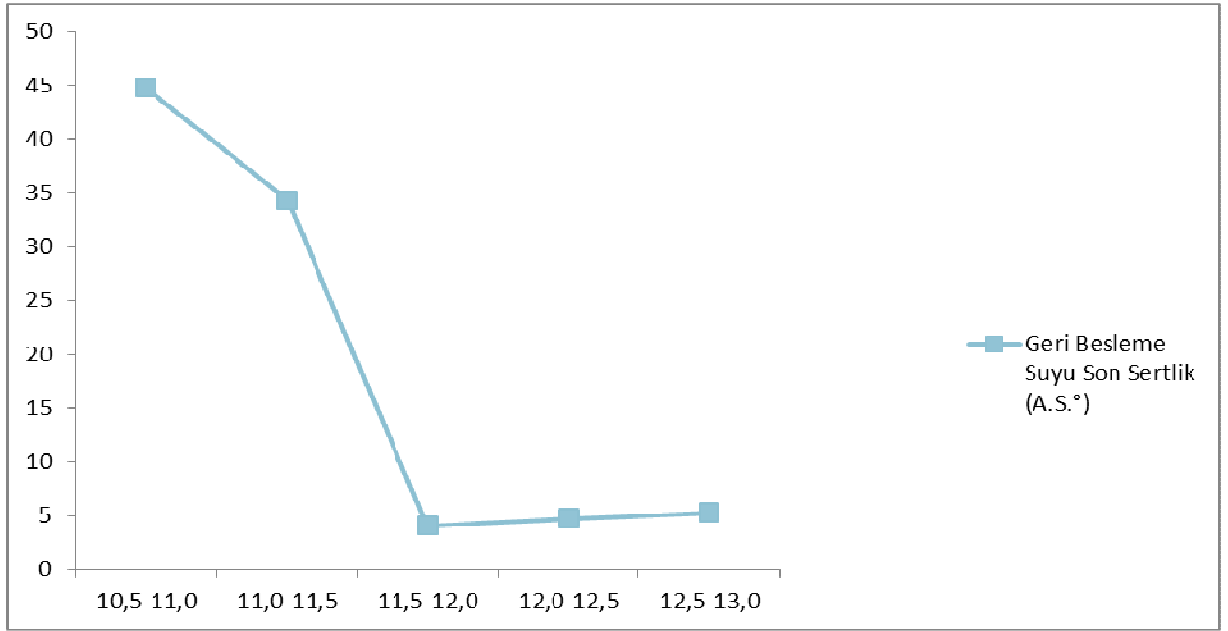
Yıkama sonrası elde edilen suyun pH değerleri 10,0 – 10,5; 10,5 – 11,0; 11,0 – 11,5; 11,5 – 12,0; 12,0 – 12,5; 12,5 – 13,0 aralıklarında tutularak sodyum karbonat ilavesi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4.'de Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının pH'a bağlı dağılım diyagramları verilmiştir. Diyagramlardan da anlaşılacağı üzere pH 13'den sonra Ca^{+2} iyonları $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katısı şeklinde çöktüğü görülmektedir. Mg^{+2} iyonları ise pH 10,5'den sonra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ katısı şeklinde çökmektedir. Bu sebeple pH 11,5 - 12,0 ve pH 12,0 - 12,5 aralığında stokiometrik oran deneyleri yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.4. Özel Dağılım Diyagramları (Özkan A., Yekeler M., 2004)

Çizelge 3.6. Atık su ve geri besleme suyuna ait ölçümler (Tuz / Su Oranı : 1/2)

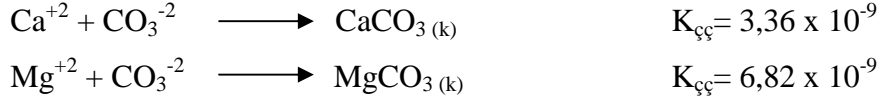
pH Aralığı	Elek Açıklığı (mm)	Atık Su Sertlik (A.S.°)	Atık su Ca+Mg İçeriği (mmol)	Gerekli Na ₂ CO ₃ (mmol)	Kullanılan Na ₂ CO ₃ (mmol)	Bekleme Süresi (dak.)	Geri Besleme Suyu Ca+Mg İçeriği (mmol)	Geri Besleme Suyu Son Sertlik (A.S.°)
10,5-11,0	+11,20	143,26	51,00	51,00	52,00	50	16,00	44,94
	-11,20+8,00	146,07	52,00	52,00	53,10	50	15,80	44,38
	-8,00+6,30	148,88	53,00	53,00	54,30	50	15,70	44,10
	-6,30+4,75	153,09	54,50	54,50	55,50	50	16,00	44,94
	-4,75+4,00	157,30	56,00	56,00	57,00	50	16,10	45,22
	-4,00+3,25	157,30	56,00	56,00	57,00	50	16,00	44,94
	-3,25+2,00	160,11	57,00	57,00	58,00	50	15,90	44,66
	-2,00+1,40	165,73	59,00	59,00	60,00	50	15,90	44,66
	-1,40	157,30	56,00	56,00	61,00	50	16,00	44,94
11,0-11,5	+11,20	143,26	51,00	51,00	52,00	50	12,00	33,71
	-11,20+8,00	146,07	52,00	52,00	53,10	50	12,50	35,11
	-8,00+6,30	148,88	53,00	53,00	54,30	50	12,60	35,39
	-6,30+4,75	153,09	54,50	54,50	55,50	50	12,10	33,99
	-4,75+4,00	157,30	56,00	56,00	57,00	50	12,00	33,71
	-4,00+3,25	157,30	56,00	56,00	57,00	50	12,30	34,55
	-3,25+2,00	160,11	57,00	57,00	58,00	50	12,00	33,71
	-2,00+1,40	165,73	59,00	59,00	60,00	50	12,40	34,83
	-1,40	157,30	56,00	56,00	61,00	50	12,30	34,55
11,5-12,0	+11,20	143,26	51,00	51,00	52,00	50	1,48	4,16
	-11,20+8,00	146,07	52,00	52,00	53,10	50	1,50	4,21
	-8,00+6,30	148,88	53,00	53,00	54,30	50	1,45	4,07
	-6,30+4,75	153,09	54,50	54,50	55,50	50	1,45	4,07
	-4,75+4,00	157,30	56,00	56,00	57,00	50	1,43	4,02
	-4,00+3,25	157,30	56,00	56,00	57,00	50	1,41	3,96
	-3,25+2,00	160,11	57,00	57,00	58,00	50	1,44	4,04
	-2,00+1,40	165,73	59,00	59,00	60,00	50	1,48	4,16
	-1,40	157,30	56,00	56,00	61,00	50	1,40	3,93
12,0-12,5	+11,20	143,26	51,00	51,00	52,00	50	1,70	4,78
	-11,20+8,00	146,07	52,00	52,00	53,10	50	1,65	4,63
	-8,00+6,30	148,88	53,00	53,00	54,30	50	1,68	4,72
	-6,30+4,75	153,09	54,50	54,50	55,50	50	1,64	4,61
	-4,75+4,00	157,30	56,00	56,00	57,00	50	1,66	4,66
	-4,00+3,25	157,30	56,00	56,00	57,00	50	1,68	4,72
	-3,25+2,00	160,11	57,00	57,00	58,00	50	1,70	4,78
	-2,00+1,40	165,73	59,00	59,00	60,00	50	1,70	4,78
	-1,40	157,30	56,00	56,00	61,00	50	1,69	4,75
12,5-13,0	+11,20	143,26	51,00	51,00	52,00	50	1,84	5,17
	-11,20+8,00	146,07	52,00	52,00	53,10	50	1,83	5,14
	-8,00+6,30	148,88	53,00	53,00	54,30	50	1,84	5,17
	-6,30+4,75	153,09	54,50	54,50	55,50	50	1,82	5,11
	-4,75+4,00	157,30	56,00	56,00	57,00	50	1,85	5,20
	-4,00+3,25	157,30	56,00	56,00	57,00	50	1,89	5,31
	-3,25+2,00	160,11	57,00	57,00	58,00	50	1,90	5,34
	-2,00+1,40	165,73	59,00	59,00	60,00	50	1,87	5,25
	-1,40	157,30	56,00	56,00	61,00	50	1,87	5,25



Şekil 3.5. Geri Besleme Suyu Son Sertliğinin pH'a Bağlı Değişim Grafiği

3.4.3. NaCO₃ Derişiminin Sertlik Giderimine Etkisi Deneyleri

Stokiyometri, kelime anlamıyla element ölçümü demektir. Yani; kimyasal bir tepkimeye giren ve çıkan maddeler arasındaki kütleli (bazen de hacimsel) hesaplamalarla ilgilidir. Bu tanımdan yola çıkarak Aşağıdaki reaksiyona göre kalsiyum ve magnezyum toplam derişimi kadar Na₂CO₃ kullanılması gerekmektedir.



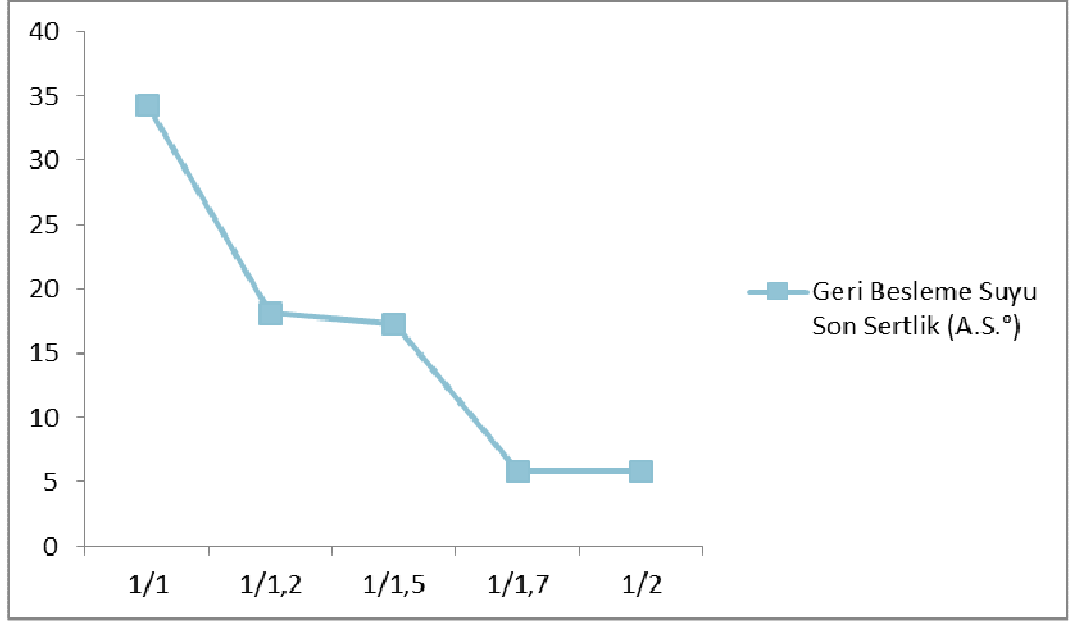
Bu oranın artırılmasının yarar sağlayacağı düşüncesiyle stokiyometrik oran 1/1; 1/1,2; 1/1,5; 1/1,7; 1/2 olacak şekilde deneyler yapılmış ve elde edilen değerler Çizelge 3.7. ve Şekil 3.6.'da belirtilmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan tüm analizlerde kullanılan terazi hassasiyetinden dolayı gerekli Na₂CO₃ miktarı ve kullanılan Na₂CO₃ miktarı tam olarak eşitlenememiştir. Bu deney sonucunda da görüldüğü üzere bu eşitsizlik deney sonuçlarına etki etmemiştir.

Yapılan deneyler sonucunda stokiyometrik oranın 1/1,5'i aştığı durumlarda geri besleme suyunun sertliğinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Dolayısıyla en uygun stokiyometrik oran 1/1,5 olarak seçilmiş ve pH aralığı olarak da pH 12,0 - 12,5 aralığı uygun görülmüştür.

Çizelge 3.7. Atık su ve geri besleme suyuna ait ölçümler (Tuz / Su Oranı : 1/2)

Stokiyometrik Oran	pH Aralığı	Atık Su Sertlik (A.S.°)	Atık su Ca+Mg İçeriği (mmol)	Gerekli Na ₂ CO ₃ (mmol)	Kullanılan Na ₂ CO ₃ (mmol)	Bekleme Süresi (dak.)	Geri Besleme Suyu Ca+Mg İçeriği (mmol)	Geri Besleme Suyu Son Sertlik (A.S.°)
1/1	11,50-12,00	156,69	55,78	55,78	55,78	50	15,93	44,75
	12,00-12,50	156,69	55,78	55,78	55,78	50	12,20	34,27
1/1,2	11,50-12,00	156,69	55,78	55,78	66,94	50	11,00	30,90
	12,00-12,50	156,69	55,78	55,78	66,94	50	6,45	18,12
1/1,5	11,50-12,00	156,69	55,78	55,78	83,67	50	10,20	28,65
	12,00-12,50	156,69	55,78	55,78	83,67	50	2,10	5,90
1/1,7	11,50-12,00	156,69	55,78	55,78	94,83	50	10,00	28,09
	12,00-12,50	156,69	55,78	55,78	94,83	50	2,07	5,81
1/2	11,50-12,00	156,69	55,78	55,78	111,56	50	9,9	27,81
	12,00-12,50	156,69	55,78	55,78	111,56	50	2,07	5,81



Şekil 3.6. Geri Besleme Suyu Son Sertliğinin Stokiyometrik Orana Bağlı Değişim Grafiği (pH: 12,00 – 12,50)

3.5. Tekrar Yıkama Deneyleri

3.5.1. Sürekli Ham tuz Yıkama Deneyi

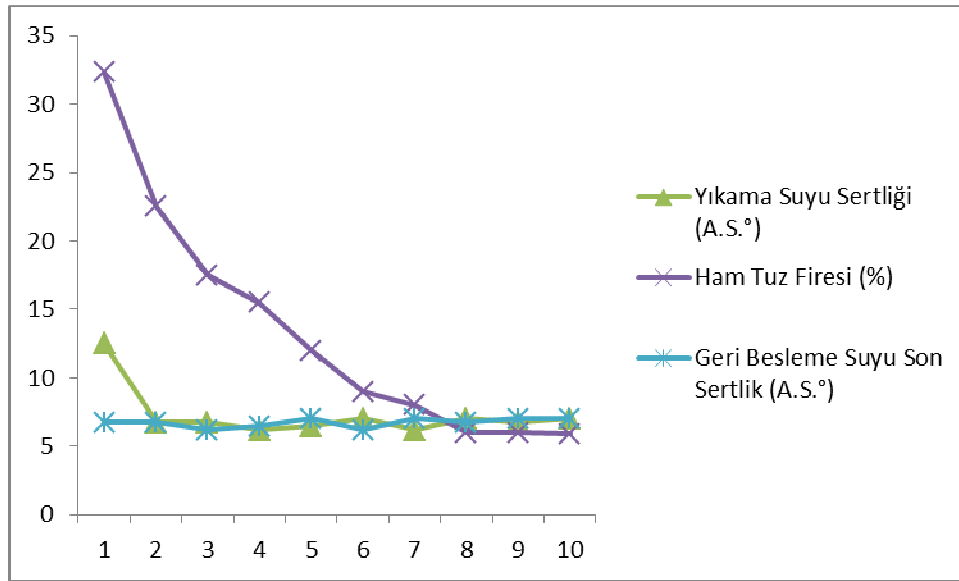
Bu deneyde de ilk olarak 2000 mL suda 1000 gram ham tuz yıkanmış ve yıkama atık suyunun doymuş hale gelmesi sağlanmıştır. Yıkanan tuz 120 °C’de kurutularak gerekli analizler yapılmıştır. Daha sonra atık su analizleri yapılarak uygun stokiyometrik oranda sodyum karbonat karıştırılıp bekletilmiş ve çökme sağlanmıştır. Elde edilen yeni su ile uygun katı oranında yeni ham tuz yıkanmıştır. Bu deneyin ardından yıkanmış tuza gerekli analizler yapılmıştır. Yeni atık suya analiz yapıldıktan sonra uygun stokiyometrik oranda sodyum karbonat katılarak çökme sağlanmıştır. Bu yöntem tekrarlanarak sürekli ham tuz yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde Edilen sonuçlar Çizelge 3.8., Çizelge 3.9. ve Şekil 3.7’deki gibidir.

Çizelge 3.8. Ham Tuz Yıkama Deneyi Sertlik ve Tuz Kaybı Ölçümleri (Tuz/Su Oranı:1/2, pH:12-12,5, Stokiyometrik Oran:1/1,5)

Deney No	Ham Tuz Sertliği (A.S.°)	Yıkama Suyu Sertliği (A.S.°)	Yıkanmış Tuz Sertliği (A.S.°)	Atık Su Sertliği (A.S.°)	Yıkama Suyu Kaybı (%)	Ham Tuz Kaybı (%)
1	58,00	12,50	30,00	134,83	3,40	32,30
2	58,00	6,74	31,50	61,80	4,10	22,50
3	58,00	6,74	31,50	53,37	4,40	17,50
4	58,00	6,18	33,40	42,13	4,00	15,50
5	58,00	6,46	32,10	37,92	4,60	12,00
6	58,00	7,02	30,20	36,52	4,60	9,00
7	58,00	6,18	33,40	33,71	4,50	8,00
8	58,00	7,02	30,20	32,30	4,10	6,00
9	58,00	6,74	32,10	32,30	4,50	6,00
10	58,00	7,02	30,20	30,90	4,40	5,90

Çizelge 3.9. Atık su ve geri besleme suyuna ait ölçümler (Tuz/Su Oranı:1/2, pH:12-12,5, Stokiyometrik Oran:1/1,5)

Deney No	Atık Su Sertlik (A.S.°)	Atık su Ca+Mg İçeriği (mmol)	Gerekli Na ₂ CO ₃ (mmol)	Kullanılan Na ₂ CO ₃ (mmol)	Bekleme Süresi (dak.)	Geri Besleme Suyu Ca+Mg İçeriği (mmol)	Geri Besleme Suyu Son Sertlik (A.S.°)
1	134,83	48,00	48,00	72,00	50	2,40	6,74
2	61,80	22,00	22,00	33,00	50	2,40	6,74
3	53,37	19,00	19,00	28,50	50	2,20	6,18
4	42,13	15,00	15,00	22,50	50	2,30	6,46
5	37,92	13,50	13,50	20,25	50	2,50	7,02
6	36,52	13,00	13,00	19,50	50	2,20	6,18
7	33,71	12,00	12,00	18,00	50	2,50	7,02
8	32,30	11,50	11,50	17,25	50	2,40	6,74
9	32,30	11,50	11,50	17,25	50	2,50	7,02
10	30,90	11,00	11,00	16,50	50	2,50	7,02



Şekil 3.7. Sürekli Ham Tuz Yıkama Deneyi Analiz Sonuçları Grafiği

3.5.2. Tekrar Yıkama Deneyi

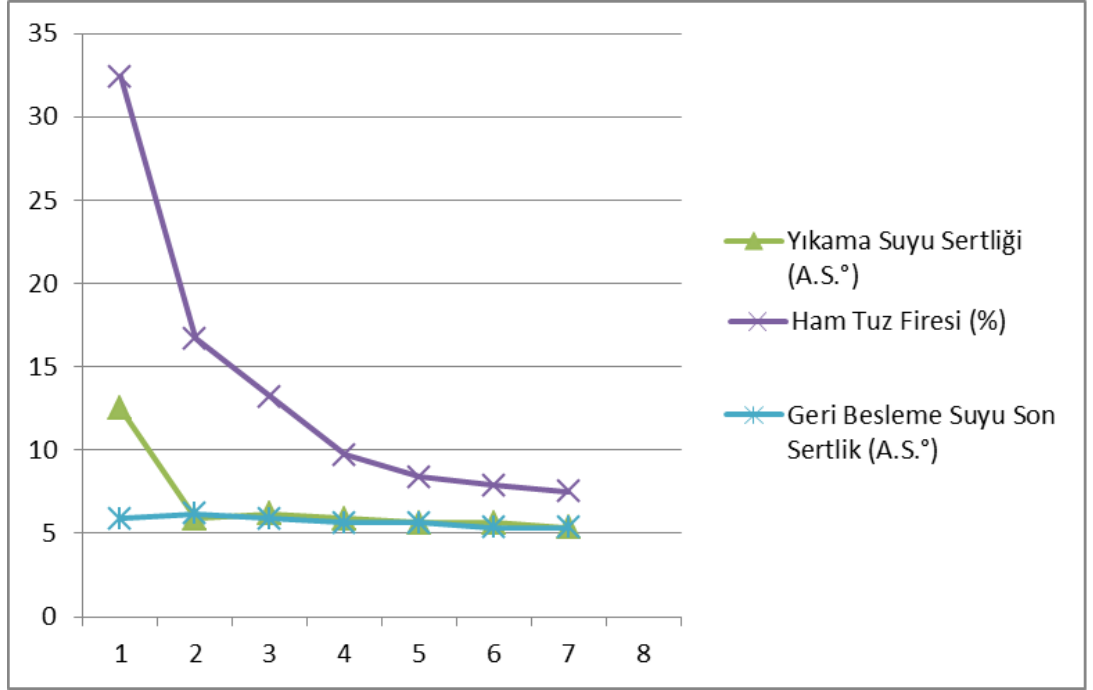
Bu deneyde de aynı sürekli ham tuz yıkama deneyinde olduğu gibi başlangıçta doygun çözelti hazırlamak için belirlenen Tuz/Su oranında bir kez ham tuz yıkama işlemi yapıp daha sonra bu işlemde elde edilen atık su pH 12,00 – 12,50 aralığında 1/1,5 stokiyometrik oranda Na₂CO₃ kullanılarak çöktürüldükten sonra bu suyla yeni bir ham tuz yıkanmıştır. Yıkanan ikinci ham tuz tekrar sisteme beslenip aynı atık suyla tekrar tekrar yıkanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.10., Çizelge 3.11. ve Şekil 3.8’de verildiği gibidir.

Çizelge 3.10. Ham Tuz Yıkama Deneyi Sertlik ve Tuz Kaybı Ölçümleri (Tuz/Su Oranı:1/2, pH:12-12,5, Stokiyometrik Oran:1/1,5)

Deney No	Ham Tuz Sertliği (A.S.°)	Yıkama Suyu Sertliği (A.S.°)	Yıkanmış Tuz Sertliği (A.S.°)	Atık Su Sertliği (A.S.°)	Yıkama Suyu Kaybı (%)	Ham Tuz Kaybı (%)
1	56,00	12,50	28,00	151,69	4,30	32,40
2	56,00	5,90	30,00	115,17	4,10	16,70
2-1	30,00	6,18	15,75	44,94	5,00	13,20
2-2	15,75	5,90	12,25	23,31	4,70	9,70
2-3	12,25	5,62	9,00	12,64	4,80	8,40
2-4	9,00	5,62	8,60	11,24	4,00	7,90
2-5	8,60	5,34	8,40	10,67	4,90	7,50

Çizelge 3.11. Atık su ve geri besleme suyuna ait ölçümler (Tuz/Su Oranı:1/2, pH:12-12,5, Stokiyometrik Oran:1/1,5)

Deney No	Atık Su Sertlik (A.S.°)	Atık su Ca+Mg İçeriği (mmol)	Gerekli Na ₂ CO ₃ (mmol)	Kullanılan Na ₂ CO ₃ (mmol)	Bekleme Süresi (dak.)	Geri Besleme Suyu Ca+Mg İçeriği (mmol)	Geri Besleme Suyu Son Sertlik (A.S.°)
1	151,69	54,00	54,00	81,00	50	2,10	5,90
2	115,17	41,00	41,00	61,50	50	2,20	6,18
2-1	44,94	16,00	16,00	24,00	50	2,10	5,90
2-2	23,31	8,30	8,30	12,45	50	2,00	5,62
2-3	12,64	4,50	4,50	6,75	50	2,00	5,62
2-4	11,24	4,00	4,00	6,00	50	1,90	5,34
2-5	10,67	3,80	3,80	5,70	50	1,90	5,34



Şekil 3.8. Tekrar Yıkama Deneyi Analiz Sonuçları Grafiği

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Kullanılan parametreler

Bu tez kapsamında yapılan deneylerde tuz bünyesindeki kalsiyum ve magnezyum iyon derişiminin düşürülmesi tuz yıkama işleminin yapıldığı tesisin verimliliğini arttırmak amacıyla belirli süre şebeke suyu ile yapılan yıkama işlemindeki derişiminin katı-sıvı oranı deneyleri yapılmış ve uygun oran belirlenmiştir. Daha sonra atık suyun sertliğini düşürmek amacıyla pH değerleri ve çöktürücü olarak kullanılan sodyum karbonatın kullanımdaki stokiyometrik oranı ile ilgili deneyler yapılmış ve tesis açısından uygun değerlere ulaşmaya çalışılmıştır. Elde edilen değerler 1/2 Tuz / Su oranı, 12,00 – 12,50 pH, 1/1,5 Stokiyometrik oran olarak belirlenmiştir. Tüm bu çalışmalar laboratuvar ortamında yapılmış olup tesise uyarlanması da mümkündür.

4.2. Elde Edilen Sonuçların Prosesse Uyarlanması

TSE 4474 – ISO 6059 Nolu standarda göre yapılan deneyler sonucunda en uygun çalışma şeklinin 1 ton tuzu 2000 litre su ile yıkanması olacağı tespit edilmiştir. Çizelge 4.1.'de de görüldüğü üzere yıkama tesisinden çıkan atık suyun dinlendirme havuzlarında deneyler sonucunda belirlenen günlük 6065,19 g Na₂CO₃ ile çöktürülmesi sonucu tuz bakımından doymun fakat kalsiyum ve magnezyum iyon derişimleri oldukça düşük geri belseme suyu elde edilebileceği tespit edilmiştir.

Böylelikle sistemde kullanılan suyun defaten kullanılması su maliyetini oldukça düşürecektir. Geri beslenen su tuz bakımından doymun bir su olacağı için tuz kaybında da önemli ölçüde azalma gözlenecektir. Buna karşılık tesiste oluşacak ek maliyet 6065,19 g Na₂CO₃ maliyeti olup ürünün iyileştirilmesi açısından kabul edilebilir bir maliyettir.

Çizelge 4.1. Tuz ve Su Sertliğindeki Dönüşüm Oranları

Tuz/Su Oranı	Tuz Sertliği Dönüşüm Oranı	Atık Su Sertliği Dönüşüm Oranı	*Gerekli Na ₂ CO ₃ Miktarı (g)	** Gerekli Su Miktarı (l)	Kayıp (%)
1/0.5	0,81	0,36	4213,48	500	17,34
1/0.8	0,71	0,35	4593,81	800	30,13
1/1	0,65	0,30	5342,68	1000	30,81
1/1.3	0,63	0,29	5349,03	1300	31,41
1/1.5	0,60	0,28	5470,29	1500	31,06
1/1.8	0,58	0,27	4982,00	1800	30,57
1/2	0,52	0,25	6065,19	2000	30,91
1/4	0,37	0,22	6936,57	4000	54,24

* 1 ton tuz yıkamak için gerekli olan Na₂CO₃ miktarı (g)

** 1 ton tuz yıkamak için gerekli su miktarı (litre)

4.3. Sonuçlar

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen bilgilere göre Tuz/Su oranı arttıkça tuz sertliği düşmekte fakat tuz kaybı artmaktadır. 1/2 Tuz/Su oranına kadar sertlik ve ham tuz kaybında farklı bir değişim gözlenemezken 1/4 Tuz/Su oranında ham tuz kaybının yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. pH'ın artması durumunda ise atık su sertliğinde bir düşüş gözlenmekte fakat bu durum Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının özel durumundan dolayı pH 13 seviyelerinden sonra farkedilememektedir. Na₂CO₃ derişiminin artmasıyla atık su sertliğinde yine düşüş gözlenmektedir. Ancak derişim oranı 1/1,5'i aştığında sertlikde farkedilebilir bir düşüş görümemektedir. Bu sebeple; uygun olan değerlerde yapılan yıkama işlemi sonucunda elde edilecek olan tuz gerek maliyet gerekse kalite açısından oldukça uygundur.

KAYNAKLAR

- Uygun A., Şen, E., 1978. Tuz Gölü Havzası Doğal Kaynakları Tuz Gölü Suyunun Jeokimyası. Türkiye jeoloji Kurumu Bülteni. Cilt 21, S 113-120
- DPT Komisyon Raporu, 1988, Tuz Gölü ve Çamaltı Tuzlası ile İlgili Sorunlar ve Çözümler. Ankara
- Fizibilite Etüdü, 1997. Göl Tuzları Yığın Yapma ve Taşıma Sistemleri Modernizasyonu, Tekel Tuz Sanayi Müessesesi Müdürlüğü
- Kostick. D.S., 1994, Salt, Mineral Commodity Summaries, United States Department of the Interior Bureau of Mines, Washington
- Yalçın E., Ertem M.E., 1997, Deniz Tuzlarının Türkiye Tuz Potansiyelindeki Yeri, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir
- Sarız, K. ve Nuhoglu, İ., 1992. *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*. Anadolu Üniversitesi, Yayın No: 636, Eskişehir.
- Önem, Y., 1997. *Sanayii Madenleri*. Kozan Ofset Matbaacılık San. ve Tic. Ltd. Şti. Ankara.
- Gözlev S., 2006, Tuz Gölü Tuzlalarındaki Ağır Metal Değişimi. Gebze
- Ergin Z., 1988. Tuzun Üretim Teknolojisi ve İnsan Sağlığındaki Yeri. TMMOB Maden Müh. Odası Madencilik Dergisi, Cilt 27, Sayı 1.
- Kılıç Ö., Kılıç A.M., Uyanık E., 2001, Tuz Gölü'nden Tuz Yan Ürünlerinin Üretiminin Araştırılması, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir
- Ersoy A., Yunsel T.Y., 2001, Çözelti Madenciliği İle Tuz Üretimi, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir
- Özkan A., Yekeler M., 2004, Coagulation and flocculation characteristics of celestite with different inorganic salts and polymers
- TSE 4474 – ISO 6059, 1998, - Su Kalitesi – Toplam Kalsiyum ve Magnezyum Tayini – EDTA Titrimetrik Metot

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Dursun TOSUN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Amasya - 30/06/1986
Telefon : 0332 673 24 82
Faks :
e-mail : dursuntosun@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Fahrettin Kerim Gökay A.L., Küçükçekmece, İstanbul	2004
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2008
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2009-2011	Cihanbeyli Madencilik Tuz Nak. Kim. San. Tic. A.Ş.	Maden Mühendisi

UZMANLIK ALANI

Madencilik,

YABANCI DİLLER

Orta derecede ingilizce