


Kazan Trona Madenciliginde Üretim Ara Ürünlerinin Değerlendirilmesi

Baran YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendislięi Anabilim Dalı

Aralık 2022



Evaluation of Production Intermediate Products in Kazan Trona Mining

Baran YILDIRIM

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Mining Engineering

December 2022

Kazan Trona Madenciliginde Üretim Ara Ürünlerinin Değerlendirilmesi

Baran YILDIRIM

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmelięi Uyarınca
Maden Mühendislięi Anabilim Dalı
Cevher Hazırlama Bilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Haldun KURAMA

Aralık 2022

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Haldun KURAMA danışmanlığında hazırlamış olduğum “ **Kazan Trona Madenciliğinde Üretim Ara Ürünlerinin Değerlendirilmesi** ” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik, ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

22/12/2022

Baran YILDIRIM

ÖZET

Hammadde olarak Trona kullanılan soda külü üretiminde, çözücü ekstraksiyon yöntemi ile çıkarılan trona cevheri için üretilen sıvı bileşim; sodyum bikarbonat, sodyum karbonat, sodyum klorür, az miktarda inorganik tuz ve çözünmez safsızlık içeren bir karışımdır ve üretim sonrası fazla miktarda ara ürün ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada trona madenciliğinde ara ürünlerin kazanılması için membran proseslerini etkileyen koşullar detaylıca araştırılmış ve yapılan deneyler ile incelenmiş olup uygulanması gereken dizayn parametrelerine yer verilmiştir.

Sodyum-Karbonat üretimi sonrası ara ürün olarak ortaya çıkan pörç çözeltisi içerisindeki sodyum klorür' ün seçimli olarak uzaklaştırılması için membran proseslerinden yararlanılabileceği ve sistemin kabul edilebilir çalışma şartlarına uygun hale getirilebileceği yapılan deneyler ile detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

Ayrıca üretim sonrası ortaya çıkan ara ürün miktarının prosesin kullanabileceğinden çok daha fazla olması sebebiyle ara ürünlerin değerlendirilmesi sonucunda gereksiz depolama yapılmasının, depolama alanları için yapılacak olan ekstra masrafın ve oluşabilecek çevre kirliliğinin önüne geçilebileceği ve endüstriyel anlamda ülke ekonomisine katkı sağlanabileceği ortaya koyulmuştur.

Anahtar kelimeler: Trona , Elektroliz, Elektrodializ, Anolit, Katolit, Sodyum Karbonat, Sodyum Klorür, Sodyum Hidroksit, Membran

SUMMARY

In the production of soda ash using Trona as a raw material, the liquid composition produced for the trona ore extracted by the solvent extraction method is a mixture containing sodium bicarbonate, sodium carbonate, sodium chloride, a small amount of inorganic salt and insoluble impurities, and a large amount of intermediate product emerges after production.

In this study, the conditions affecting the membrane processes for the recovery of intermediate products in trona mining have been investigated in detail and examined with experiments, and the design parameters to be applied are included.

Experiments have shown in detail that membrane processes can be used to selectively remove sodium chloride in the purge solution, which appears as an intermediate product after sodium-carbonate production, and that the system can be adapted to acceptable operating conditions.

In addition, due to the fact that the amount of intermediate products after production is much more than the process can use, it has been revealed that unnecessary storage, extra costs for storage areas and environmental pollution can be prevented as a result of the evaluation of intermediate products, and contribute to the country's economy in an industrial sense.

Keywords: Trona , Electrolysis, Electrodialysis, Anolyte, Katolyte , Sodum Carbonate, Sodum Chloride, Sodium Hydroxide, Membrane

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	9
2.1. Trona Madeninin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	10
2.2. Elektrodializ	17
2.2.1. Diyafram hücre prosesi	18
2.2.2. Membran kullanılan hücreler	19
2.3. Membran Tipleri	21
2.3.1. İyon değiştirici membranlar	21
2.4. Elektrodializ Yöntemi Uygulamalar	23
2.4.1. Membran Elektrodializi ile Sodyum Hidroksit Üretimi	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Hammadelerin Hazırlanması	24
3.1.1. Pörç hazırlanması	24
3.1.2. Tuz hazırlanması	24
3.1.3. Elektrodializ hücresinin ayarlanması	24
3.1.4. Membran yerleştirilmesi ve membran teknik özellikleri	24
3.2. Analizler	26
3.2.1. Titrimetrik Yöntem	26
3.2.1.1. Titrimetrik Yöntem ile Sodyum klorür tayini ve deney talimatı	27

3.2.1.2.	Titrimetrik Yöntem ile Kostik'te Sodyum Hidroksit tayini ve deney talimatı	27
3.2.1.3.	Titrimetrik Yöntem ile Kostikte toplam alkalite tayini ve deney talimatı	28
3.2.2.	ICP-OES	28
3.2.3.	X-ışınları floresans (XRF)	29
3.2.4.	X-ışını floresan süreci	29
3.2.5.	X-Ray diffraction (XRD)	30
3.2.6.	Örnek hazırlama	30
3.2.7.	Taramalı Elektron Mikroskobu	30
3.3.	Elektrodiyaliz Yöntemi Temel Prensipleri	32
3.4.	Membran Prosesi	32
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1.	Amaç	43
4.2.	Deney Sonuçları Ve Gözlemler	43
4.2.1.	Sıcaklık Etkisi	44
4.2.2.	Hücre Boyutunun Etkisi	46
4.2.3.	Süre etkisi	48
4.2.4.	Akım Şiddeti Etkisi	49
4.2.5.	Değişim Etkisi	51
4.2.6.	Membran Türünün Etkisi	53
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	55
	KAYNAKLAR DİZİNİ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Üretim Sahası	3
1.2 Üretim Metodu	4
1.3 Akış Diagramı	5
2.1 Trona Cevheri Karot Numunuesi	10
2.2 Soda külü kullanım alanları	12
2.3 Sodyum bikarbonat kullanım alanları	13
2.4 Diyafram hücre prosesi	19
2.5 Membran kullanılan hücreler	21
2.6 İyon değiştirici membranlar	22
3.1 XRD-3 Grafik Pik Analizleri	36
3.2 Kil matrisinde trona gelişimi	36
3.3 Elektrodializ Sistemi Akış Şeması	41
3.4 Elektrodializ Sistemi Akış Şeması	41
3.5 İyon Geçişi	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 AMI-7001 Teknik Özellikleri	25
3.2 AE3 Teknik Özellikleri	26
3.3 Karot XRD-1	34
3.4 Karot XRD-2	35
3.5 XRD-3	35
3.6 Kimyasal Analiz-1	37
3.7 Kimyasal Analiz-2	38
3.8 Pörç XRF Analizi	39
4.1 Sıcaklık Etkisi	45
4.2 Hücre boyutu ve Membran Boyutu	47
4.3 Süre Etkisi	49
4.4 Amper Etkisi	50
4.5 Derişim Etkisi	52
4.6 Membran Etkisi	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Tanım</u>
<i>Al</i>	Alüminyum
<i>As</i>	Arsenik
<i>B</i>	Bor
<i>Ca</i>	Kalsiyum
<i>Co</i>	Kobalt
<i>Cr</i>	Krom
<i>Fe</i>	Demir
<i>H₂O</i>	Su
<i>Mg</i>	Magnezyum
<i>Mn</i>	Manganez
<i>Na</i>	Sodyum
<i>NaCl</i>	Sodyum Klorür
<i>NaHCO₂</i>	Sodyum Format
<i>NaHCO₃</i>	Sodyum Bikarbonat
<i>NaOH</i>	Sodyum Hidroksit
<i>Na₂CO₃</i>	Soda Külü
<i>Na₂CO₃</i>	Sodyum Karbonat
<i>Ni</i>	Nikel
<i>Zn</i>	Çinko

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Trona cevheri, doğada bulunan en yaygın soda minerallerinden biri olmasına rağmen az bilinen, son derece önemli bir sert kaya mineralidir. Ticari alanlarda bazı işlem ve süreçlerden geçirildikten sonra doğal soda külüne dönüştürülür. "Ağır soda külü" ve "hafif soda külü" olmak üzere iki çeşit soda külü vardır; bu sınıflandırma dökme yoğunluklarına göre yapılmaktadır. Doğal soda külünün kullanım alanları çoğunlukla cam sanayi, kimya sanayi ve sabun-deterjan sanayidir. Bu alanlardaki kullanım oranları yaklaşık olarak % 52'si cam sanayi, %27'si kimya sanayi ve %11'i sabun ve deterjan sanayi olarak sıralanabilir.

Dünyada yaklaşık 25 milyar ton işlenebilir trona rezervi olduğu tahmin edilmekte ve bu rezervin büyük çoğunluğu (yaklaşık 23 milyar tonu) Amerika Birleşik Devletleri(ABD)'de bulunmaktadır. ABD bu rezervleri kullanarak yıllık 12 milyon ton doğal soda külü üretmekte ve bu üretim ile, ülkenin iç ihtiyaçlarını fazlasıyla karşılamaktadır. Ayrıca sanayileşmiş çoğu Avrupa ülkesi başta olmak üzere soda külü ihracatında dünya pazarında büyük bir paya sahiptir(Survey, 2022).

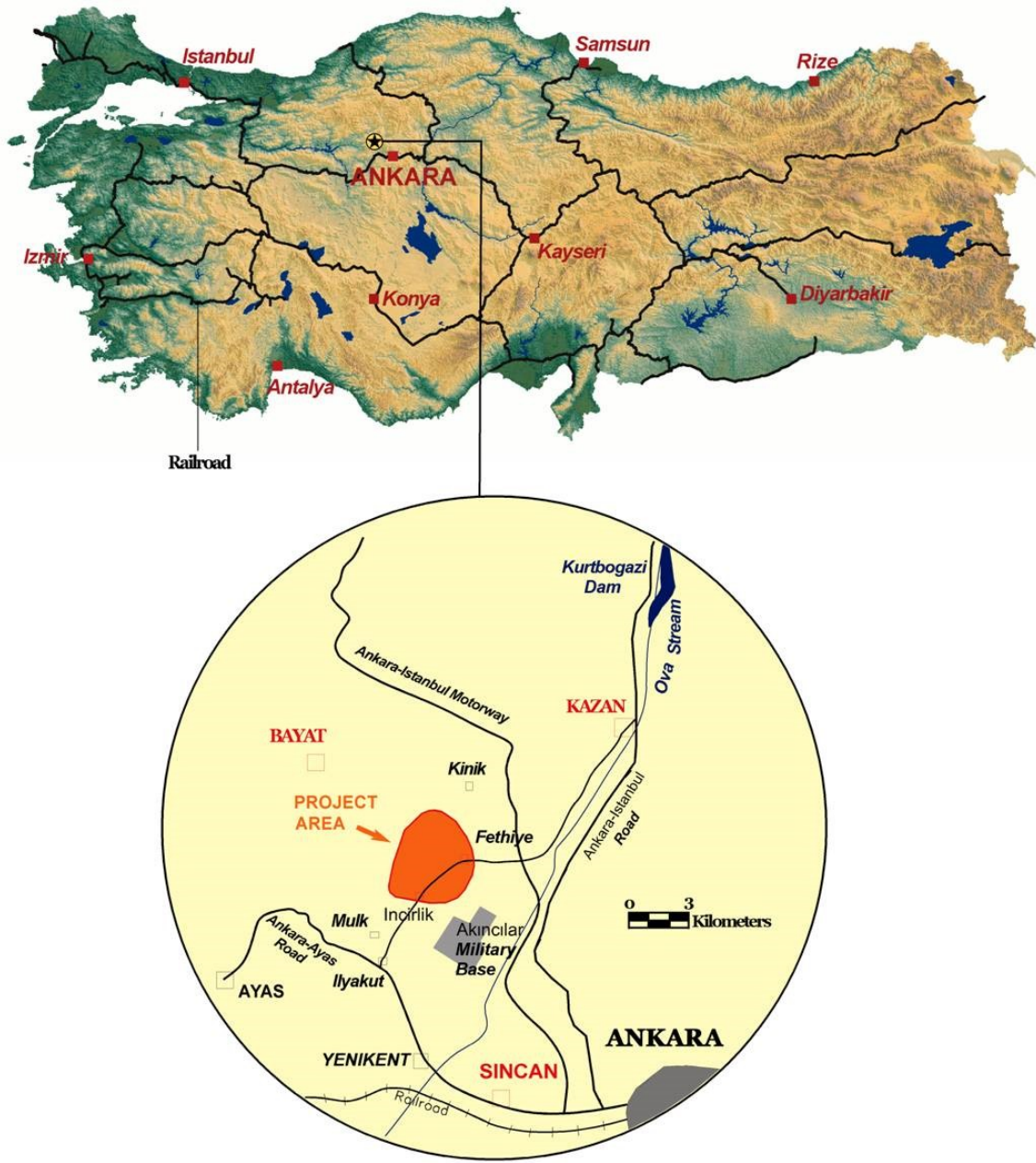
ABD'den sonra dünyanın ikinci büyük trona yatağı Türkiye'nin Ankara ilinde bulunmaktadır. Kazan ve Sincan ilçeleri sınırları içerisinde bulunan trona cevherinin ($NaHCO_3, NaHCO_3, H_2O$), çözelti madenciliği teknolojisi ile yeryüzüne çıkarılarak elde edilen çözeltisinin işlenmesiyle yıllık 2.500.000 ton Ağır Soda Külü Na_2CO_3 ve 200.000 ton Sodyum Bikarbonat ($NaHCO_3$) üretilmektedir. Trona'nın işlenmesi kimya endüstrisi alanında benzersizdir ve bu işlemler için Wyoming rezervlerinde yapılan çalışmalar yol gösterici olmaktadır. Tronanın ana bileşeni sodyum seskikarbonattır. Başta şeyl ve diğer çözünmeyen malzemeler olmak üzere safsızlıkların miktarı bu ham çözeltinin doğrudan kullanılabilir ürünlere dönüştürülemeyeceği kadar fazladır. Birçok ticari süreçte bu nedenle ham trona, ağır soda külü Na_2CO_3 , sodyum bikarbonat $NaHCO_3$, kostik soda $NaOH$, sodyum seskikarbonat $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ olarak satılmadan önce safsızlıkları gidermek veya azaltmak için belirli işlemlere tabii tutulur. Ham tronanın başlıca kullanımlarından biri, onu soda külüne dönüştürmek ve rafine etmektir. Tronanın sodyum seskikarbonat içeriğini ticari olarak uygulanabilir işlemlerle soda külüne dönüştürmek için iki farklı tipte işlem kullanılır. Bunlar seskikarbonat işlemi ve monohidrat işlemidir.

Ham tronanın saflaştırılmasına ve saflaştırılmış bir ağır soda külünün üretilmesine yönelik "Seskikarbonat Prosesi" aşağıdakileri içeren bir dizi adımdan oluşur;

Çıkarılan ham trona çözeltisi, çözeltilde çözünmeyen maddelerin arıtılması, çözeltinin filtrelenmesi, süzütünün bir dizi vakumlu kristalleştiriciye geçirilmesi, burada suyun buharlaştırılması ve sonrasında çözelti soğutulularak sodyum seskikarbonatın kararlı kristal faz olarak kristalleşmesine neden olur. Bu proses seskikarbonat işlemi olarak adlandırılır.

Daha sonra geliştirilen doğrudan ve daha basitleştirilmiş bir yöntem olan aşağıdaki aşamaları takip eden bir dizi adımla yoğun, organik içermeyen bir ağır soda külü veren "Monohidrat İşlemi"dir. Bu işlem, ham tronanın çözücü çözülmesi sonucunda elde edilen sodyum karbonat çözeltisinin içerisindeki safsızlıkları ve çözünmeyen maddelerden arındırılması işlemi sonrasında, çözeltinin filtrelenmesi, bir buharlaştırıcı devresinde arıtılması ve filtrelenmiş sodyum karbonat çözeltisinden suyun buharlaştırılması işlemlerini takip eder. Ana çözeltilde sodyum karbonat monohidratın kristalleştirilmesi sonucunda yoğun soda külü üretmek için monohidrat kristallerinin kalsine edilmesi işlemidir. Yukarıdaki proseste ham tronanın kalsinasyonunun iki yönlü bir etkisi vardır. İlk olarak, yaklaşık 400 °C ile 800 °C arasında bir sıcaklıkta kalsinasyon ile ham tronada bulunan organik maddeler uzaklaştırılır. İkinci aşamada, kalsinasyon ham tronada bulunan bikarbonatın sodyum karbonata dönüşümünü etkiler(Copenhafer ve diğ., 1994). $Na_2CO_3-NaCl-NaHCO_2H_2O$ dörütlü çözünürlük sistemi prensibine göre, $NaCl$ hala kalıntı içindeyken, buharlaşma ve konsantre etme sıcaklığı 35.4-109 °C aralığında tutulduğunda $Na_2CO_3+10H_2O$ önce doygunluğa ulaşması ile kristalize olur ve çözeltilde çökeler. Daha sonra $Na_2CO_3+10H_2O$ kristali, belirli bir katı-sıvı oranında sürekli olarak malzeme sıvısından ayrılır, son olarak Na_2CO_3 'ün karbonizasyonundan sonra soda bikarbonatı elde edilir. Bununla birlikte, yukarıdaki işlemin iki dezavantajı vardır: Birincisi kristalizasyon işleminde ana çözeltilde sodyum klorür kalıntılarının olması, diğeri ise fazlaca ara ürün ortaya çıkması ve bu ürün için depolanma alanlarının yapılması gerektiğidir. Fakat ABD'de bulunan Wyoming trona rezervleri ile Türkiye'de bulunan trona rezervlerinin safsızlıkları ve içeriklerinin farklılıkları olması nedeni ile proses işlemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden üretimdeki proseste farklılıklar bulunmaktadır.

Copenhafer ve diğ., US 5283054 nolu patentlerinde, çözelti madenciliği ile bikarbonat içeren çözeltilerden dekahidrat kristalleri eldesi işlemini açıklamışlardır. Söz konusu patentte, dekahidrat kristalizasyonu öncesi, çözeltildeki bikarbonatın tamamı sodyum hidroksit ile yok edilmektedir. Bunun için kullanılan sodyum hidroksit bikarbonatlı ham çözeltinin bir kısmı kalsiyum oksitle tepkime edilmesi sonucu üretilmektedir. Türkiye'de uygulanan proseste ise kostik soda üretiminin ham çözelti yerine proses ara ürünü olan deka pörçten yapılmaktadır. Bu yöntemlerin özellikleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

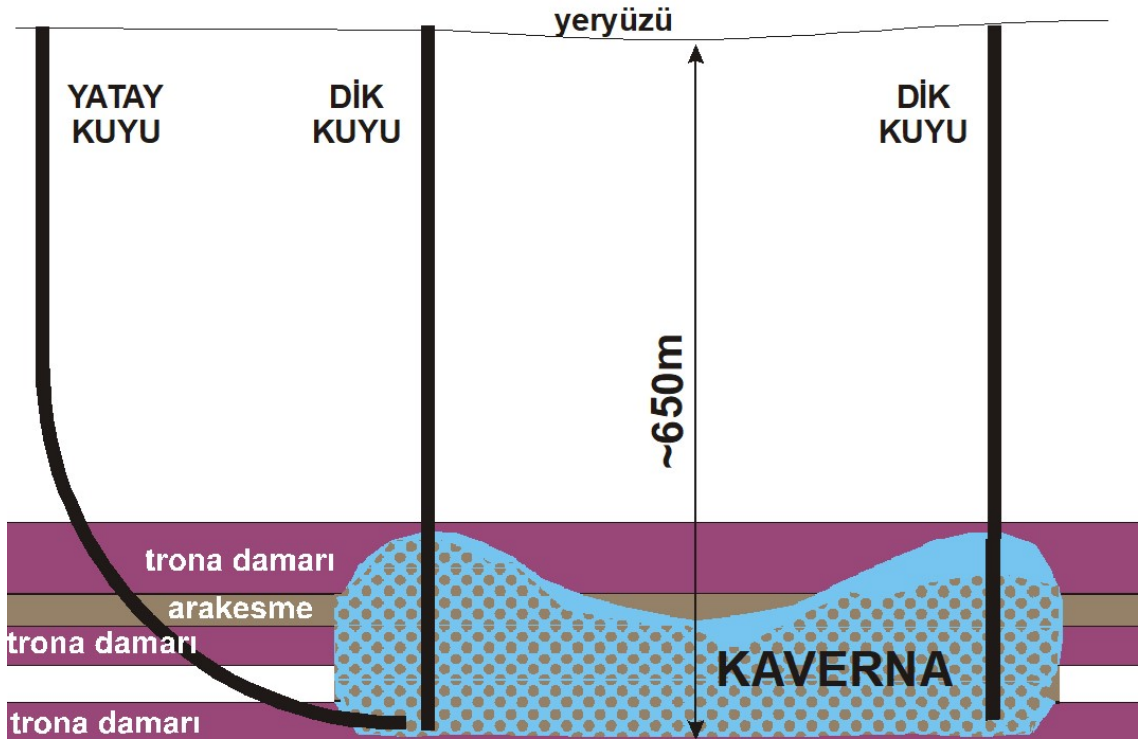


Şekil 1.1 Üretim Sahası

Çözelti madenciliği (yerinde liç / özütleme) yöntemi, cevherin mekanik olarak yerinden kazılmadan bir akışkan bünyesine alınarak hidrolik yolla yeryüzüne ulaştırılması esasına dayanır. Aşağıda görsel olarak açıklanmış olan çözelti madenciliğinde trona damarının yaklaşık 15m altına kadar delgi yapılır. Yapılmış olan 2 dik delgi yönlendirilmiş delgi ile birleştirilerek kaverna oluşturulur. Kaverna oluşturulduktan sonra liçleme işlemine geçilir. Liçleme işleminden kazanılan çözelti fabrikaya gönderilerek nihai ürün elde etme işlemine geçilir.

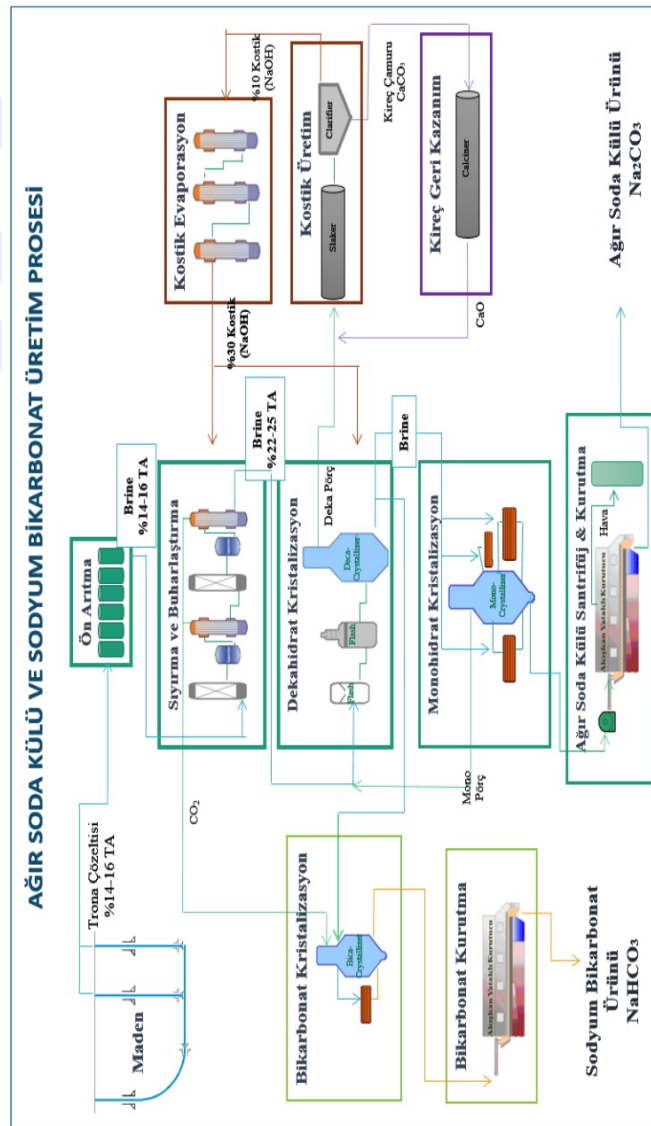
Yatay kuyular en az iki dik kuyuyu birleştirerek düşük basınçlı bir akış koridoru oluşturmak amacıyla delinir. Bir yatay kuyu akifer seviyelerinin altına inilinceye kadar dik pozisyonda ve konvansiyonel şekilde delinir. Daha sonra yönlü sondaj sistemi ile bu seviyeden (Kick-off Point) saptırmaya başlanır. Hedef damar içine girildiğinde kuyunun pozisyonu tamamen yatay pozisyona geçmiş olur ve kuyu bu noktaya kadar teçhiz edilir. Kuyunun kalan kısmı damar tabanını takip edecek şekilde yaklaşık yatay pozisyonda devam eder ve diğer uçtaki dik kuyuyla kesiştirilerek bağlantı sağlanmış olur. Dik kuyular; kavernaya dikey yönde açılan üretim kuyularıdır. Çözücü (enjeksiyon) ve çözelti alma(dönüş) amacıyla iki yönlü olarak işletilebilir. Yatay kuyular; dik kuyuları trona damarı içerisinde birleştirerek kaverna oluşturulması amacıyla açılan ve sadece çözücü(enjeksiyon) modunda işletilebilen üretim kuyularıdır. Bunun nedeni ise dönüş kuyusu olarak kullanılmak istendiğinde eğime karşı olacak akıştan dolayı kuyunun tıkanma olasılığının artmasıdır.

Bu üretim dizaynı aşağıdaki Şekil-1.2 Üretim metodunda detaylıca gösterilmiştir.



Şekil 1.2 Üretim Metodu

Cevher zenginleştirmede üretim kuyularından elde edilen trona çözeltilisi, sahada konumlanmış olan 58 kilometrelik boru hatlarıyla maden separatör tanklarına alınır, burada askıda katı maddelerin çökmesi için separatör tankları kullanılır. Separatör tanklarının taşkanlarından taşan çözeltili dönüş tanklarında depolanır. Buradan proses tesisine beslenir. Trona çözeltilisi sodyum karbonat Na_2CO_3 ve sodyum bikarbonat $NaHCO_3$ içeriğince zengin olup, tuz ve yabancı maddeler de barındırmaktadır. Madenden gelen çözeltili, üretim biriminde çeşitli işlemlerden geçerek nihai ürün olan ağır soda külü ve sodyum bikarbonat elde edilir. Ağır soda külü ve sodyum bikarbonat üretim prosesi akış diyagramı Şekil 1.3' de gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Akış Diagramı

Kazan soda cevher zenginleştirme bölümleri ;

- Ön Arıtma,
- Sıyırma ve Buharlaştırma,
- Dekahidrat Kristalizasyon,
- Monohidrat Kristalizasyon,
- Monohidrat santrifüj ve kurutma ,
- Kostik üretim ve kireç geri kazanım

olmak üzere altı ana üniteden oluşmaktadır. Bu ünitelerde yapılan işlemlerin detayları aşağıda verilmiştir.

Ön arıtma:

- Üretim kuyularından alınan trona çözeltisi çözelti ön arıtma birimine beslenir.
- Çözelti kum filtrelere aktarılır ve çözeltideki katı maddeler bu proseste uzaklaştırılır.
- Safsızlıklardan ayrılmış çözelti sıyırma ve buharlaştırma birimine beslenir.

Sıyırma ve buharlaştırma:

- İki aşamalı sıyırma ve buharlaştırma biriminde, çözeltide bulunan sodyum bikarbonat $NaHCO_3$ sodyum karbonata Na_2CO_3 çevrilir ve çözeltinin sodyum karbonat konsantrasyonu %22-25'e çıkarılır.
- $NaHCO_3 + ısı \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$ reaksiyon sonucu çıkan CO_2 (karbon dioksit), sodyum bikarbonat üretiminde kullanılır.
- Çözeltideki sodyum bikarbonat oranını minimuma düşürmek amacıyla çözeltiye kostik soda ilave edilir ve daha sonra konsantre çözelti dekahidrat kristalizasyon birimine beslenir.

Dekahidrat kristalizasyon:

- Konsantre çözelti ve mono pörç çözeltisi iki aşamalı flaş tanklarına beslenerek konsantrasyonu artırılmaktadır ve ardından dekahidrat kristalizatörüne beslenerek deka kristali elde edilmektedir.
- Elde edilen deka kristali santrifüje beslenir ve eritilerek monohidrat kristalizasyon ve sodyum bikarbonat üretim proseslerine gönderilir.
- Sistemdeki safsızlıklar santrifüjden ayrılan deka pörç çözeltisi ile sistemden uzaklaştırılır ve kostik üretim birimine beslenir.

Monohidrat kristalizasyon:

- 3000 bölümünden gelen erimiş deka çözeltisi monohidrat kristalizatörüne beslenerek monohidrat kristalleri elde edilir.
- Monohidrat kristalizatöründe oluşan monohidrat kristallerinin içerisinde bulunan suyun uzaklaştırılabilmesi için kristaller, 1300 bölümünde bulunan santrifüj ve kurutuculara gönderilir.
- Monohidrat kristalizatörü gövdesinden ayrılan çözeltinin bir kısmı (mono pörç) dekahidrat kristalizasyon birimine geri beslenir.

Monohidrat santrifüj ve kurutma:

- Monohidrat santrifüj ve kurutma biriminde, monohidrat kristali içeren çözelti ağır soda külü ürününe dönüştürülür.
- Mono kristali içeren çözelti santrifüje ve ardından kurutucuya beslenir.
- Ürün iki aşamada kurutulur; o Kurutma aşaması: Nemli ürün yaklaşık $170^{\circ}C$ ' de sıcak hava ile kurutulur. o Soğutma aşaması: Ağır soda Külü, soğutma suyu kullanılarak yaklaşık $70^{\circ}C$ ye soğutulur.
- Ağır soda külü ürünü lojistik ve paketleme ünitesine gönderilir.

Kostik üretim ve kireç geri kazanım:

- Kireç (CaO) ve deka pörç tepkimeye sokularak zayıf kostik çözeltisi elde edilir. Elde edilen zayıf kostik, evaporatörlerde buhar ile konsantrasyonu %30'a yükseltilecek şekilde tüketimde kullanılır.

- Kostik üretim biriminden çıkan sönmüş kireç ($CaCO_3$), geri dönüştürülerek iç tüketimde kullanılmak için kireç geri kazanım biriminde sönmemiş kireç (CaO) üretilir.(Warrea ve C., 1965)

Bu çalışmanın 2. bölümünde trona mineralinin özelliklerine, kullanım alanlarına, mineralin içindeki tuzun ayrıştırılması için kullanılan bazı tekniklere ve literatürde yapılan bazı önemli çalışmalara yer verilmiştir.

Üçüncü bölümünde trona ve ara ürünlerinin değerlendirilmesi için kullanılan materyaller ve yöntemler detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Tezin dördüncü bölümü, bu tezin temelini oluşturmaktadır. Bu bölümde, trona madenciliğinde ara ürünlerin kazanılması için membran proseslerini etkileyen koşullar detaylıca araştırılmıştır. Bu koşullar yapılan deneyler üzerinde gözlemlenmiş olup uygulanması gereken dizayn parametlerine de yer verilmiştir.

Beşinci bölümde ise trona mineralinin üretiminde ve oluşan ara ürünlerinin değerlendirilmesinde, bu çalışmada kullanılan yöntemin eski yöntemlere göre çok daha avantajlı olduğu yapılan deneylerin sonuçları tartışılarak ortaya koyulmuştur.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

M.Ö. 5000-4400 yılları arasında Antik Mısır medeniyetinin Tasian bölgesinde bulunan ve Neter olarak adlandırılan kuru gölün tuzu, sodyum klorit, sodyum sülfat ve yoğun olarak sodyum karbonattan oluşup temizlik, gıdaların saklanması ve korunması, mumyalama işlemlerinin yapılması gibi alanlarda kullanılmıştır. Ayrıca yapılan arkeolojik kazılarda soda külünün Mezopotamya medeniyetlerinde cam üretiminde kullanıldığı da ortaya çıkmıştır. Cam üretim tekniklerinin yer aldığı Babil medeniyetine ait bir tablette soda külünden bahsedilmektedir. Bu tablet günümüzde İngiltere Müzesi'nde sergilenmektedir(J.Fincke, 2004).

Çok eski tarihlerden günümüze kadar kullanılan bu hammadde, Romalılar tarafından nitrum; Yunanlılar tarafından nitron; İbraniler tarafından neter olarak adlandırılmış ve daha sonraki zamanlarda batıda genellikle natron olarak isimlendirilmiştir. Trona olarak adlandırılması ise "natrun" kelimesinden türetilen, yerel tuz için kullanılan Arapça "tron" kelimesine dayanmaktadır.

Trona madenciligi, 1974'te önde gelen doğal soda külü kaynağı haline gelmiş ve bu alanda bir çok çalışma yapılmıştır(Susarla ve diğ., 1991; Joshi ve diğ., 1994;M. J. Fairweather ve A., 1996). Soda külü, Çin ve Hindistan gibi ülkelerde sentetik olarak üretilirken, Amerika'da yer alan Wyoming eyaletinde doğal soda külü, tuzlu su ve kireçtaşı kullanılan; sentetik bir işlem olan ve Ernest Solvay tarafından geliştirilen Solvay işlemi ile üretilmektedir(Thieme, 2000).

Bir çok farklı ürünün üretilmesinde kullanılan Trona madeni, nispeten nadir, metalik olmayan bir mineraldir, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ saf malzeme %70.3 sodyum karbonat içerir ve bu malzemedan kalsinasyon yoluyla fazla CO_2 ve su uzaklaştırılarak doğal soda külü elde edilebilir. Trona, deniz dışı buharlaşma tortularında oluşan birkaç sodyum karbonat için deyim yerindeyse bir mineral tipidir. Diğer sodyum karbonatlar; gaylusit, natron, pirssonit, nahkolit ve termonatrit içerir. Trona, muhtemelen bu minerallerin en yaygın ve en iyi bilinenidir. İyi kristal formunun mevcut olduğu veya optik ya da X-ışını tekniklerinin kullanılabilirdiği durumlar dışında, bunların birbirinden ayırt edilmesi zordur. Hepsi bir dereceye kadar dehidrasyona ve/veya hidrasyona tabidir ve bu nedenle kapalı kaplarda saklanmalıdır. Bu minerallerin her biri mağara ve madenlerin duvarlarında veya kurak bölgelerdeki topraklarda çiçek açan kabuklar olarak oluşabilir.



Şekil 2.1 Trona Cevheri Karot Numunuesi

2.1 Trona Madeninin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Kimyasal birleşimi : $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ olup;

- %49.6 Na_2CO_3
- %37.17 $NaHCO_3$
- %15.93 H_2O içerir.
- Kristal yapı : Monokliniktir.
- Kristal alışkanlığı: Prizmatik ile bloklı kristaller, ancak genellikle masif, lifli veya sütunludur.
- Bölünme: Bir yönde mükemmel ve diğer iki yönden zayıftır.
- Kırık :Subkonkoidal den düzensizdir.
- Sertlik : 2.5-3.0 aralığındadır.

- Özgül ağırlık : 2.11' dir.
- Renk : Renksiz, grimsi beyaz, uçuk sarı veya soluk kahverengidir.
- Şeffaflık : Şeffaf veya yarı şeffaftır.
- Parlaklık : Camsıdır.
- Diğer özellikler : Alkali bir tade sahiptir.

Trona Minerali, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (Sodyum Seskikarbonat) olarak adlanmaktadır.

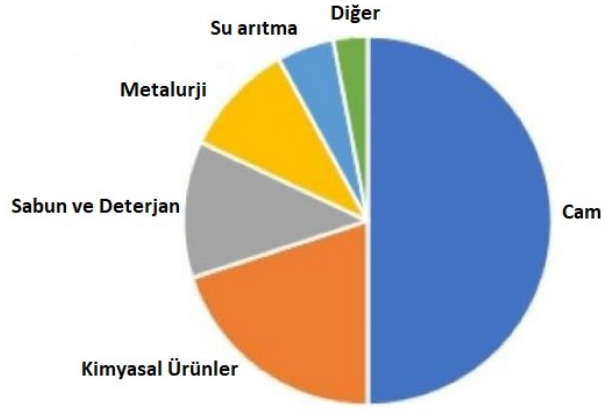
Doğada bulunan diğer soda mineralleri:

1. Nakolit ($NaHCO_3$) - %63.1 Na_2CO_3
2. Gaylusit ($Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$) - %35.8 Na_2CO_3
3. Pirsonit ($Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$) - %43.8 Na_2CO_3
4. Natron ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) - %37.1 Na_2CO_3
5. Termonatrit ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$) - %85.5 Na_2CO_3
6. Nortupit ($Na_2CO_3 \cdot NaCl \cdot (Mg, Fe)CO_3$) - %42.6 Na_2CO_3
7. Şortit ($Na_2CO_3 \cdot 2CaCO_3$) - %34.6 Na_2CO_3
8. Burkeit ($Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$) - %27.2 Na_2CO_3
9. Hanksit ($Na_2CO_3 \cdot 9Na_2SO_4 \cdot KCl$) - %13.5 Na_2CO_3
10. Davsonit ($NaAl(CO_3)(OH)_2$) - %35.8 Na_2CO_3
11. Vegşiderit ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3$) - %69.5 Na_2CO_3

Ticari sınıflama (yığın yoğunluğuna göre):

1. Hafif Soda Külü (LSA) : 0.45-0.60 g/cm^3
2. Orta Soda Külü (MSA) : 0.65-0.85 g/cm^3
3. Ağır Soda Külü (DSA) : 0.90-1.05 g/cm^3

Ağır soda külünün endüstriyel sanayide kullanımı oldukça yaygın olup %50 cam sanayinde, %20 kimyasal ürünlerde, %12 sabun ve deterjan üretiminde, %10 metalurjide ve %5 su arıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu dağılım aşağıda Şekil 2.2’ de verilmiştir.



Şekil 2.2 Soda külü kullanım alanları

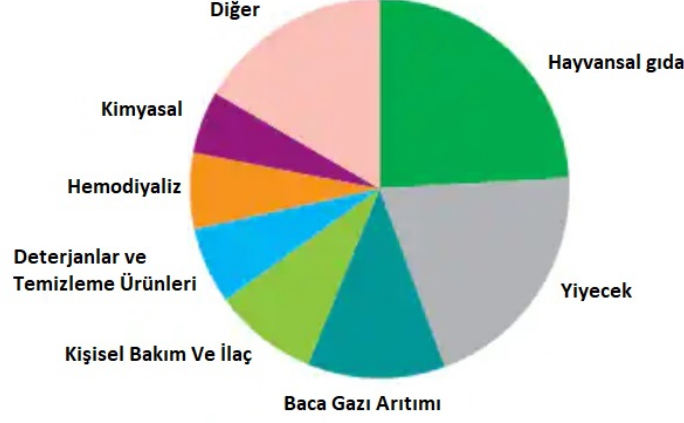
Cam sanayinde soda külünün kullanımının bir çok avantajı olduğu, bu nedenle dünyadaki soda külü talebinin %50’ sinin bu sanayiden geldiği bilinmektedir(Morrin, 2014).

Cam üretiminde kullanılan silis, sodanın (sodyum oksit- Na_2O) ilavesi iki madde arasında kimyasal bir reaksiyona neden olur. Soda ve silis karışımı, silisin ergime noktasından çok daha düşük bir sıcaklıkta reaksiyon verir. Gerçekte, soda-silis karışımının sıvı faza geçtiği sıcaklık soda miktarının artırılması ile 1000 °C’nin altına düşürülebilir. Soğutulduğunda, soda-silis karışımı da silis gibi bir cam oluşturur. Sodanın başlıca özelliği bir ergitici olmasıdır ve ergime sıcaklığını düşürücü rol oynar. Diğer taraftan soda, daha kolay ergiyen bir ürün oluşturmak suretiyle, silisin daha düşük bir sıcaklıkta akıcı hâle gelmesini sağlar.

Kimyasal ürünlerde de kullanımı yaygın olan soda külü, çamaşırların beyazlaştırılmasında özellikle tüllerde kullanım alanı bulmaktadır. Bir diğer kullanım alanı da diş macunu olan soda külü, macunlarda da sürtünmeyi artırması sebebiyle köpük ajanı olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca hafif soda külü, düşük ısılarda hızlı çözündüğü için suda çözünebilen deterjan, sabun, yağ ve tekstil ürünlerinde de kullanılmaktadır.

Sodyum bikarbonat kullanım alanları ; (IHS Market 2020)



Şekil 2.3 Sodyum bikarbonat kullanım alanları

Sodyum bikarbonat kullanım alanlarının dağılımı ise Şekil 2.3 ile verilmiş olup, bu dağılım %25 hayvansal gıda, %20 yiyecek ürünleri, %15 diğer ürünler, % 12 baca gazı arıtımı, %10 kişisel bakım ürünü ve ilaç sektörü, % 8 sabun ve deterjan yapımı, %6 hemodiyaliz ve %4 kimya sektörü şeklindedir. Sodyum bikarbonatın başlıca kullanımı, küresel olarak tüm bikarbonat tüketiminin kabaca dörtte birini oluşturan hayvan yemidir. Çin’de hayvancılık sektörünün hızla gelişmesinin neden olduğu yem endüstrisinin hızlı büyümesine yanıt olarak Çin’in hayvan yemi için sodyum bikarbonat tüketimi önemli ölçüde artmıştır ve bu ülke şu anda dünyanın en büyük ikinci yem üreticisi konumundadır.

2019 yılında küresel sodyum bikarbonat tüketiminin yaklaşık %20’sini gıda uygulamalarına yönelik talep oluşturmuş ve bunu baca gazı arıtma, kişisel bakım ürünleri, deterjanlar ve temizleyiciler ve hemodiyaliz izlemiştir.

Sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat üretiminde probleme yol açan tuz için çözeltilerdeki tuzun ayrıştırılması önem taşımaktadır. Çözeltilerdeki tuzun ayrıştırılması için bazı metodlar aşağıda verilmiştir.

- Termal Buhar Sıkıştırma

Bu metotta, tuzlu su resirkülasyonlu ve termal buhar sıkıştırımlı (MSF-BR-TVC) çok aşamalı bir flaş tuzdan arındırma sistemi analiz edilmiştir. MSF-BR-TVC sistemlerinin dört farklı konfigürasyonundan, iki ejektörlü olan, ısı geri kazanım

bölümünün ardışık iki orta kademesinden ikincil buhar alan daha yüksek performans oranı nedeniyle daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. Evaporatörde elde edilen buharın sıcaklığı ve basıncı buhar ejektörü kullanılarak artırılır ve evaporatöre bağlı eşanjörde tekrar kullanılır. Buhar rekompresyonu esnasında, separatörden gelen buhar, boru kümesinin ısıtma tarafındakinden daha yüksek bir basınçta yeniden sıkıştırılır. Evaporasyon işlemi ile üretilen buharların yaklaşık yarısı ısıtma için kullanılabilirken, diğer yarısı bir sonraki etkiye akarak oradaki prosesi yürütür. "Yönlendirici buhar" adı verilen belirli bir buhar miktarı, termal buhar rekompresyonunun çalışması için gerekir. Termal buhar rekompresyonu (TVR) için buhar jeti kompresörleri kullanılır. Buhar jeti pompası prensibine göre çalışır. Hareketli parçaları yoktur, bu yüzden aşınan parçaları da yoktur, bu da maksimum işletim güvenilirliği sağlar. TVR sisteminde birinci kademedeki elde edilen buharın yaklaşık yarısı kullanılabilir. Kalan yarısı ikinci kademe evaporatörün/kondenserin eşanjörüne beslenir. Sisteme buhar ejektörü eklenerek kademe sayısı artırılabilir. Sisteme buhar ejektörü ve ek kademeler eklenerek enerji tasarrufu sağlanmış olur. TVR sisteminin avantajları aşağıdaki gibidir;

-Yatırım maliyetleri düşüktür.

-İşletilmesi kolaydır.

-Hareketli parça yoktur, bu yüzden bakım maliyetine ihtiyaç duyulmamaktadır(Harandi ve diğ., 2017).

- Adsorpsiyon Buhar Sıkıştırma

Adsorpsiyonlu desorpsiyonlu ısı pompaları çevreye duyarlıdır. Pompa, ozon tabakasının tahribine neden olmayan iyi huylu sıvılar kullanır. Verimli olabildikleri için sera etkisindeki rolleri yok denecek kadar azdır. Üstelik işlem basittir, hareketli parçalar içermez, uzun ömürlüdür ve titreşimsizdir. Bu nedenlerden dolayı, son yıllarda adsorpsiyonlu desorpsiyonlu ısı pompası, ozon için zararlı sıvılar kullanan geleneksel kompresör tabanlı sistemlerin yerini alma konusunda artan bir ilgi çekmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon ısı pmp'lerinin uygulamaları, klima ve buz yapımında bulunur(Hisham ve H. M. E., 2002).

- Ters Osmoz

Ters osmoz membran teknolojisi, son 40 yılda dünya tuzdan arındırma üretim kapasitesinde %44'lük bir paya ve dünya çapında kurulu toplam tuzdan arındırma tesislerinin sayısında %80'lik bir paya ulaşmıştır. Malzemeler geliştikçe ve maliyetler düştükçe membran tuzdan arındırma kullanımı artmıştır. Bugün, ters osmoz membranları, yeni tuzdan arındırma tesisleri için lider teknolojidir ve özel ön arıtma ve membran sistem tasarımı kullanılarak çeşitli tuzlu su kaynaklarına uygulanmaktadır. Ters ozmozda tuzdan arındırmanın iki farklı dalı ortaya çıkmıştır: deniz suyu ters ozmoz ve acı su ters ozmoz. Kirleticiler, tuzluluk, atık tuzlu su

(konsantre) bertaraf seçenekleri ve tesisin konumu dahil olmak üzere iki su kaynağı arasındaki farklılıklar, süreç geliştirme, uygulama ve önemli teknik sorunlarda önemli farklılıklar yaratmıştır.

Ters osmoz membranları, içinden geçen belirgin gözeneklere sahip değildir. Membranlar tutucu olarak bir uça yer alır. Membranlar ters osmoz membranlarının polimer malzemesi katmanlı, ağ benzeri bir yapıdan oluşur ve bunu su takip etmelidir ulaşmak için zar boyunca dolambaçlı bir yolda yana nüfuz eder. Ters osmoz membranları kirleticiler, tek değerlikli iyonlar, diğer zarlara ise, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon dahil olmak üzere, artan malzemeleri çıkarmak için tasarlanmıştır. Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları da moleküler ağırlık kesimine göre sınıflandırılır. Zar veya zarın olacağı moleküler ağırlık çözeltide çözünen maddenin %90'ını tutar. Genel MWCO aralıkları Ultrafiltrasyon ve Nanofiltrasyon için sırasıyla 2000–500.000 Da ve 250–2000 Da'dır. Mikrofiltrasyon genellikle nominal bir gözenek ile karakterize edilir, boyutları (0,05 mm–10 mm) veya membran reddi (%90) mm cinsinden belirli bir boyutun reddi olarak belirlenir. Membranlar çıkmaz veya çapraz akışta kullanılabilir. Süzme ters osmoz membranları tipik olarak çapraz akışta çalıştırılır. Modu ve en yaygın olanları spiral sarımlı olarak mevcuttur. Membran tabakalarının bir etrafına sarıldığı modüller permeatı toplayan iç boru tipindedir. Çoğu membran, sıvının bulunduğu gözenek akışı boyunca filtrasyona izin verir ve pozitif bir hidrostatik tarafından zar boyunca zorlanır. Akışkan akışı zara bağlıdır. Gözeneklilik, zar hacminin boşluk olan bölümü ve bir molekülün mesafesi olan sıvı ve kıvrımlılık içerebilir. Membranlardan sıvı akışı da meydana gelir bunun nedeni difüzyondur. Bunu tanımlayan genel ilişki gözenek akışı ve difüzyon nedeniyle taşıma su şeklini de ifade edilebilir(Greenlee ve diğ., 2009).

- Elektrodializ

Elektrodializ (ED) tuzdan arındırma ilkesi, ilk olarak 1890'da Maigrot ve Sabates tarafından sunulmuş olup endüstriyel ölçekte gelişmesi 50 yılı aşkın bir süre önce başlamıştır. ED'nin çalışması, iyon değişim membranlarının geliştirilmesiyle yürütülür ve yüksek su geri kazanımı sağlar ve faz değişimi, reaksiyon veya kimyasallar gerektirmez. Bu avantajlar, fosil yakıtlar ve kimyasal deterjanlar kullanılmadan çevresel faydalar sağlamaktadır. Çeşitli uygulamalar için ED performansını optimize etmeye çalışan bir dizi inceleme olsa da, ED teknolojisinin ölçeklendirme, membran kirlenmesi ve geçirgenlik seçiciliği gibi sınırlamaları vardır. Ayrıca, ED süreciyle entegre edilebilecek olası sürdürülebilirlik yaklaşımlarına genel bir bakış sağlar. A.Sajjad, Mohd Y., Abdul A., David G., Ihsan H. ve Hassimi A. (2020) yaptıkları çalışmada ED'nin mevcut gelişmeleri ve sürdürülebilirliğini, ED'yi içme suyu üretimi için umut verici bir tuzdan arındırma metodu yapan olayın ne olduğunu anlayabilmek için yöntemi eleştirel bir şekilde incelemişler ve ED sürecinin

tasarımına yönelik matematiksel yaklaşımlardan kısaca bahsetmişlerdir. Sıklıkla, IEM'ler, güç kaynağı, yardımcı ünitelerden oluşan ED sistemi iki uç plaka ile kapatılır ve civata ve somunlarla sıkıştırılır. ED yığınının içinde bir dizi IEM, elektrotlar, besleme ve konsantrasyon bölmeleri, ayırıcılar ve conta jeli bulunur. Ayrıca, iyon akımını IEM'lerden, çözeltilerden ve harici elektrik devresinden geçen bir elektron akımına dönüştüren iki elektronik bölme içermektedir(Sajjad ve diğ., 2020).

Bu tezde ele alınan Trona maddesi içindeki tuzun ayrıştırılması için ise şimdiye kadar birçok farklı metod denenmiş olup bu çalışmalardan bazıları aşağıda açıklanmıştır.

Sodyum karbonatın geri kazanım oranını iyileştirmek için sodyum klorür konsantrasyonunun kontrol edilmesi gerekir. Qiu ve Du, farklı sıcaklıklarda tuz ve alkalinin farklı çözünürlüğü için tuzu gidermek üzere sistemin faz diyagramını kullanmıştır(Qiu ve H.B., 2007). Ancak bu yöntemin çözünürlükle sınırlı kalması, düşük ana sıvının tuzdan arındırma hızına ve yüksek üretim maliyetlerine yol açması gibi sebeplerle atık sıvı geri dönüştürülememektedir. US4652054 patenti, ürün maliyetini azaltabilen üretim sürecinden sodyum bikarbonatın saflığını iyileştirmeye başlar, ancak bu yöntem çok fazla kostik çamur getirmiştir ve işlenmesi çok karmaşık bir sorundur(C. Wiliam ve diğ., 1987). Tuzu çözeltilerden ayırmak amacıyla elektrodializ (Chakrabarty ve diğ., 2011), iyon değişimi (Venkatesan ve P., 2011, Morel ve diğ., 2012), elektrostatik koruma (Dermentzis, 2008; Dermentzis ve Ouzounis, 2008) ve elektro adsorpsiyon (Liu ve B., 2013) gibi arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. İyon değişim membranı elektrodializi temizdir, kirlilik içermez ve düşük enerjilidir, bu da elektroliz yöntemi gibi diğer tuz giderme teknolojilerinden daha iyidir (Junbo ve diğ., 2013). İyon değişim membranları arasında, iki kutuplu membran, tuz ayrımının işlenmesi için benzersiz bir özelliğe sahiptir.

İyon değişim membranı elektrodializ teknolojisinin gelişimi 1903'te başlamıştır. 1949'da ticari kullanım ve yüksek seçim özelliklerine sahip ilk iyon değişim membranını başarıyla geliştirene kadar çeşitli çalışmalar yapılmıştır(Ilardi ve D., 1985; Cancy ve T.J., 1980). Membran elektrodializ prosesi şimdiye kadar, desalinasyon, atıksu arıtımı ve kimyasal ayırma gibi proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Huang ve diğ., 2006). Junbo ve diğ., 2013, trona çözeltilerinden tuzun giderilmesi amacıyla anyon değişimi membran elektrodializ prosesini kullanmışlardır. Bu çalışmada elektrolitik verimlilik ve enerji tüketimini araştırmışlar ve anolit olarak %25 $NaOH$ kullanıldığında akım verimliliğini %80,3 ve 1kg $NaCl$ elektrolize edilirken güç tüketimini 1,7 kw saat olarak en uygun teknolojik koşulları bulmuşlardır. Elektrolitik işleminden sonra, düşük tuz konsantrasyonlu ana çözelti nedeniyle atık alkali sıvının geri kullanımı ve temiz üretim yapılması sağlanmıştır.

Elektrodiyaliz proseslerinde *Ru* ve *Ir* kaplı titanyum elektrotlar anot olarak, çelik ve nikel elektrotlar ise katot olarak kullanılmaktadırlar. Anotlar için çalışma ömrü özellikle önemlidir. Bu amaçla Yi ve diğ.(2007), klor-alkali ve klorat endüstrisinde yaygın olarak kullanılan *RuO₂-IrO₂-TiO₂/Ti* anotların kullanım ömrü için çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada *IrO₂* içeriği ile çalışma ömrü arasındaki ilişki araştırılmış ve 0,5 mg/cm² *IrO₂* içeren anotun mikro yapısı, *IrO₂* içeriği düşük olanlardan çok daha homojen olduğu, artan *IrO₂* içeriği ile hem *RuO₂* ve *IrO₂* içeren partiküllerin boyutu hem de anotlardaki rutil *TiO₂* fazının içeriğinin azaldığı ve 0,5 mg/cm² *IrO₂*'li anotun çalışma ömrü, 0,3 mg/cm² *IrO₂*'li anodun çalışma ömrünün neredeyse iki katına çıktığı görülmüştür (Yi ve diğ., 2007).

Bunlardan biri olan elektrodiyaliz yöntemine aşağıda verilmiştir.

2.2 Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz yöntemi, iyonik maddelerin içinden bir elektrik akımı geçirildiğinde daha basit maddelere ayrışması (parçalanması) işlemidir. Elektrik, elektronların veya iyonların akışıdır. Elektrolizin çalışması için bileşiğin iyon içermesi gerekir. Bu işlem, elektrik akımının çözelti içerisine iletilmesi aracılığıyla gerçekleştirilen bir işlem olup genellikle çözelti veya tuzlu su çözeltisi halinde kullanılır. İlk olarak 19. yüzyılın başlarında kullanılmaya başlanmış bir ayrıştırma metodu olan elektrodiyaliz yöntemi, uygulama için özel olarak çalışan bir kişi tarafından ortaya atılmıştır. 19. yüzyıldan günümüze kadar kullanılan bu yöntem çeşitli alanlarda kullanılan bir yöntem olma özelliğini taşımaktadır. Genellikle metalleri ayrıştırmak için kullanılan bir metod olmasının yanı sıra kimyasal sodyum hidroksit üretimi konusunda kullanılmaktadır. Ayrıca, saf madde veya metallerin yapısında bulunan farklı maddeleri ayrıştırmak amacıyla da tercih edilen bir metottur. Kaplama işlemlerinde de en çok tercih edilen yöntem elektroliz yöntemidir(Darband ve diğ., 2017;Nong ve diğ., 2016).

Elektrodiyalizde iyon içeren elektrolit içine iki elektrot daldırılır, elektrotlara doğru akım verildiğinde sodyum iyonları negatif elektroda (katot) doğru, klorür iyonları pozitif elektroda (anot) doğru hareket eder. Bunun nedeni elektriksel çekimdir.

Elektrodiyaliz, elektrotlar kullanılarak çözelti durumundaki kimyasal bileşiklerin dışarıdan doğru elektrik akımı uygulayarak ayrıştırılması işlemi olarak gerçekleştirilir. Bu işlem, iletken olmayan kapalı bir kap içerisinde yapılır.

Bu yalıtkan kap içinde, + ve - yüklü iyonlara ayrılmış haldeki bir çözeltinin içine batırılmış, birbirine temas etmeyecek biçimde (genellikle 5-10 cm aralığında) yerleştirilmiş

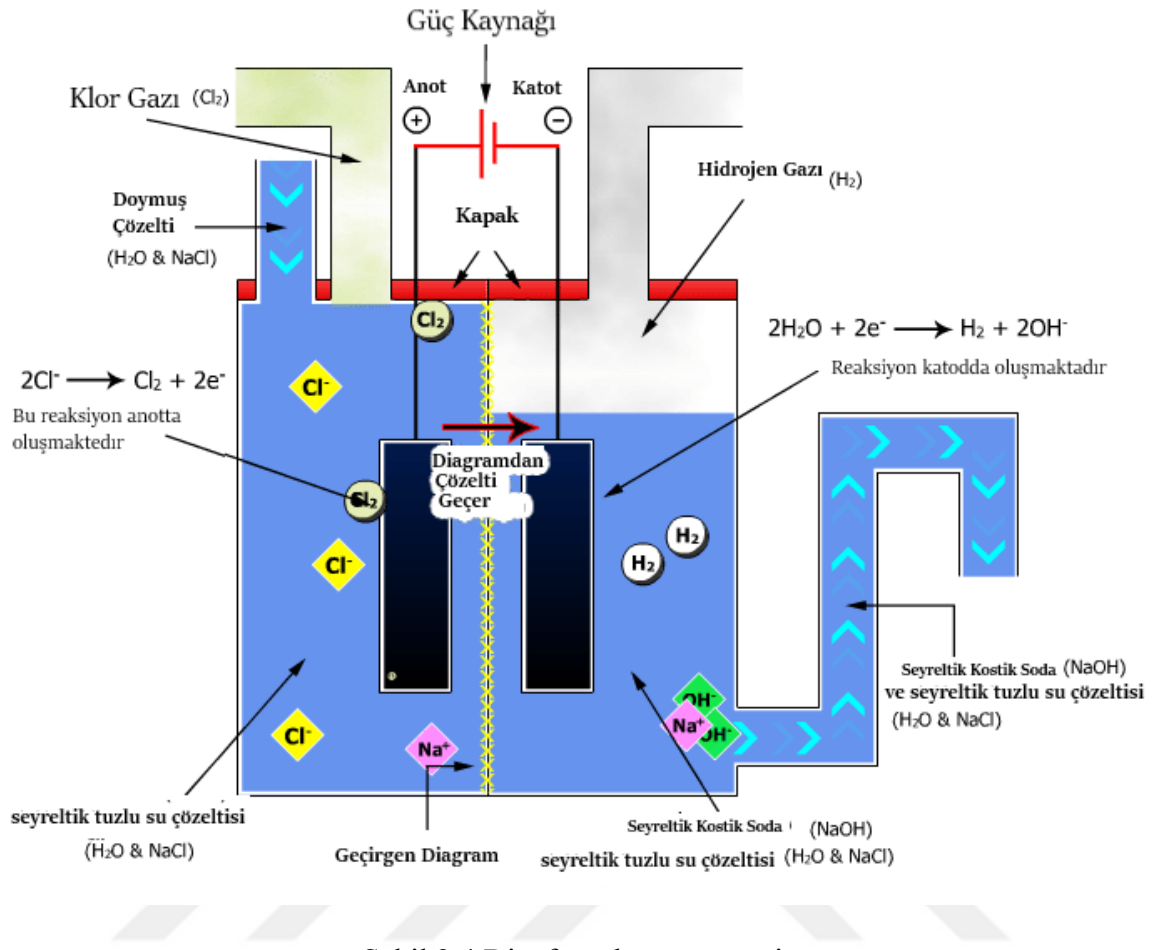
iki elektrot bulunur. Elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için bu iki elektrot bir doğru akım güç kaynağına bağlanır. Daha sonra elektrotlar arasında meydana gelen gerilim diğer bir deyişle elektrik alanı, su içerisinde çözülmüş halde bulunan iyonları, karşıt yüklü elektrotlara doğru hareket ettirir. Bu etkileşim sonucunda artı (+) yüklü durumdaki iyonlar katoda giderken, eksi (-) yüklü durumdaki iyonlar da anoda doğru hareket ederler. Bu işlemler sonucunda elektrodializ olayı gerçekleşmiş olur. Elektrodializ işleminde kullanılan hücre çeşitlerinden bazıları aşağıda verilmiştir.

- Diyafram hücreler
- Membran kullanılan hücreler
- Cıva katot veya 'amalgam' hücreler

Bu teknolojilerin tamamında anottan klor gazı ve katottan hidrojen gazı çıkar. Bu teknikler arasındaki fark; anolit ve katolit akımların birbirlerine karışmalarının engellenme metodlarıdır. Diyafram hücrelerde bu işlev bir separatör ile, membran hücrelerde de bir iyon-değiştirici membranla sağlanır. Cıva hücreli sistemlerde katodun kendisi separatör olarak görev yapar; buradaki separatör, sodyum ve cıvanın birleşmesiyle oluşan amalgamdır.

2.2.1 Diyafram hücre prosesi

Diyafram hücre, tabanına katod ve anot elektrotlarının destekler yardımıyla tutturulduğu yalıtkan, kare biçimde bir kutudur. Burada kullanılan katod elektrodu safsızlıkları ayrıştırılan saf bir metal iken anot elektrodu, rutenyum oksit ya da titanyum oksit gibi oksitlerle kaplanmış özel yapım titanyum levhadır. Bu çökelti diyafram görevi yaptığı için bu hücre diyafram hücre olarak adlandırılmaktadır. Kap içerisine fazla miktarda anot-katod çifti birbirine paralel olacak şekilde dikey olarak yerleştirilmiştir. Çözelti devamlı anot bölmesine akar ve diyaframdan geçerek katoda ulaşır. Bu işlem esnasında anotta klor gazı, katotta ise sodyum hidrojen gazı ve hidrosit çözeltisi(kostik) oluşur. Diyafram, katotta sıvı geçişine izin verirken kabarcık şeklinde ortaya çıkmış klor gazının geçişini önler; bu yüzden klor ve hidrojen gazlarının karışması engellenir. Ayrıca diyafram hücresi, katotta oluşan hidrosil iyonlarının geri-difüzyonunu da sınırlamaktadır. Klor ve hidrojen gazları hücrenin üst kısmından, yüzde 10-15 sodyum hidrosit içeren ayrılmış çözelti hücrenin dibinden alınır. Hidrojen nemi giderildikten sonra depolamaya gönderilir. Fazla saflık gerektirmeyen hallerde klor gazı önce freon veya bezeri bir soğutucuyla soğutulur, sonra dolgulu bir kolonda sülfürik asitle yıkanarak kurutulur. Kullanılmış sülfürik asit rejenere edilerek tekrar kullanılır.



Diyafram hücrelerde çözelti yoluyla giren çözünmüş hava ve karbon dioksit bulunur. Bu gazlar klor saflaştırma prosesi sırasında uzaklaştırılır. Diyafram hücrelerinin civa hücrelerine göre daha avantajlı olmasının sebebi, daha düşük enerji ile çalışması ve daha az elektrik tüketmesidir. Buna ek olarak bu hücrelerde kullanılan çözeltiler, civa ve membran hücrelerinde kullanılan çözeltilere göre daha az saflıktadır(Hine ve M., 1971;Osborne, 1961).

2.2.2 Membran kullanılan hücreler

Membran sistemleri; adsorpsiyon, destilasyon ve absorpsiyonve ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olan başka bir ayırma teknolojisidir. Membran kullanılan hücrelerde membran, ayırma aracı olarak kullanılan bir materyaldir. Membranlar, gözenekli veya gözeneksiz yapıya sahip olabildikleri gibi kompozit, simetrik ya da asimetrik olabilir ve çeşitli materyallerden hazırlanabilirler. Bu yöntem, geçmişte tercih edilen ayırma işlemlerine göre enerji tasarrufu ve maliyet-performans oranı açısından daha kullanışlı olmakla birlikte yüksek seçicilik avantajına sahip bir ayırma işlemidir.

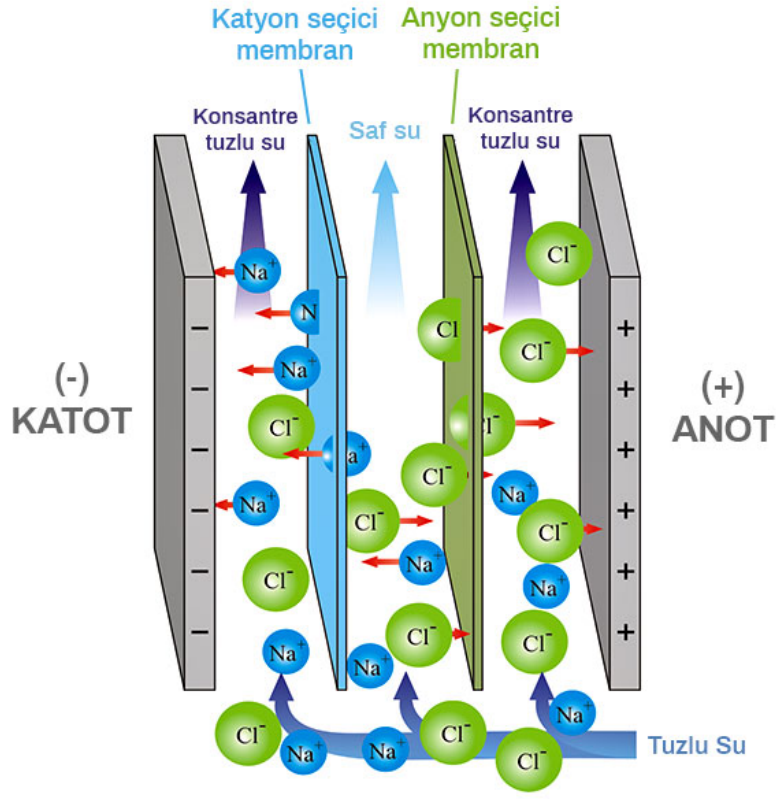
Membranlar, taşınım ve ayırma işlemlerinin seçici bir biçimde yapıldığı engeller şeklinde tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın kimyasal ve fiziksel doğasıyla belirlenmekte; derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı, sıcaklık farkı ve basınç farkından biri ya da bunların kombinasyonlarından meydana gelen itici kuvvetle gerçekleştirilmektedir. Gözenekli membranlar ayırma işlemi boyut, şekil ve yük ayırmasına göre kontrol ederken, gözeneksiz membranlar sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir.

Membran prosesleri genellikle düşük miktarda enerji tüketimi gerektiren, destilasyon gibi ayırma işlemlerine alternatif olarak kullanılabilen bir ayırma işlemi iken diğer ayırma prosesleriyle birlikte hibrid olarak da kullanılabilirler. Membranların kullanılmasının genel olarak 3 farklı amacı bulunmaktadır; saflaştırma, derişim yüzdesini arttırma ve fraksiyonlara ayırma. Ayrıca bu proseslerin sanayide oldukça fazla kullanım alanı mevcuttur. Kullanılan membranların kalınlıkları mikron ile birkaç milimetre arasında değişirken, geçirgenlikleri de farklılık gösterebilir(Noble ve diğ., 1995).

Membran proseslerinin endüstriyel uygulamalarda kullanım alanı oldukça fazladır. Örneğin; endüstriyel atık sularının arıtılmasında (RO), acı su tuz giderme işleminde (Elektrodializ-ED), meyve suyu, bira, şarap gibi içeceklerin berraklaştırılmasında(Ters Osmoz-RO-MF), asit, tuz ve meyve suyu çözeltilerinin derişiklendirilmesinde, alkollü içki dealkolizasyonunda (PV), sulu çözeltilerden alkol ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasında (Membran Destilasyonu-MD), sulu çözeltilerden iyonik yapıdaki değerli metallerin geri kazanımında ya da derişiklendirilmesinde (Donnan Diyalizi-DD), deniz suyu ön muamelesinde, deniz suyundan içme suyu elde edilmesinde (RO), yer altı suyu işleme (NF), su ve atık su işlemlerinde (UF ve Mikrofiltrasyon-MF), protein çözeltilerinin derişiklendirilmesinde, kollodial süspansiyonların saflaştırılmasında, protein üretiminde fermentasyon besiyerleri ve steril filtrasyondan primer hücre geri kazanımında(MF), substrattan bakterilerin ayrılması işleminde, fermantasyon besiyerlerinin derişiklendirilmesinde(Nanofiltrasyon-NF), organik çözücülerin dehidrasyonunda (Pervaporasyon-PV ve Buhar Permeasyonu-VP), organik çözücülerin ayrılmasında (PV, VP), azeotropik karışımların ayrılmasında (PV), denge limitli reaksiyonlarda dönüşümü arttırmada, reaksiyon karışımından bir bileşeni kontrollü uzaklaştırmada (Membran Reaktör-MR), yakıt hücresi uygulamalarında (Yakıt Hücresi- FC), havadan oksijen ve azotun ayrılması ile havadan hidrokarbon buharlarının ayrılmasında (Gaz Ayırma-GS), kandan atık metabolitlerin uzaklaştırılmasında (Diyaliz-D) kullanılan bir yöntemdir(Charcosset, 2006).

Trona ara ürünlerinin değerlendirilmesi için ise, membran proseslerinin uygulanabilirliği araştırılacaktır. Bu araştırma sonrasında oluşacak sonuçlara göre değerlendirmeler yapılacaktır.

ELEKTRODİYALİZ



Şekil 2.5 Membran kullanılan hücreler

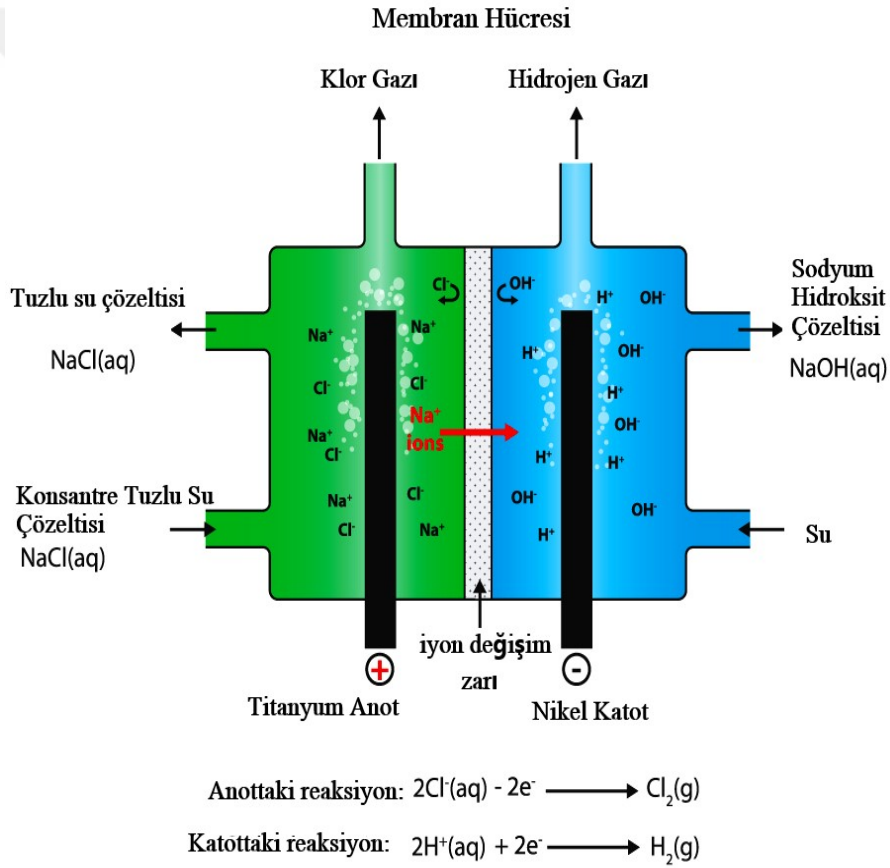
2.3 Membran Tipleri

Membranların bir çok farklı yapısı olmasına rağmen genellikle mikrogözenekli, homojen, iyon değiştirici ve asimetrik olarak dört farklı başlık altında incelenebilirler. Bu proseste kullanılan membran tipi aşağıda detaylıca açıklanmıştır.

2.3.1 İyon değiştirici membranlar

İyon değiştirici membranlar mikrogözenekli ya da yoğun formda olabilirken, genel olarak çok ince mikrogözeneklere sahiptirler ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonları taşımaktadır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ya da katyonik olarak isimlendirilirler. Katyonik membranlar, katyonların geçişine izin verip; $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H$, $-C_6H_4O$ gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise, anyonları geçirip, $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$, $-SR_2^+$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir. Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi,

membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır. Sodyum karbonat - bikarbonat - klorür sülfat, trona ve burkeit gibi çift tuzları içeren maden tuz karışımları, bikarbonatla doymuş çözelti ile çözündürülür. Sodyum klorür, sodyum sülfat ve burkeiti seçici olarak çözmek, ilave tronayı çöktürmek ve bir liç tortusu bırakmak için karbon dioksit eklenir. Esasen tronadan oluşan trona kalsine edilir ve çözülür, karbonat çözeltisi kristalleştirilir ve konvektif olmayan bir güneş havuzunda suyu giderilir. Daha sonra yüksek saflıkta sodyum karbonat monohidrat elde edilir, bu da yoğun soda külüne dönüştürülür, liçten gelen tuzlu su çözeltisi geri kazanım için işlenebilir daha fazla miktarda trona elde edilir(Simon ve diğ., 2014).



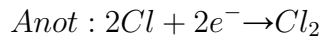
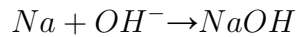
Şekil 2.6 İyon değiştirici membranlar

2.4 Elektrodiyaliz Yöntemi Uygulamalar

2.4.1 Membran Elektrodiyalizi ile Sodyum Hidroksit Üretimi

Membran metodu, gelecekte diğer üretim methodlarının (diyafram-cıva) yerini alacak olan bir alkali üretimi için en umut verici en hızlı büyüyen tekniktir.

Membran teknolojisinin geliştirilmesinin başlangıcı veya iyon değişim membranlarının kullanımı 1970'lere dayanır. 1987'de büyük ölçekli membran işlemi sodyum hidroksit üretimi için kullanılmaya başlanmıştır. O zamandan itibaren, membran elektrodiyalizinin popülaritesi günden güne artmıştır. Membran yöntemi ile sodyum hidroksit üretiminde, iki elektrot titanyum anot ve çelik veya nikel katot, negatif yüklü klorür iyonunu okside eder. Klorür iyonu, bir elektron kaybederek ve klor gazına dönüşür. Hidrojen iyonları katotta tepkiye girer ve hidrojen gazı oluşur. Yarı geçirgen membran hücresi, sodyum iyonlarının ikinci bir hazneye geçmesini sağlar. Sodyum iyonları burada su ile reaksiyona girerek sodyum hidroksit oluşturur(Cottam ve E. E., 1966). Anot boşaltma tuzlu sudan gelen klorür iyonları klor gazına oksitlenirken, sodyum iyonları zardan sodyum hidroksitin aktığı katot boşluğuna göç eder. Üretim ortamında hidroksil iyonları ve hidrojen gazı üretmek için kullanılan katolit döngüsüne su ilave edilir. Hidroksil anyonları ve sodyum katyonları bu şekilde oluşur. Tipik olarak, bu çözelti, %32-35 arasında bir konsantrasyon oluşturması gerektiğinden elektrolizörden çıkartılmadan önce yeniden sirküle edilir. Elektrodta gerçekleşen kimyasal tepkime:



(2.1)

ile verilir. Sistem çalıştırıldıktan sonra kazanılan mineraller $Cl_2 + H_2 + NaOH$ olacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Hammadelerin Hazırlanması

3.1.1 Pörç hazırlanması

Deka kristalizasyon sisteminden gelen pörç çözeltisi yaklaşık olarak %14-%15 Na_2CO_3 ve %14-%15 $NaCl$ içeriğine sahiptir. Sistemden gelen çözeltinin derişimin çok yüksek olmasından dolayı membran verimliliğinin azaldığı görülmüştür. Bu nedenle sırasıyla çözelti derişimi azaltılarak membran verimliliği ölçülmüştür. Çözelti derişiminin %50 oranında seyreltilmesi, membran verimliliği için en uygun oran olarak tespit edilmiştir. Bu yüzden gelen çözelti %50 saf su ile seyreltilip sisteme beslenmektedir.

3.1.2 Tuz hazırlanması

Elektrodiyaliz sistemi katot bölmesine yerleştirilmesi için saf tuzdan hazırlanan tuzlu su çözeltisi için yaklaşık olarak %25-%20-%15 aralıklarında derişimin etkisi gözlemlenmiştir. Sistemde tuz derişimi ne kadar yüksek olursa elektrodiyaliz sisteminin verimliliğinin o kadar arttığı gözlemlenmiştir. Sistemde çalışmalar yapılırken katot bölmesi için saf su ile %25 yoğunlukta tuzlu su çözeltisi hazırlanmış ve kullanılmıştır.

3.1.3 Elektrodiyaliz hücresinin ayarlanması

Elektrodiyaliz hücresi oluşturulurken optimizasyon çalışması yapılamamış olup iki farklı boyutta analizler yapılmıştır. Hücre hacminin hücre içerisinde bulunan elektrot büyüklüğü ve hücre içerisinde bulunan membran yüzeyi ile ters orantılı olarak çalıştığı tespit edilmiştir. Hücre hacmi ne kadar küçük ve hücre içerisindeki elektrot ve membran ne kadar büyük olursa hücre verimliliğinin o kadar arttığı gözlemlenmiştir. Elektrot seçimi yapılırken daha önce titanyum ve nikel plakalar kullanılmış fakat titanyum yüzeyinde oluşan korozyon ve yıpranmadan dolayı daha sonra katot kısmında platin plaka kullanılarak hücre hazırlanmıştır(Cottam ve E. E., 1966).

3.1.4 Membran yerleştirilmesi ve membran teknik özellikleri

Membran seçimi sırasında hücre içerisinde gerçekleşmesi gereken kimyasal reaksiyona göre anyonik membran kullanılması gerektiğine karar verilmiştir(Junbo ve diğ., 2013). Bu nedenden ötürü anyonik türde iki adet membran ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Hücreye membran yerleştirilmesi sırasında membran ile hücre arasında bulunan conta ile sızıntı

olmayacak şekilde hücrelerin arasına yerleştirilir ve hücre kapatılır. Sızma testi yapıldıktan sonra elektrodializ işlemine geçilir.

Aşağıda kullanılan membranların teknik özellikleri Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 AMI-7001 Teknik Özellikleri

Teknik Özellik	AXM-100S(AMI-7001S) Tek Yaprak
İşlevsellik	Güçlü Baz Anyon Değişim Membranı
Polimer Yapısı	Dinivilbenzen ile çapraz bağlı polistiren
Fonksiyonel Grup	Dörtlü Amonyum
Sevk Edildiği Gibi İyonik Form	Klorür
Renk	Kirli Beyaz/Bej
Standart Beden ABD Metrik	48inçx120 inç 1.22mx3.05m
Standart Kalınlık (mil) (mm)	18±1 0,45±0,025
Elektiriksel Direnç($Ohm\ cm^2$) 0.5mol/L NaCl	<40
Maksimum Akım Yoğunluğu(Am/m^2)	<500
Geçirgenlik(%) 0.1molKCl/kg/0.5molKCl/kg	90
Toplam Değişim Kapasitesi(meq/g)	1,3±0,1
Su Geçirgenliği($ml/sa/ft^2$)@5psi	<3
Mullen Patlama Testi Gücü(psi)	>80
Termal Stabilite(C°)	90
Kimyasal Stabilite Aralığı (PH)	1-10
Ön Koşullandırma Prosedürü	Membran hidrosyanuna ve genişmesine izin vermek için membranı 12 saat boyunca uygulama solüsyonuna veya %5'lik NaCl solüsyonuna batırın.
Depolamak	Hava geçirmez kapalı kapta, oda sıcaklığında ve düşük nemde saklayın. Depolama süresi 1 yılı geçmemelidir.

Çizelge 3.2 AE3 Teknik Özellikleri

Teknik Özellik	AE1(S) Tek Yaprak	AE1(CR) Sürekli Rulo
Standart Beden ABD Metrik	1.2mx 3.1m 48inçx 120inç	1.2mx37m 48inçx 120fit
Standart Kalınlık (mil) (mm)	18±1 0,45±0,025	20±1 0,50±0,025
Su Geçirgenliği($ml/sa/ft^2$)@5psi	<3	<10
İşlevsellik	Güçlü Baz Anyon Değişim Membranı	
Polimer Yapısı	Dinivilbenzen ile çapraz bağlı polistiren	
Fonksiyonel Grup	Dörtlü Amonyum	
Sevk Edildiği Gibi İyonik Form	Klorür	
Renk	Açık Sarı	
Elektiriksel Direnç($Ohm\ cm^2$) 0.5mol/L NaCl	<40	
Geçirgenlik(%) 0.1molKCl/kg/0.5molKCl/kg	90	
Toplam Değişim Kapasitesi(meq/g)	1,3±0,1	
Mullen Patlama Testi Gücü(psi)	>80	
Termal Stabilite(C°)	90	
Kimyasal Stabilite Aralığı (PH)	1-10	

3.2 Analizler

3.2.1 Titrimetrik Yöntem

Titrasyon yöntemi, hacimsel analiz işlemi şeklinde de adlandırılabilir. Bu işlem, belirlenmiş bir analitin analiz edilecek madde konsantrasyonunu incelemek amacıyla kullanılan yaygın bir laboratuvar kantitatif kimyasal analiz yöntemidir. Titratör adı verilen bir reaktif, belirli bir konsantrasyon ve hacme sahip olan standart bir çözelti biçiminde hazırlanır. Analit ile etkileşime giren titrantın hacmi, titrasyon hacmi olarak isimlendirilir.

Yukarıda belirtilmiş olan çözeltilerin kimyasal analizlerini yapmak için gerekli olan titrimetrik yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

3.2.1.1 Titrimetrik Yöntem ile Sodyum klorür tayini ve deney talimatı

Deneyin Yapılışı:

Trona çözeltisi numunesi mezüre alınır. Çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak 1-5 *ml* numune alınarak 100 *ml* lik erlene aktarılır. Üzerine 25 *ml* saf su ve 4 damla fenolftalein indikatörü damlatılır. %25 lik HNO_3 'den renk kaybolana kadar damla damla ilave edilir ve 3-4 damla K_2CrO_4 ilave edilir. 0.02 N veya 0.1 N $AgNO_3$ ile net bir kahverengi renk gözlenene kadar titre edilir.

Deney Sonucunun Değerlendirilmesi:

- Sodyum Klorür (g/l) = $(MW \times N \times A) / V$
- A = $AgNO_3$ sarfiyatı (bürette okunan değer) (*ml*)
- MW = $NaCl$ 'nin molekül ağırlığı (g/mol)
- V = Başlangıçta analiz için alınan hacim(*ml*)

3.2.1.2 Titrimetrik Yöntem ile Kostik'te Sodyum Hidroksit tayini ve deney talimatı

Deneyin Yapılışı:

5 *ml* numune 250 *ml*'lik erlene 10 *ml*'lik pipetle alınır ve içine 20 *ml* saf su ilave edilir. Üzerine % 10'luk $BaCl_2$ 'den damla damla beyaz renkte $BaCl_2$ çökeleği oluşana kadar ilave edilir. Beyaz renkte çökelek oluşunca erlene 1-2 damla fenolftalein indikatörü damlatılır. Açık kırmızı renk kaybolana kadar 2N HCl ile titre edilir. Harcanan asit sarfiyatı kaydedilir.

Deney Sonucunun Değerlendirilmesi:

- $NaOH(g/l) = (S(B) \times N \times 40) / V$
- S = Harcanan 2 N HCl asit miktarı (*ml*) cinsinden
- N = Kullanılan asitin normalitesi
- V = Titrasyon için alınan numunenin hacmi (*ml*)

3.2.1.3 Titrimetrik Yöntem ile Kostikte toplam alkalite tayini ve deney talimatı

Deneyin Yapılışı:

5 ml numune 250 ml'lik erlene 10 ml'lik pipetle alınır. Erlen içerisine 20 ml saf su eklenip üzerine 1-2 damla metil oranj indikatörü damlatılır. 2 N HCl ile kırmızı renk gözlenene kadar titrasyon yapılır. Harcanan asit sarfiyatı (A) kaydedilir.

Deney Sonucunun Değerlendirilmesi:

- $T.A. = (S(A) \times N \times 31 \text{ Na}_2\text{O} (g/l)) / V$
- $S(A) = \text{Asit sarfiyatı} (ml)$
- $N = \text{Kullanılan Asitin Normalitesi}$
- $V = \text{Titrasyon için alınan numunenin hacmi} (ml)$

3.2.2 ICP-OES

Element analizleri Aglient 5110 ICP-OES SVD (Synchronous Vertical Dual View) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. ICP (İndüktif eşleşmiş plazma), katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin pratik, ekonomik, hassasiyeti yüksek ve doğru bir şekilde; niteliksel, sayısal ya da yarı-niteliksel olarak ölçülmesine imkan sağlayan gelişmiş bir teknolojik analiz metodudur. Teknik elektromanyetik ısıtma ile bir RF güç kaynağı aracılığıyla quartz tüp içerisinde meydana gelen 10.000 K sıcaklığındaki argon plazmaya beslenen incelenecek çözeltide bulunan elementlerin iyonize edilmesi; iyonize elementlerin atomlarının yaydıkları emisyonun belirlenmesi ve element yüzdelerinin elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesi adımlarını barındırır. Örnekte kullanılan tüm elementlerin derişim yüzdeleri 1-2 dakika arasında ölçülmektedir. Bu cihazın hassasiyetini en çok etkileyen faktörler, kullanılan optik sistemin uzunluğu ve hareket kesinliğidir.

ICP metodu çevrede, besinlerde, sularda, atık sularda, toprakta, metalurjik örneklerde, minerallerde ve bazı biyolojik sıvılarda bulunan elementlerin milyarda bir seviyesinde kimyasal olarak incelenmesine olanak sağlar .

Bu metod için bazı örnek uygulamalar aşağıdaki gibi verilebilir.

1. Asidik bir çözeltinin içinde çözündürülmüş bir metalurjik üretim atığındaki elementlerin tayini ($Na, Mg, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, \dots$ vs),

2. İçme suyu örneklerinde bulunan bazı nadir elementlerin tayini(*B, Ca, Fe, Na, Mg, Al, Cr, Mn, Ni, Cu, ...* vs),
3. Toprakta bulunan nadir elementlerin (*V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb*) tayini.

3.2.3 X-ışınları floresans (XRF)

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemek amacıyla kullanılan önemli methodlardan biridir. Bu yöntem malzemelerin elementel bileşimini saptamak için tercih edilebilen tahribatsız bir analitik tekniktir. XRF analizörleri, bir birincil X-ışını kaynağı tarafından uyarıldığında bir numuneden yayılan flüoresan (veya ikincil) X-ışını ölçerek bir numunenin kimyasını belirler. Bir numunede bulunan elementlerin her biri, o spesifik element için benzersiz olan bir dizi karakteristik floresan X-ışınları ("bir parmak izi") üretir; bu nedenle XRF spektroskopisi, malzeme bileşiminin kalitatif ve kantitatif analizi için mükemmel bir teknolojidir.

3.2.4 X-ışını floresan süreci

Katı veya sıvı bir numune, kontrollü bir X-ışını tüpünden yüksek enerjili X-ışınları ile ışınlanır. Örnekteki bir atoma yeterli enerjili (atomun K veya L kabuğu bağlama enerjisinden daha büyük) bir X-ışını çarptığında, atomun iç yörünge kabuklarından birinden bir elektron yerinden çıkar. Atom, iç yörünge kabuğunda kalan boşluğu atomun daha yüksek enerjili yörünge kabuklarından birinden bir elektronla doldurarak kararlılığını yeniden kazanır. Elektron, bir floresan X-ışını salarak daha düşük enerji durumuna düşer. Bu X-ışınının enerjisi, elektronun iki kuantum durumu arasındaki enerjideki özgül farka eşittir. Bu enerjinin ölçümü, XRF analizinin temelidir. Element analizleri RIGAKU / ZSX PRIMUS 2 cihazı ile gerçekleştirilir. Cihaz XRF methoduyla elementel bileşimin belirlenmesi için kullanılır. Bu cihazda katı ve toz haldeki numuneler için numune tutucular yer alır. Numunelerin hazırlanması öğütme ve eritiş sistemi ile gerçekleştirilir. Analiz için gerekli numuneler, 30 ton kapasiteye sahip manuel hidrolik numune presi ile analize hazır hale getirilir ve öğütme kabı tungsten karbürden mamüldür. Talep edilmesi halinde analiz numuneleri; CLAISSE M4 bilgisayar kontrollü 3'lü eritiş cihazı ile de hazırlanabilir. Bu cihazlarda toz numunelerin analizi için toz kapağı ataşmanı vardır. Ayrıca 48 numunelik otomatik numune değiştirici ve iki farklı pozisyona sahip numune yükleyicili numune odası; 10 kristal değiştiricili, yüksek hassasiyetli gonyometre ve vakum hücresi, gonyometre ve vakum odası için ısı düzenleyicisi, dahili kapalı devre su soğutma sistemleri, yüksek frekans X-ışın jeneratörü de mevcuttur. Bu teknik özelliklere sahip cihazın analiz yeteneğinin oldukça geniş ve güçlü olduğu bilinmektedir.

3.2.5 X-Ray diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi adından da anlaşılacağı gibi X-ışını adı verilen ultraviyole ışıktan daha güçlü fakat Gamma ışınına göre daha zayıf enerjiye sahip bir ışın kullanılarak uygulanan analizdir. Element analizleri RIGAKU / XRD Diffractometer MiniFlex 600 cihazı ile gerçekleştirilir. X-Işınları difraksiyonunda mineral tanımlaması yapılır. Bu yöntem, tüm kayaç içinde bulunan minerallerin belirlenmesinde kullanılan çok önemli bir metottur. Ayrıca bu yöntemde yapılan analizin sonuçları, görsel olarak grafik yardımıyla verilir. Bu sonuçta tüm kayaç kimyası yarı niceliksel olarak gözlemlenebilir.

3.2.6 Örnek hazırlama

Numune odası ile X-Ray difraksiyon cihazlarının yer aldığı odalar farklıdır. Analiz edilecek numune, öğütücü yardımıyla yirmi iki mikron altına geçebilecek ölçüde toz şekline getirilerek hazırlanır; bu sırada analizin verimli olması adına kullanılan havan ya da öğütücünün temiz bir yapıda olması oldukça önemlidir. Öğütme işleminde numunenin çok az miktarda (1-2 gr) olması yeterlidir. Toz haline getirilmiş numune dik bir şekilde preslenerek analize uygun duruma getirilir. Daha sonra killerde numune saf suyla süspanse edilir. Toz X-Ray difraksiyon tekniğinde elde edilen analizin sonuçları grafik yardımıyla verilir. Elde edilen pikler hazırlanan kataloglarla karşılaştırma yapılarak ya da sisteme daha önceden kaydedilmiş veri tabanı üzerinden eşleştirme yapılarak hangi minerale ait olduğu bulunur.

3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), analiz için büyütülmüş bir görüntü üretmek üzere bir elektron ışını ile bir numuneyi tarayan bir test işlemidir. Yöntem ayrıca SEM analizi ve SEM mikroskobu olarak da bilinir ve katı inorganik malzemelerin mikroanalizinde ve arıza analizinde çok etkin bir şekilde kullanılır. Elektron mikroskobu yüksek büyütmelerde gerçekleştirilir, yüksek çözünürlüklü görüntüler üretir ve çok küçük özellikleri ve nesnelere hassas bir şekilde ölçer.

SEM analizi sırasında üretilen sinyaller iki boyutlu bir görüntü üretir ve numune hakkında dış morfoloji (doku), EDS özelliği ile kullanıldığında kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan malzemelerin oryantasyonu gibi bilgileri ortaya çıkarır.

Sistemin EDS bileşeni, nitel bilgi için numunenin içindeki veya yüzeyindeki öğeleri belirlemek için SEM analizi ile birlikte uygulanır. Ayrıca, yarı nicel sonuçlar için elementel bileşimi ölçer ve doğada organik olmayan yabancı maddeleri ve metal üzerindeki kaplamaları tanımlar.

Taramalı elektron mikroskobu, katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için odaklanmış bir yüksek enerjili elektron demeti kullanır. Çoğu SEM mikroskopi uygulamasında, numune yüzeyinin seçilen bir alanı üzerinde veriler toplanır ve kimyasal karakterizasyon, doku ve malzemelerin oryantasyonu dahil olmak üzere bu gibi özelliklerde uzamsal varyasyonları gösteren iki boyutlu bir görüntü oluşturulur. SEM, numune üzerinde seçilen nokta konumlarının analizlerini de gerçekleştirebilir. Bu yaklaşım, kimyasal bileşimleri, kristal yapıyı ve kristal yönelimlerini niteliksel veya yarı niceliksel olarak belirlemede özellikle yararlıdır.

Yukarda verilen Şekil 1.3 Akış Diyagramına göre Dekahidrat kristalizasyonu sonrasında ortaya çıkan “ Pörç ” adı verilen tuz içeriği yüksek ve içerisinde yüksek miktarda sodyum karbonat içeren çözelti ara ürün olarak sahada bulunan depolama barajlarına atılmaktadır.

Yüksek lisans tez konusu olarak belirlediğimiz çözelti içerisindeki tuzu ayırmak için kullanılan yöntemlerin çoğu incelenmiş olup; ekonomik ve uygulanabilir olup olmadığı konusunda yaptığımız araştırmalar doğrultusunda uygulanabilir 3 yöntem olduğu belirlenmiştir (Rautenbach ve R, 1989).

1. Elektrodializ yöntemi ile tuzun ayrılması
2. İyon değiştirme yöntemi ile tuzun ayrılması
3. Reçineli membran sistemi ile tuzun ayrılması yöntemi.

Bunların arasından yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda 1 numaralı elektrodializ yöntemi konu olarak ele alınmış ve bundan sonra bu konu üstüne odaklanılmıştır.

3.3 Elektrodializ Yöntemi Temel Prensipleri

Elektrodializ ile tuzu ayırmak için gerekli anyonik membranlara başvurulmuştur. Elektrodializ yöntemini kullanırken özel bir membran olan AMI-7001 adlı membran ile tuzun ayrılması amaçlanmıştır. Anyonik bir membran olan AMI-7001 adlı membran Cl^- iyonunu hareketine izin vererek katyon tarafında bulunan katoda doğru ilerlemesini sağlar. Bu işlem Cl^- iyonunun Cl_2 gazı olarak hücreden çıkışına izin verecektir. Hücre içerisinde bulunan purge' ün içerdiği sodyum karbonat, tuz ve su elektrolize uğradığında sodyum karbonat herhangi bir tepkimeye girmediğinden herhangi bir ayrışma olmayacaktır. Tuz $Na + Cl$ şeklinde ayrılırken, su ise $H + OH^-$ biçiminde ayrılacaktır. Daha sonra çözelti içerisinde bulunan OH^- iyonları ile Na tepkimeye girmesi sonucunda $NaOH$ bileşiğinin kazanılması ve sodyum karbonat içeriğinin değişmeden tamamen elde edilmesi amaçlanmıştır.

Elektrodializ yöntemini diğer yöntemlerden ayıran özellikleri;

1. Endüstriyel ortamda diğer uygulamalara göre enerji sarfiyatının düşük olması,
2. Ekonomik olarak kazanılmış olduğunu gösteren veriler bulunması,
3. Endüstriyel ortamda fabrika boyutlarında diğer yöntemlere göre daha az yer kaplayacak olması ve şirket tarafından bu yöntemin test edilmesine onay verilmesi,
4. Yöntemin başarısız olması durumunda alternatif olarak belirlemiş olduğumuz katyonik membran türü ile elektrodializ yöntemi tekrar uygulanabilecek bir yöntem olup yapmış olduğumuz yatırımların tamamını bu uygulamada da kullanılabilecek olup sadece membranın değiştirilip tekrar uygulanabilecek olması,
5. Yöntemin aynı zamanda kostik üretiminde kullanıyor olması ve ürünün içinde oluşacak Na^+ iyonunu OH^- iyonları ile birleşip kostik üretimi yapacak olması kazanılan ürünün ekonomik olarak yüksek kazanç sağlayacak olmasıdır.

3.4 Membran Prosesi

Bir membran elektrodializ hücresinde anot ve katot bölümleri bir iyon değiştirici membranla birbirinden ayrılır. Membranlar, genel olarak çift tabakalı bir yapıya sahiptirler; perfluoro-karboksilik asit ve perfluorosülfonik asit bazlı filmlerin sıkıştırılması ile hazırlanırlar. Membranların su geçirim oranı çok düşükken iyonları seçerek geçiren bir yapısı vardır.

Elektrodiyaliz işleminde kullanılan katot, bir katalizör ile kaplanan paslanmaz çelik veya nikel ($Ni - S, Ni - Al, Ni - NiO$ veya platin grubunda bulunan metaller) özelliğe sahip olan bir elektrottur. Katotta kaplama yapılmasının nedeni yüzey alanını artırırken aynı zamanda hidrojen gazının çıkış potansiyelinin düşürülmesidir. Anot ise, diyafram ve cıva hücrelerin yapısına benzer özellikte olup rutenyum veya titanyum-titanyum oksit yapıda bir elektrottur.

Proseste anot bölmesine doygun tuz çözeltisi verilir ve anottan klor gazı çıkar. Bu sırada sodyum iyonları membrandan geçerek katot bölümüne ulaşır. Katot bölmesinde suyun hidrolizi ile H_2 gazı ortaya çıkar ve membrandan geçerek katota ulaşan sodyum iyonları hidroksil iyonları ile birleşerek sodyum hidroksit (%30-33'lük) oluşturur.

Pozitif yüklü sodyum iyonlarının anottan katot bölmesine geçmesine izin veren membranlar, negatif yüklü hidroksil ve klorür iyonlarının bir taraftan diğer tarafa geçmesine izin vermez.

Bu proseste elde edilmiş sodyum hidroksit çözeltisindeki $NaCl$ miktarı kayda değer olmayacak kadar az miktardadır (<100 ppm). Anot bölmesinden uzaklaşan harcanmış seyreltik çözelti tuzla tekrar konsantre edilerek yeniden kullanıma alınır.

Membran hücrede elde edilen klor gazının içinde uzaklaştırılması gereken oksijenin ve su buharının bulunması ve ayrıca kostik çözelti konsantrasyonunun artırılması gerektiği membran prosesi için bir dezavantajdır çünkü bu işlemler ilave prosesler gerektirir.

Membran prosesinin başka bir olumsuz yönü de kirlenmemesi için elektrodiyaliz hücresi içerisine eklenen çözeltinin saflığının çok yüksek olması gerektiğidir. Bu saflıkta bir çözeltinin elde edilmesi için ileri düzey çözelti saflaştırma teknikleri kullanılır ve bu nedenle prosesin maliyeti artar. Bunlara ek olarak membran ayırıcılar, ekonomik olarak yüksek maliyete sahip oldukları gibi kolay bozulabilen bir yapıda ve diyafram veya cıva separatörlerine nazaran daha kısa kullanım süresine sahip olabilirler.

Deney süreçlerine geçilmeden önce sahadan alınan katot numuneleri üzerinde bazı analizler yapılmıştır. Yapılan analizler sırası ile trona madenin içerisinde bulunan halit ve northupite mineralleri içerisinde gelen tuz miktarı hakkında bilgi verecektir (XRD). Ayrıca trona madenin içindeki veya yüzeyindeki öğeleri belirlemek için SEM analizi yapılmıştır(SEM) ve dekahidrat sistemi çıkışında oluşan pörç çözeltisi içerisindeki element analizleri, XRF analizi ve bazı kimyasal analizler ile elde edilmiştir. Bu analizlerde elde edilen veriler aşağıdaki çizelelerde detaylı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 3.3 Karot XRD-1

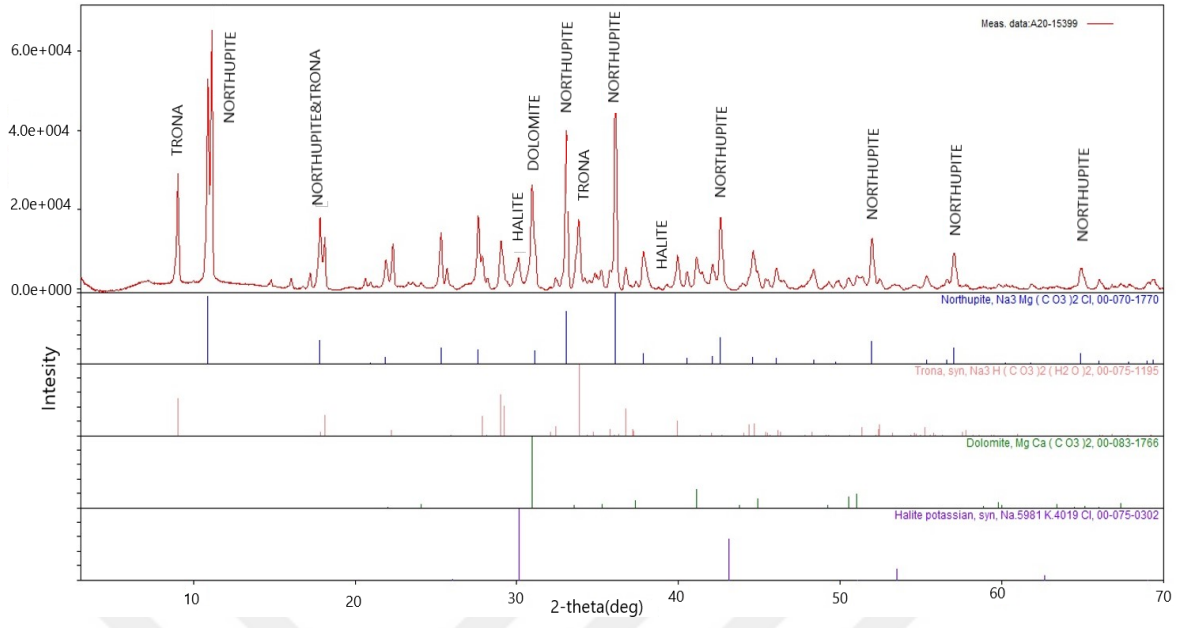
Parametreler	Analiz Sonuçları	Birim	Deney Metodu
<i>Ca</i>	3.02	%	TS EN 15309
<i>Al</i>	0.58	%	TS EN 15309
<i>Mn</i>	0.014	%	TS EN 15309
<i>Fe</i>	0.35	%	TS EN 15309
<i>Ti</i>	0.32	%	TS EN 15309
<i>Mg</i>	2.83	%	TS EN 15309
<i>Na</i>	23.95	%	TS EN 15309
<i>P</i>	0.047	%	TS EN 15309
<i>K</i>	0.46	%	TS EN 15309
<i>Ba</i>	0.024	%	TS EN 15309
<i>F</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Si</i>	3.07	%	TS EN 15309
<i>Sc</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>V</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Co</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Ni</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Zu</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>As</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Cu</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Se</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Rb</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Cd</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Hg</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Mo</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Pb</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Sr</i>	0.036	%	TS EN 15309
<i>Tl</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>W</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Zr</i>	<0010	%	TS EN 15309

Çizelge 3.4 Karot XRD-2

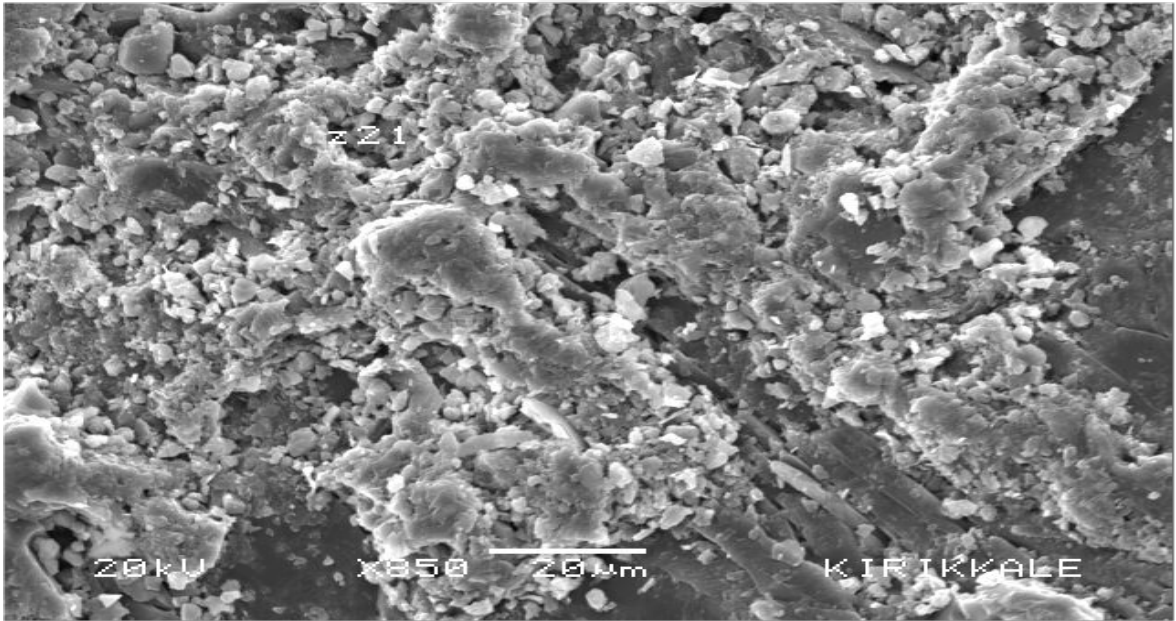
Parametreler	Analiz Sonuçları	Birim	Deney Metodu
<i>Sn</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Ta</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Te</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Cl</i>	2.89	%	TS EN 15309
<i>Re</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>Cr</i>	<0.010	%	TS EN 15309
<i>S</i>	0.024	%	TS EN 15309
<i>Cs</i>	<0.010	%	TS EN 15309

Çizelge 3.5 XRD-3

Kalitatif Analiz Sonuçları				
Faz Aşamaları	Formüller	Verim Ölçüsü	Regülatör	DB Numarası
Northupite	$Na_3Mg(CO_3)_2Cl$	0.507	ICDD	00-070-1770
Trona	$Na_2CO_3 \cdot 2NaHCO_3 \cdot 3H_2O$	1.017	ICDD	00-075-1195
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	1.249	ICDD	00-083-1776
Halite	$NaCl$	2.702	ICDD	00-075-0302
Amorphous	-	-	-	-
Ağırlık Oranları				
Faz Aşaması		İçerik(%)		
Northupite		12.2		
Trona		62.2		
Dolomite		11.5		
Halite		3.4		
Amorphous		10.7		



Şekil 3.1 XRD-3 Grafik Pik Analizleri



Şekil 3.2 Kil matrisinde trona gelişimi

Çizelge 3.6 Kimyasal Analiz-1

ETİMADEN İŞLETMELERİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ TEKNOLOJİ GELİŞTİRME DAİRE BAŞNAKLIĞI BAHÇEKAPI MAH. F.S.M BULVARI NO:179 ETİMESGUT/ANKARA			
Rapor Tarihi:01.12.2020 Sayı: 150000014433			
Kimyasal Analizler			
Bileşen	Sonuçlar	Birim	Deney Metodu
<i>Al</i>	<0.005	<i>g/l</i>	İşletme içi metod
<i>As</i>	3.000	<i>g/l</i>	İşletme içi metod
<i>Ba</i>	3.000	<i>g/l</i>	İşletme içi metod
<i>Cd</i>	<0.005	<i>g/l</i>	İşletme içi metod
<i>Co</i>	<0.005	<i>g/l</i>	İşletme içi metod
<i>Cr</i>	<0.005	<i>g/l</i>	İşletme içi metod
<i>Cu</i>	<0.005	<i>g/l</i>	İşletme içi metod
<i>Fe</i>	<0.005	<i>g/l</i>	İşletme içi metod
<i>Hg</i>	<0.010	<i>g/l</i>	İşletme içi metod
<i>K</i>	1.070	<i>g/l</i>	İşletme içi metod

Çizelge 3.7 Kimyasal Analiz-2

ETİMADEN İŞLETMELERİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ TEKNOLOJİ GELİŞTİRME DAİRE BAŞNAKLİĞI BAHÇEKAPI MAH. F.S.M BULVARI NO:179 ETİMESGUT/ANKARA			
Rapor Tarihi:01.12.2020 Sayı: 150000014433 Laboratuvar Numarası: K-LAB			
Kimyasal Analizler			
Bileşen Component	Sonuçlar Results	Birim Unit	Deney Metodu Testing Method
<i>Li</i>	22.000	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod
<i>Mn</i>	<0.005	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod
<i>N</i>	<0.005	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod
<i>P</i>	536.000	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod
<i>Pb</i>	<0.010	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod
<i>Rb</i>	23.000	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod
<i>Si</i>	439.000	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod
<i>Zn</i>	<0.010	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod
<i>Mg</i>	2.000	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod
<i>Sr</i>	<0.005	<i>mg/l</i>	İşletme içi metod

Çizelge 3.8 Pörç XRF Analizi

Omnion Sonuç Raporu		
Örnek	N22-001585	
Uygulama	Omnion He	
İşlem Parametreleri	Su Elemental	
Kullanılan Kalibrasyon	Omnion 37	
Formül	Zetium	
Arşiv	Omnion He	
Ölçüm Tarihi	22/2/2022 4:00:02 pm	
Konsantrasyonların Toplamı	10	
Başlangıç Aralığı	1.000g	
Bileşik Raporlar		
Rapor adı Report Name	Sonuç Result	Birim Unit
<i>H₂O</i>	88.725	%
<i>S</i>	0.003	%
<i>Cl</i>	4.456	%
<i>P</i>	0.009	%
<i>Na</i>	6.556	%
<i>Si</i>	0.038	%
<i>K</i>	0.008	%
<i>Ni</i>	0.008	%
<i>Br</i>	!0.000	%
<i>Fe</i>	0.004	%
<i>Ca</i>	0.099	%
<i>Ti</i>	0.005	%

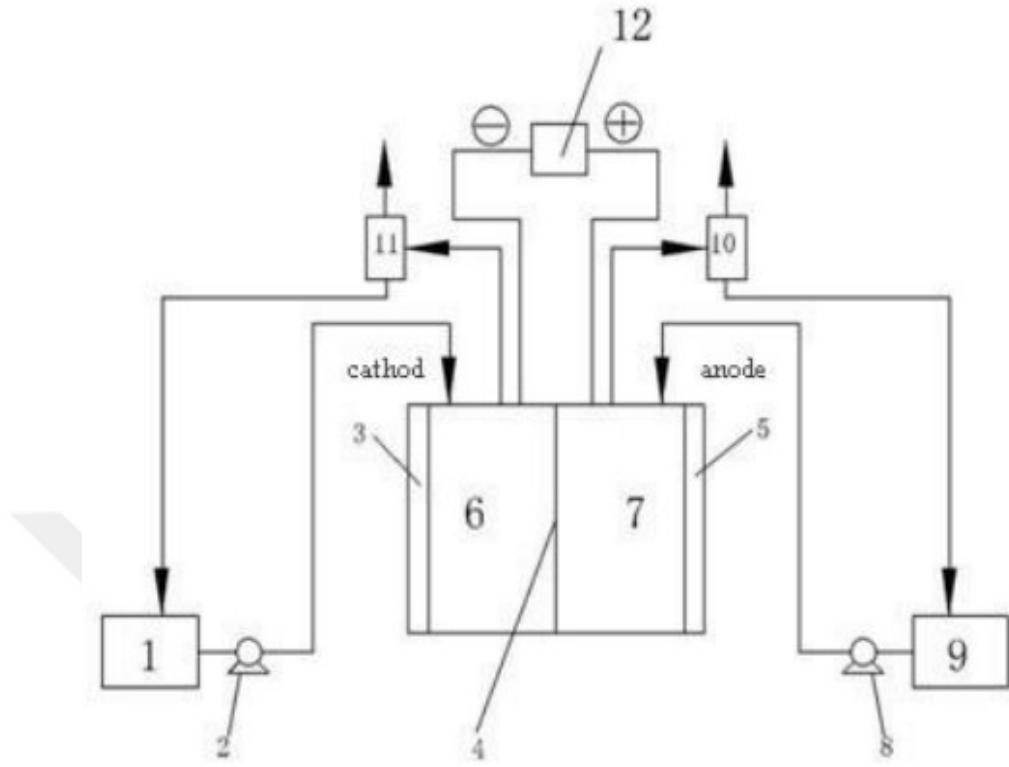
Trona madeninden alınan karot numunesine yapılan XRD analizi sonuçlarında Trona madeninin içerisinde bulunan tüm elementlerin miktarları tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonrasında numune içerisinde sodyum miktarının %24, kalsiyum miktarının %3.02, magnezyum miktarının %2.83 ve klor miktarının %2.89 olduğu tespit edilmiştir. Analizler bu 4 numune dışında bulunan elementlerin çok az miktarda olduğunu ortaya koymuştur. Damarda trona ile birlikte olan halit ve northupite minerallerinin çözünmesi ile çözelti içerisindeki tuz miktarı arttığı görülmüştür. Numune üzerinde yapılan XRD analizi,

halit miktarının %3.4, northupite miktarının ise %12.2 olduğunu ortaya koymuştur. Northupite mineralinin yaklaşık %25 i sodyum klorürden oluşmaktadır ve numune içerisindeki toplam sodyum klorür miktarının yaklaşık olarak %6.4 olduğu tespit edilmiştir. Yapılan XRD analizi ile numune içerisinde bulunan elementlerin X ışınına karşı oluşturduğu pikler doğrultusunda yapılmış olan tanımlamada Şekil 3.1 XRD-3 Grafik pik analizinde gösterilmiştir. Dekahidrat kristalizasyonu sonrasında ortaya çıkan pörç numunesi üzerinde yapılan kimyasal analizler ve XRF analizlerinde pörç çözeltisi içerisinde bulunan tüm elementlerin miktarları tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonrası membran prosesinin çalışma şartlarından biri olan su sertliği için magnezyum ve kalsiyum miktarları ölçülmüş olup bu miktarların prosesin çalışması açısından herhangi bir sorun teşkil etmeyecek oranda olduğu ortaya koyulmuştur.

Deney için laboratuvar ortamında kurulan sistem ve özellikleri aşağıdaki gibidir.

1. Katot sıvı sirkülasyon kanalı
2. Sabit akışlı bir pompa
3. Katot
4. Anyon değişim zarı
5. Anot
6. Katot odası
7. Anot odası
8. Sabit akışlı pompa
9. Anot sıvı sirkülasyon kanalı
10. Anot gazı sıvı ayırıcı
11. Katot gazı sıvı ayırıcı
12. DC stabilize güç kaynağı

Laboratuvar ortamında kurulan elektrodializ sistemi Şekil 3.3 ve Şekil 3.4' de detaylı şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Elektrodiyaliz Sistemi Akış Şeması

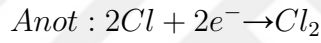


Şekil 3.4 Elektrodiyaliz Sistemi Akış Şeması

Sistem oluşturulurken kullanılan materyaller ise;

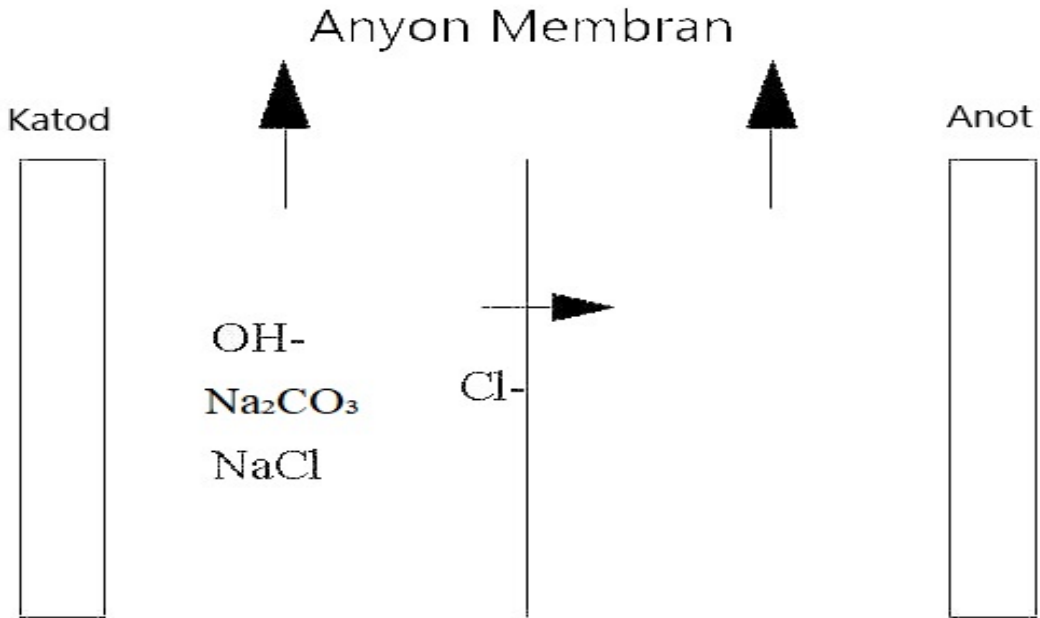
- Anot çemberi oluşturulurken plaka olarak nikel
- Katot çemberi oluşturulurken plaka olarak platin
- Hücre oluşturulurken kullanılan malzeme pleksiglas yalıtımlı malzeme
- Membran olarak anyonik membran
- AMI-7001
- AE3

şeklindedir. Elektrodta gerçekleşen kimyasal tepkime:



(3.1)

ile verilir. Sistem çalıştırdıktan sonra kazanılan mineraller $Na_2CO_3 + NaOH$ olacaktır.



Şekil 3.5 İyon Geçişi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Amaç

Barajlarda depolanan pörç miktarının içerisinde bulunan sodyum karbonat miktarı yaklaşık olarak %13 olduğu bilinmektedir. Şuan sahada bulunan $5.000.000 + 2.500.000 m^3$ lük pörç depolama alanlarının dolmasına az bir süre kalmakta olup bu teknik ile devam edildiğinde 5 den fazla depolama alanı yapılmak zorunda olduğu hesaplanmaktadır . Asıl amaçlardan biri Pörç içerisinde bulunan sodyum karbonat miktarının geri kazanılıp yaklaşık ($7.500.000 * 0,13 = 975.00$) ton sodyum karbonat $195.000.000 \$$ değerindeki malzemeyi geri kazanmak ve bu depolama alanlarının dekapaj maliyeti + membran maliyetini sıfırlamaktır.

Ürünün kazanımı yanı sıra ürünün kazanılması sırasında kimyasal tepkimeler doğrultusunda $NaCl$ iyonun parçalanması doğrultusunda boşta kalan Na iyonlarının su içerisinde bulunan OH^- iyonları ile birleşip Pörç içerisinde $NaOH$ kostiği oluşturmak ve sisteme geri besleyip madencilikten kazanılan sodyum karbonat ve sodyum bi karbonatın içerisine eklenerek ön tepkimeyi sağlayarak tamamen sisteme kazandırılmasıdır.

4.2 Deney Sonuçları Ve Gözlemler

Deneylerde incelenecek parametreler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

- Süre etkisi
Deneylerde zaman içerisinde $NaCl$ konsantrasyonunun ve $NaOH$ konsantrasyonunun nasıl etkilendiği araştırılacaktır. Süre etkisinin uzamasına bağlı olarak sistemin enerji ihtiyacı ve sistemin sıcaklığının da artması kısıtlayıcı faktör olarak göz önünde bulundurulurken işlemlere devam edilecektir.
- Sıcaklık etkisi
Deneylerde zaman içerisinde $NaCl$ konsantrasyonunun ve $NaOH$ konsantrasyonunun nasıl etkilendiği araştırılacaktır. Sıcaklık etkisi çözelti içerisinde bulunan iyonların enerjisini yükselterek iyon geçişini kolaylaştıracağından sistemin çalışabileceği optimum sıcaklığı bulmak için farklı derecelerde test edilecek ve diğer parametrelerde göz önünde bulundurulurken sonuçlar gözlemlenecektir.
- Membran türünün etkisi
Deneylerde zaman içerisinde $NaCl$ konsantrasyonunun ve $NaOH$ konsantrasyonu-

nun nasıl etkilendiği araştırılacaktır. Bugüne kadar $NaOH$ üretiminde "Katyonik" membranlar kullanılmış olup sistem oluşturulurken "Anyonik" membran tercih edilecektir. Günümüzde Anyonik membran olarak çok fazla üretim yapılmadığı için tedarik edilen 2 adet anyonik membran arasında kıyaslama yapılacaktır. Kıyaslama yapılırken diğer parametreler de göz önünde bulundurulacaktır.

- Derişim etkisi

Deneyleerde zaman içerisinde $NaCl$ konsantrasyonunun ve $NaOH$ konsantrasyonunun nasıl etkilendiği araştırılacaktır. Sistem oluşturulurken membranın geçiş kapasiteleri bilinmediği için ve bu konuda yapılmış bir çalışma olmadığından sisteme beslenecek olan anolit ve katolit çözeltilerinin derişimlerinin nasıl olması gerektiği araştırılacaktır. Bu işlem yapılırken diğer parametreler de göz önünde bulundurulacaktır.

- Akım şiddeti etkisi

Deneyleerde zaman içerisinde $NaCl$ konsantrasyonunun ve $NaOH$ konsantrasyonunun nasıl etkilendiği araştırılacaktır. Sisteme verilen akım şiddeti enerji ile doğru orantılı bir şekilde artacağından sistemde iyon geçişlerini optimum bir şekilde ayarlamak için diğer parametreleri de göz önünde bulundurarak en uygun çalışma akım şiddetini bulmak için araştırmalar yapılacaktır.

- Hücre boyutunun etkisi

Deneyleerde zaman içerisinde $NaCl$ konsantrasyonunun ve $NaOH$ konsantrasyonunun nasıl etkilendiği araştırılacaktır. Bu deneyleri gerçekleştirmek için kendi ürettiğimiz 2 adet 5 litrelik ve 0.5 lik elektrodializ hücrelerinde boyutun sistem üzerindeki etkilerini ortaya koyacak çalışmalar yapılacaktır. Bu işlem yapılırken diğer parametreler de göz önünde bulundurulacaktır.

Yukarıda belirtilen parametrelere göre yapılan deneylerin aşamaları aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

4.2.1 Sıcaklık Etkisi

Ana çözeltideki $NaCl$ konsantrasyonunu 80,17 g/l iken 300 ml santrifüj ana çözeltisi katot bölgesine katolit olarak elektrolitik hücreye ilave edilmiştir. Ayrıca anot odasına %20 $NaCl$ içeren tuzlu su çözeltisi anolit olarak eklenmiştir. Katot ve anot hücresine beslenen çözeltiler 80 ($^{\circ}C$) , 70 ($^{\circ}C$) ve 60 ($^{\circ}C$) sıcaklığa sahip olarak eklendiğinde sıcaklık etkisinin çözeltilerdeki etkisi gözlemlenmiştir.

Ana sıvının elektrodializi sürekli olarak devam ederken anottaki tuzlu su konsantrasyonu

sürekli olarak sirküle edilmiştir. Sistem oluşturulurken anot hücrelerinde platin elektrot, katot hücrelerinde ise nikel elektrot kullanılmıştır. Membran tipi olarak ise anyonik bir membran olan AMI-7001 kullanılmıştır. Akım şiddeti olarak başlangıçtan itibaren 8 amper şiddetinde elektrik akımı sabit tutulmuştur. Deney sonucunda %7,5 derişimde hazırlanmış numunenin üzerinde yapılan çalışmanın çözelti içerisindeki tuz derişimine çözelti sıcaklıklarının etkileri incelenmiştir. Numuneler 80, 70 ve 60 ($^{\circ}C$) sıcaklıklarda sırasıyla 2 saat boyunca elektrolize edilmiştir.

Deney başlangıcında çözelti içerisindeki $NaCl$ miktarı 80,17 g/l ve $NaOH$ miktarı 3,19 g/l iken 2 saatlik işlem sonucunda 80 ($^{\circ}C$) sıcaklıkta tutulan çözeltinin $NaCl$ miktarının 25,96 g/l, $NaOH$ miktarının ise 148,10 g/l olduğu; 70 ($^{\circ}C$) sıcaklıkta tutulan çözeltinin $NaCl$ miktarının 28,84 g/l, $NaOH$ miktarının ise 92,82 g/l olduğu ve 60 ($^{\circ}C$) sıcaklıkta tutulan çözeltinin $NaCl$ miktarının 31,55 g/l, $NaOH$ miktarının ise 89,02 g/l olduğu gözlemlenmiştir.

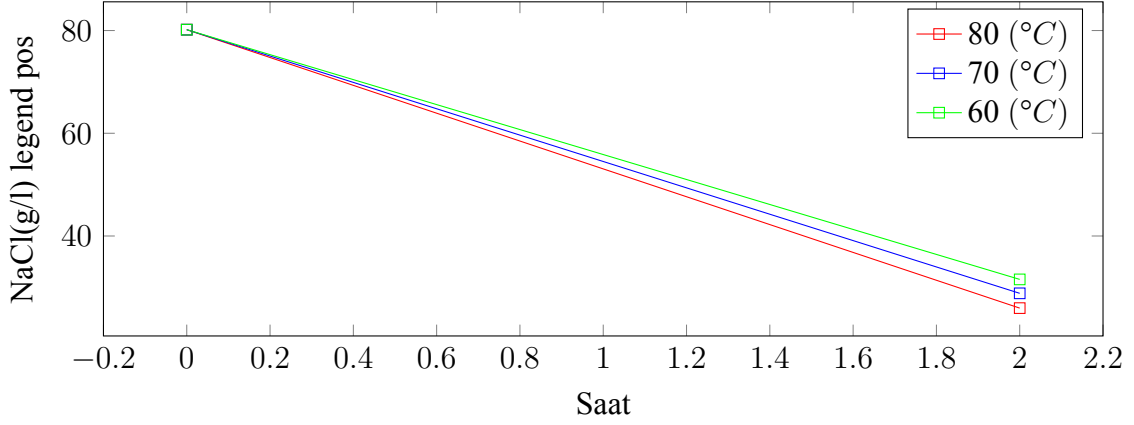
Elde edilen bu veriler karşılaştırıldığında sıcaklık ne kadar yüksek ise çözeltideki tuzun ayrışmasının o kadar yüksek olduğu ve bu ayrışmadan dolayı ortaya çıkan $NaOH$ miktarının da aynı şekilde tepki verdiği tespit edilmiştir. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça çözünmenin ve iyonlaşmanın artması sonucunda iyon geçişininin artmasıdır(Hall, 1957).

Deneyde elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 4.1 ' de verilmiştir. Yapılan işlemler sonrasında sıcaklığın tuz konsantrasyonuna ve sodyum hidroksit oluşumuna etkisi Şekil 4.1 Süre- $NaCl$ ve Şekil 4.2 Süre- $NaOH$ 'da gösterilmiştir.

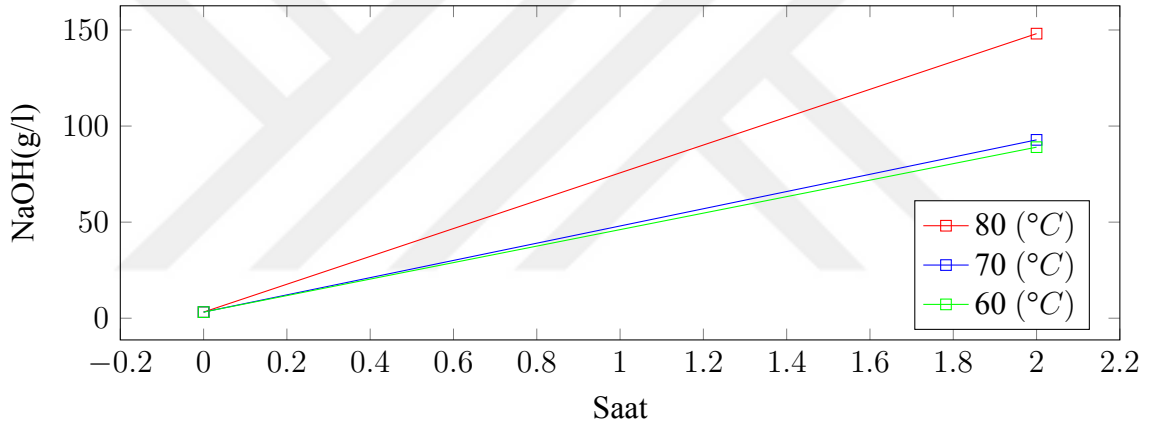
Çizelge 4.1 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık ($^{\circ}C$)	($NaCl$)Baş	($NaCl$)Bit	($NaOH$)Baş	($NaOH$)Bit
80	80,17 g/l	25,96 g/l	3,19 g/l	148,10 g/l
70	80,17 g/l	28,84 g/l	3,19 g/l	92,82 g/l
60	80,17 g/l	31,55 g/l	3,19 g/l	89,02 g/l

Şekil 4.1 Süre-NaCl



Şekil 4.2 Süre-NaOH



4.2.2 Hücre Boyutunun Etkisi

Ana çözeltideki $NaCl$ konsantrasyonunu 80,17 g/l iken 2500 ml santrifüj ana çözelti ve 300 ml santrifüj ana çözelti olmak üzere iki farklı miktarda ana çözelti katot bölgesine katolit olarak elektrolitik hücreye ilave edilmiştir. Ayrıca anot odasına %20 $NaCl$ içeren tuzlu su çözeltisi anolit olarak eklenmiştir. Katot ve anot hücrelerine beslenen çözeltiler için 80 (°C) sabit sıcaklıkta farklı boyuttaki iki hücrenin çözeltilerdeki tuz ve sodium hidroksit oluşumuna etkileri gözlemlenmiştir. Membran olarak AMI-7001 kullanılmıştır.

Ana sıvının elektrodializi sürekli olarak devam ettirilirken, anottaki tuzlu su konsantrasyonu sürekli olarak sirküle edilmiştir. Sistem oluşturulurken anot hücrelerinde platin elektrot ve katot hücrelerinde ise nikel elektrot kullanılmıştır. Akım şiddeti olarak başlangıçtan itibaren 8 amper şiddetinde elektrik akımı sabit tutulmuştur.

Deney sonucunda yüksek derişimde hazırlanmış numunenin üzerinde yapılan çalışmanın çözelti içerisindeki tuz derişimine elektrodializ ile hücre boyutunun etkileri incelenmiştir. Numune 2 saat boyunca elektrolize edilmiştir. Büyük hücrede elektrolize edilen katolit sıvısının içerisinde sodyum klorür miktarı 80,17 g/l den 63,65 g/l ye düşmüştür. Oluşan sodyum hidroksit miktarı ise 3,19 g/l den 13,91 g/l ye çıkmıştır.

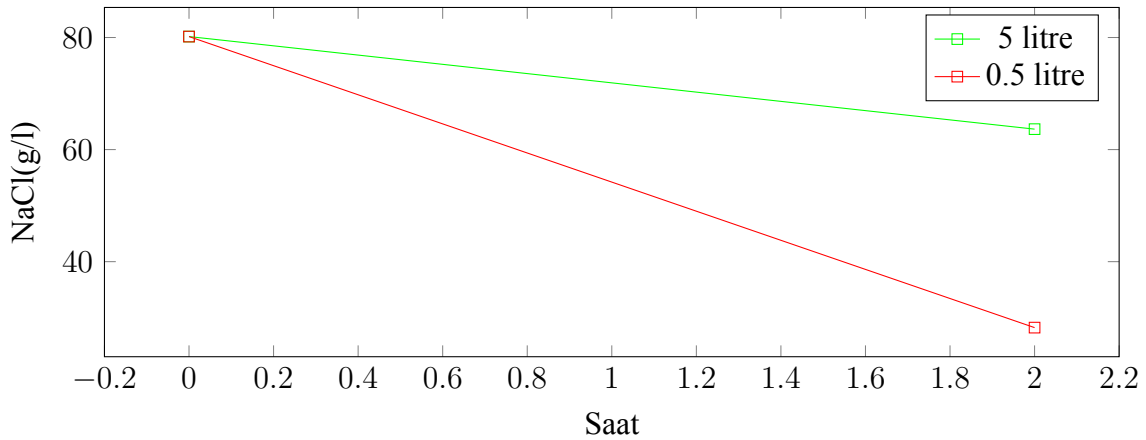
Küçük hücrede elektrolize edilen katolit sıvısının içerisinde ise sodyum klorür miktarı 80,17 g/l den 28,23 g/l ye düşmüş ve oluşan sodyum hidroksit miktarı 3,19 g/l den 121,8 g/l ye çıkmıştır. Bu süre zarfında hücre boyutunun küçük olması ve membran yüzeyi ile elektrot yüzeyinin büyük olmasının sistemdeki verimle doğru orantılı olduğu görülmüştür (Iqbal ve diğ., 2017). Bu yüzden elektrodlar arası mesafenin optimizasyonu ve elektrod boyutu ve membran yüzeyi büyüklüğü için optimizasyon yapılmalıdır.

Bu değişimler aşağıdaki Çizelge 4.2' de detaylıca gösterilmiştir. Yapılan işlemler sonrasında hücre boyutunun tuz konsantrasyonuna ve sodyum hidroksit oluşumuna etkisi Şekil 4.3 Süre- $NaCl$ ve Şekil 4.4 Süre- $NaOH$ ' da gösterilmiştir.

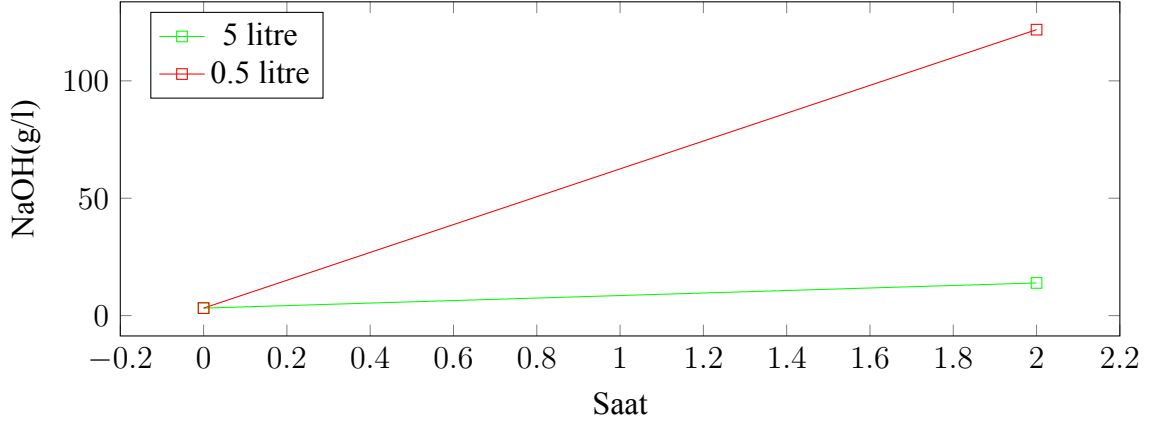
Çizelge 4.2 Hücre boyutu ve Membran Boyutu

Hücre Membran	($NaCl$)Baş	($NaCl$)Bit	($NaOH$)Baş	($NaOH$)Bit
5,00	80,17 g/l	63,65 g/l	3,19 g/l	13,91 g/l
0,5	80,17 g/l	28,23 g/l	3,19 g/l	121,8 g/l

Şekil 4.3 Süre- $NaCl$



Şekil 4.4 Süre-NaOH



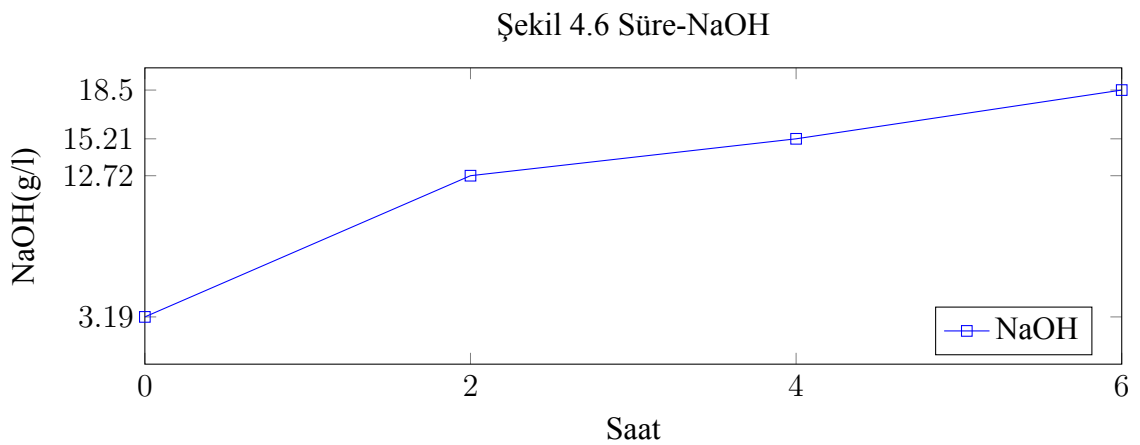
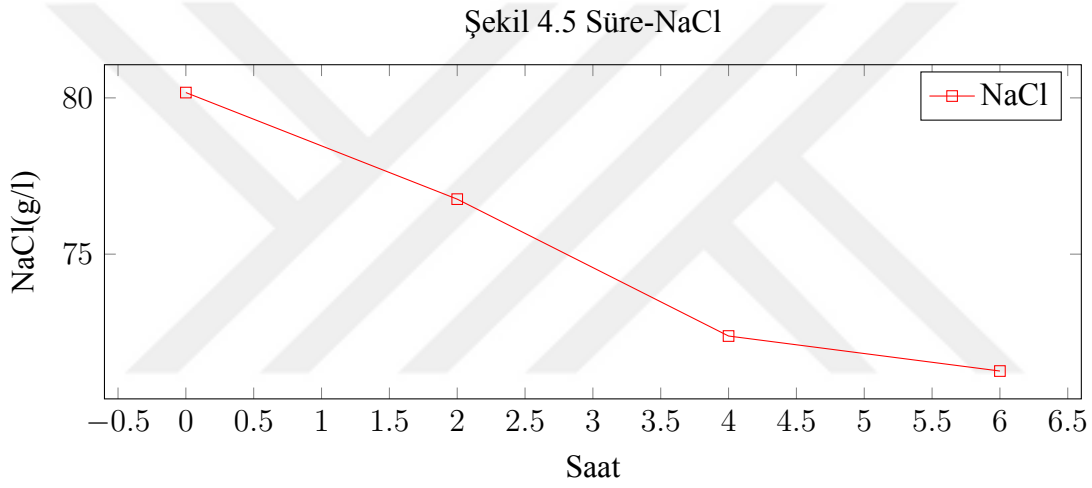
4.2.3 Süre etkisi

Ana çözeltideki $NaCl$ konsantrasyonunun titrimetrik yöntem ile 80.17 g/l olduğu tespit edilmiş ve 2500 ml ana çözelti, katot bölgesine katolit olarak elektrolitik hücreye ilave edilmiştir. Ayrıca anot odasına %20 $NaCl$ içeren tuzlu su çözeltisi anolit olarak eklenmiştir. Ana sıvının elektrodializi sürekli olarak elektrolize edilirken, anottaki tuzlu su konsantrasyonu da sürekli olarak sirküle edilmiştir. Sistem oluşturulurken anot hücrelerinde platin elektrot, katot hücrelerinde ise nikel elektrot kullanılmıştır. Membran tipi olarak ise anyonik bir membran olan AMI-7001 tercih edilmiştir. Akım şiddeti olarak başlangıçtan itibaren 8 amper şiddetinde elektrik akımı sabit tutulmuştur ($8 \text{ Amper} + \%15 \text{lik derişim} + 5 \text{ litre hacimli büyük hücre} + 80 \text{ (}^\circ\text{C)}$). Burada büyük hücre ile test edilmesinin sebebi küçük hücrenin hacminin az olması sonucunda hücre sıcaklığının çok hızlı artması sonucunda membrana bir zarar gelmemesi ve sistemsel bir hata oluşmasını önlemektir. Deney sonucunda yüksek derişimde hazırlanmış numunenin üzerinde yapılan çalışmanın çözelti içerisindeki tuz derişimine elektrodializ süresinin etkileri incelenmiştir. Numune 6 saat boyunca elektrolize edilmiş ve içerisinde bulunan tuz miktarının süre ile etkisinin zaman içinde arttığı ve sürenin etkisinin bir noktadan sonra yavaşladığı gözlemlenmiştir. Fakat sistem içerisinde oluşan sodyum hidroksit miktarının süre zarfında sürekli olarak arttığı görülmüştür. Sistem 6 saat sonunda sonlandırılmıştır; bunun nedeni deney yapılan hücrelerin sıcaklıklarının çok yüksek olması ve buharlaşmadan dolayı çözelti seviyesindeki düşüşten dolayı membranın sağlıklı çalışmamasıdır. Bu işlemler sonucunda sürenin uzun tutulması $NaCl$ konsantrasyonunun azalmasına ve $NaOH$ konsantrasyonunun artmasına sebep olmuştur. Yapılan işlemlere devam edilebilmesi için sirkülasyon yapılan çözeltinin soğutulması ve işleme bu şekilde devam edilmesi gerekmektedir. Eğer uygun koşullar sağlanırsa çözelti ne kadar uzun süre elektrolize edilirse o kadar sodyum klorür parçalanmasına sebep olacak ve sodyum hidroksit oluşumu gözlemlenecektir. Bu değişimler aşağıdaki Çizelge 4.3' de detaylıca gösterilmiştir. Yapılan işlemler sonrasında

sürenin tuz konsantrasyonuna ve sodyum hidroksit oluşumuna etkisi Şekil 4.5 Süre- $NaCl$ ve Şekil 4.6 Süre- $NaOH$ 'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Süre Etkisi

Numune(sa)	Sıcaklık($^{\circ}C$)	Pörç($NaCl$)	Pörç($NaOH$)
0	80	80.17 g/l	3.19 g/l
2	80	76.76 g/l	12.72 g/l
4	80	72.38 g/l	15.21 g/l
6	80	71.26 g/l	18.50 g/l



4.2.4 Akım Şiddeti Etkisi

Ana çözeltideki $NaCl$ konsantrasyonunu 80,17 g/l iken 300 ml santrifüj ana çözeltisi katot bölmesine katolit olarak elektrolitik hücreye ilave edilmiştir. Ayrıca anot odasına %20 $NaCl$ içeren tuzlu su çözeltisi anolit olarak eklenmiştir. Katot ve anot hücrelerine beslenen

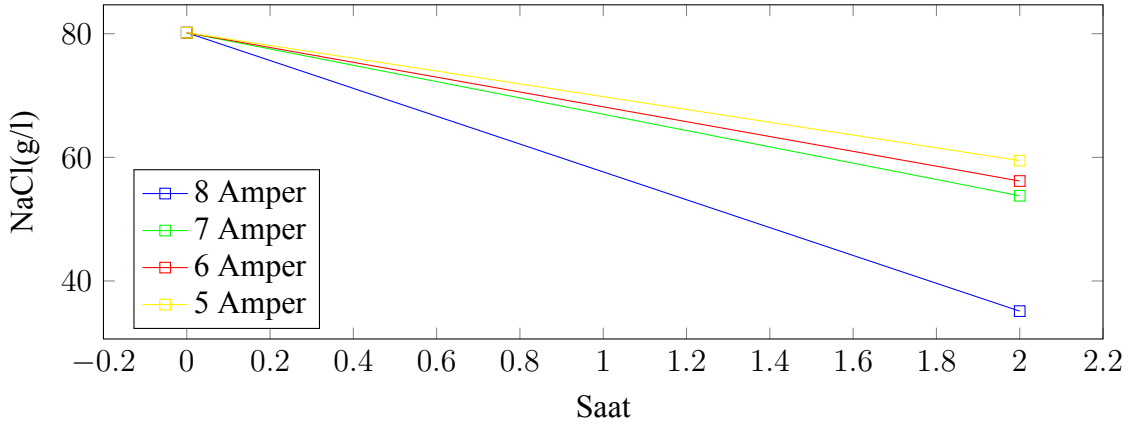
çözeltiler için 80 ($^{\circ}C$) sabit sıcaklık altında farklı amper değerlerinin çözeltilerdeki tuz ve sodium hidroksit oluşumuna etkileri gözlemlenmiştir. Membran olarak AMI-7001 kullanılmıştır. Ana sıvının elektrolizi sürekli olarak devam ettirilirken, anottaki tuzlu su konsantrasyonu sürekli olarak sirküle edilmiştir. Sistem oluşturulurken anot hücrelerinde platin elektrot, katot hücrelerinde ise nikel elektrot kullanılmıştır. Akım şiddeti olarak başlangıçtan itibaren 8-7-6-5 amper şiddetlerinde elektrik akımları verilmiştir. Deney sonucunda yüksek derişimde hazırlanmış numunenin üzerinde yapılan çalışmanın çözelti içerisindeki tuz derişimine elektrodializ süresinin etkileri incelenmiştir. Numune 2 saat boyunca elektrolize edilmiş ve içerisinde bulunan tuz miktarının süre ile etkisinin zaman içinde arttığı görülmüştür. 5 amperlik bir elektrik akımı uygulandığında katolit çözeltisi içerisinde 80,17 g/l olan sodyum klorür miktarının 59,47 g/l ye düştüğü ve oluşan sodyum hidroksit miktarının 4,58 g/l den 76,91 g/l ye çıktığı tespit edilmiştir. 6 amperlik bir elektrik akımı uygulandığında katolit çözeltisi içerisinde 80,17 g/l olan sodyum klorür miktarının 56,17 g/l ye düştüğü ve oluşan sodyum hidroksit miktarının 4,58 g/l den 93,83 g/l ye çıktığı tespit edilmiştir. 7 amperlik bir elektrik akımı uygulandığında ise katolit çözeltisi içerisinde 80,17 g/l olan sodyum klorür miktarının 53,78 g/l ye düştüğü ve oluşan sodyum hidroksit miktarının 4,58 g/l den 111,33 g/l ye çıktığı tespit edilmiştir. Son olarak 8 amperlik bir elektrik akımı uygulandığında katolit çözeltisi içerisinde 80,17 g/l olan sodyum klorür miktarının 35,12 g/l ye düştüğü ve oluşan sodyum hidroksit miktarının 4,58 g/l den 148,10 g/l ye çıktığı tespit edilmiştir.

Bunun nedeninin elektrodializ sistemine verilen akım şiddeti ile iyon geçişinin doğru orantılı olarak artması olduğu anlaşılmıştır(Faraday, 1834). Dolayısıyla verilen amper şiddetleri arasında en optimum koşul 8 amper şiddetinde sağlanmıştır(Cho ve diğ., 2010).Bu değişimler aşağıdaki Çizelge 4.4' de detaylıca gösterilmiştir. Yapılan işlemler sonrasında akım şiddetinin tuz konsantrasyonuna ve sodium hidroksit oluşumuna etkisi Şekil 4.7 Süre- $NaCl$ ve Şekil 4.8 Süre- $NaOH$ ' da gösterilmiştir.

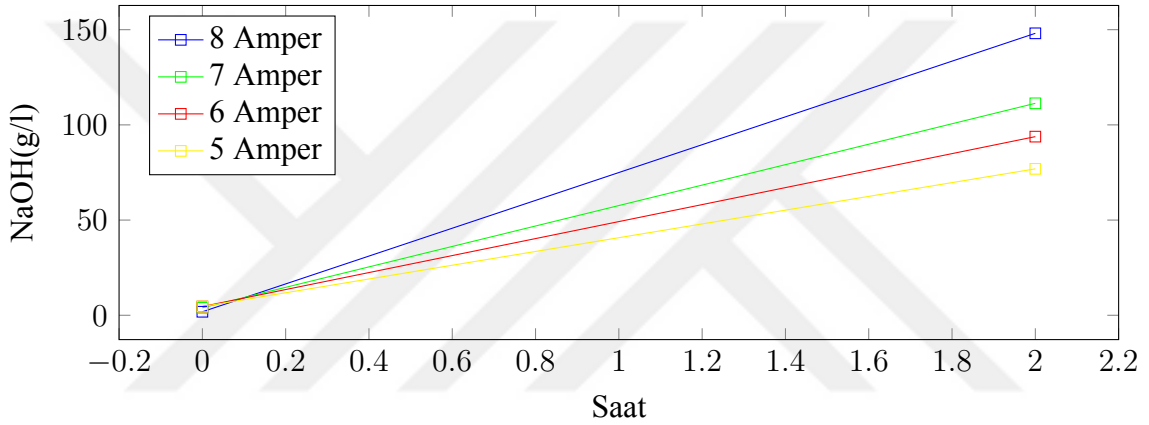
Çizelge 4.4 Amper Etkisi

Amper	($NaCl$)Baş	($NaCl$)Bit	($NaOH$)Baş	($NaOH$)Bit
8	80,17 g/l	35,12 g/l	3,19 g/l	148,1 g/l
7	80,17 g/l	53,78 g/l	3,19 g/l	111,33 g/l
6	80,17 g/l	56,17 g/l	3,19 g/l	93,83 g/l
5	80,17 g/l	59,47 g/l	3,19 g/l	76,91 g/l

Şekil 4.7 Süre-NaCl



Şekil 4.8 Süre-NaOH



4.2.5 Derişim Etkisi

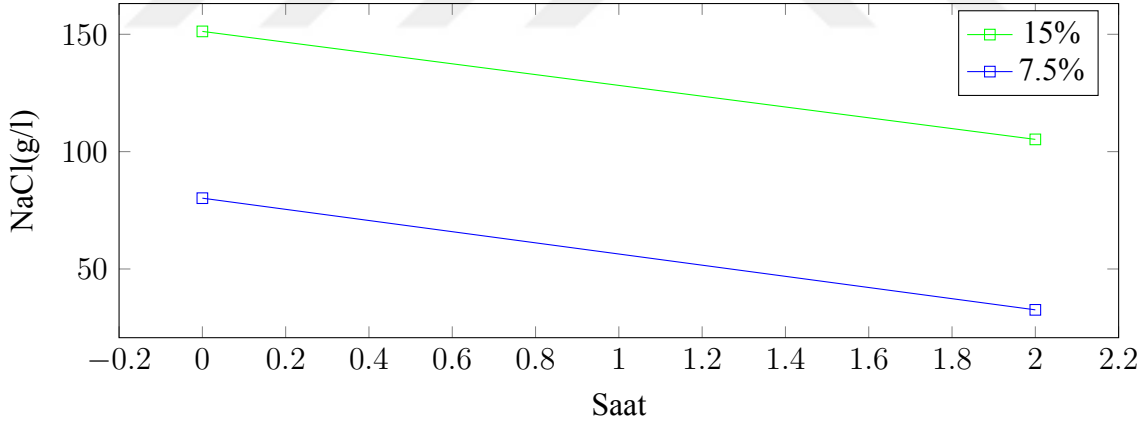
Ana çözeltideki $NaCl$ konsantrasyonunun arttırılmasıyla oluşacak olan sodyum hidroksit ve sodyum klorürün azalış hızındaki etkilerini görmek için sırasıyla 151,23 ve 80,17 g/l hazırlanan 300 ml santrifüj ana çözeltisi elektrolitik hücrelerin katot bölmesine katolit olarak ilave edilmiştir. Ayrıca anot odasına %20 $NaCl$ içeren tuzlu su çözeltisi anolit olarak eklenmiştir. Katot ve anot hücresine beslenen çözeltilerin 80 ($^{\circ}C$) sabit sıcaklık altında 2 farklı derişiminin çözeltilerdeki tuz ve sodyum hidroksit oluşumuna etkileri gözlemlenmiştir. Membran olarak AMI-7001 kullanılmıştır. Ana sıvının elektrodiyalizi sürekli olarak devam ettirilirken, anottaki tuzlu su konsantrasyonu sürekli olarak sirküle edilmiştir. Sistem oluşturulurken anot hücresinde platin elektrot, katot hücresinde ise nikel elektrot kullanılmıştır. Akım şiddeti olarak başlangıçtan itibaren 8 amper şiddetinde elektrik akımı sabit tutulmuştur. Deney sonucunda yüksek derişimde hazırlanmış numunenin üzerinde yapılan çalışmanın çözelti içerisindeki tuz derişimine elektrodiyaliz süresinin etkileri incelenmiştir. Numune 2 saat boyunca elektrolize edilmiştir. Derişimi arttırılmış çözeltide sodyum klorür 151,23 g/l den 105,22 g/l ye düşmüş ve sodyum klorürün ayırıştırma hızı azalmış fakat sistem içerisinde oluşan sodyum hidroksit miktarının süre

zarfında sürekli olarak arttığı gözlemlenmiştir. Derişimin düşük tutulduğu sistemde ise sodyum klorür konsantrasyonu 80,17 g/l den 32,59 g/l ye düşmüş ve sodyum hidroksit miktarı 3,19 g/l den 94,02 g/l ye gelmiştir. Bu sonuçlar neticesinde ana amaç sodyum klorür miktarının azaltılması olduğu için düşük derişimde verimin daha yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan gözlemler neticesinde yüksek derişim ile işlem yapılırken, *NaCl* konsantrasyonunun yüksek olmasının membranın verimini düşürdüğü ortaya koyulmuştur ve membranların optimum çalışma derişiminde çalışması gerektiği tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2021). Bu değişimler aşağıdaki Çizelge 4.5’ de detaylıca gösterilmiştir. Yapılan işlemler sonrasında derişim etkisinin tuz konsantrasyonuna ve sodyum hidroksit oluşumuna etkisi Şekil 4.9 Süre-*NaCl* ve Şekil 4.10 Süre- *NaOH*’ da gösterilmiştir.

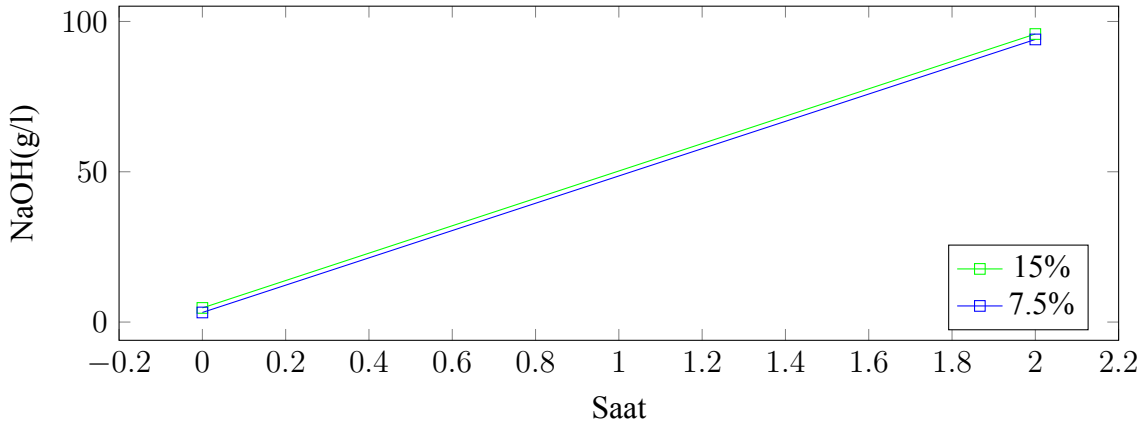
Çizelge 4.5 Derişim Etkisi

Derişim %	(<i>NaCl</i>)Baş	(<i>NaCl</i>)Bit	(<i>NaOH</i>)Baş	(<i>NaOH</i>)Bit
15%	151,23 g/l	105,22 g/l	4,7 g/l	95,82 g/l
7,50%	80,17 g/l	32,59 g/l	3,19 g/l	94,02 g/l

Şekil 4.9 Süre-*NaCl*



Şekil 4.10 Süre-*NaOH*



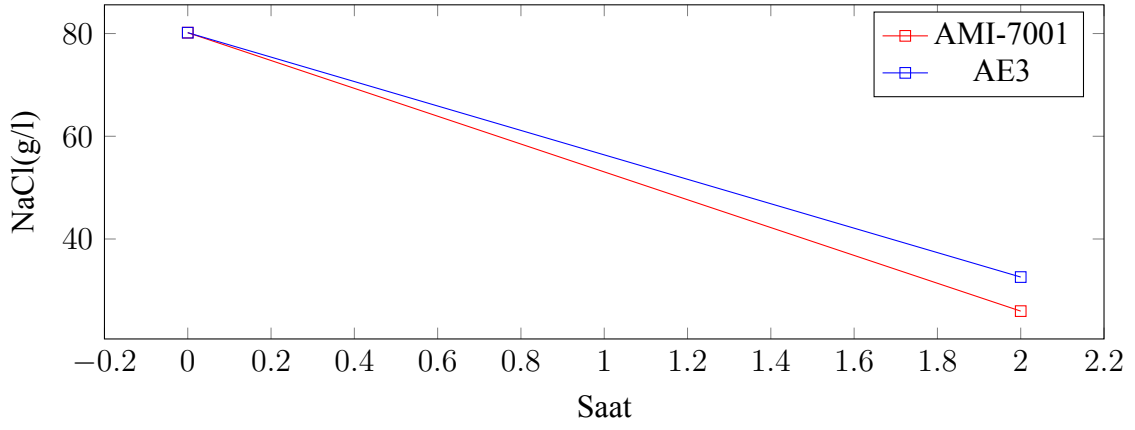
4.2.6 Membran Türünün Etkisi

Ana çözeltideki $NaCl$ konsantrasyonunu 80,17 g/l iken 300 ml santrifüj ana çözeltisi katot bölgesine katolit olarak elektrolitik hücreye ilave edilmiştir. Ayrıca anot odasına %20 $NaCl$ içeren tuzlu su çözeltisi anolit olarak eklenmiştir. Katot ve anot hücrelerine beslenen çözeltiler için 80 ($^{\circ}C$) sabit sıcaklıkta iki farklı membran türünün çözeltilerdeki tuz ve sodyum hidroksit oluşumuna etkileri gözlemlenmiştir. Bu deneyde iki farklı membran türü AMI-7001 ve AE3 membranları kullanılmıştır. Ana sıvının elektrodializi sürekli olarak elektrolize edilirken, anottaki tuzlu su konsantrasyonu ise sürekli olarak sirküle edilmiştir. Sistem oluşturulurken anot hücrelerinde platin elektrot ve katot hücrelerinde ise nikel elektrot kullanılmıştır. Akım şiddeti olarak başlangıçtan itibaren 8 amper şiddetinde elektrik akımı sabit tutulmuştur. Deney sonucunda yüksek derişimde hazırlanmış numunenin üzerinde yapılan çalışmanın çözelti içerisindeki tuz derişimine elektrodializ süresinin etkileri incelenmiştir. Numune 2 saat boyunca elektrolize edilmiş ve içerisinde bulunan tuz miktarının süre ile etkisinin zaman içinde arttığı ve sürenin bir noktadan sonra yavaşladığı görülmüştür. Fakat sistem içerisinde oluşan sodyum hidroksit miktarının süre zarfında sürekli olarak arttığı gözlemlenmiştir. AMI-7001 ile yapılan deneyler sırasında sodyum klorür miktarı 80,17 g/l den 25,96 g/l ye düşmüş ve sodyum hidroksit miktarı 3,19 g/l den 148,1 g/l ye yükselmiştir. AE3 ile yapılan deneyler sırasında sodyum klorür miktarı 80,17 g/l den 32,59 g/l ye düşmüş ve sodyum hidroksit miktarı 3,19 g/l den 92,02 g/l ye yükselmiştir. Bu deneyler sırasında kullanılan membranların arasındaki farklılığın üretim sürecindeki farklılıklardan dolayı aynı sonuçları vermediği ortaya konulmuştur; bu farklılıkların membran üretimindeki gizli parametrelerden geldiği düşünülmektedir. Bu değişimler aşağıdaki Çizelge 4.6 'da detaylıca gösterilmiştir. Yapılan işlemler sonrasında membran etkisinin tuz konsantrasyonuna ve sodyum hidroksit oluşumuna etkisi Şekil 4.11 Süre- $NaCl$ ve Şekil 4.12 Süre- $NaOH$ 'da gösterilmiştir.

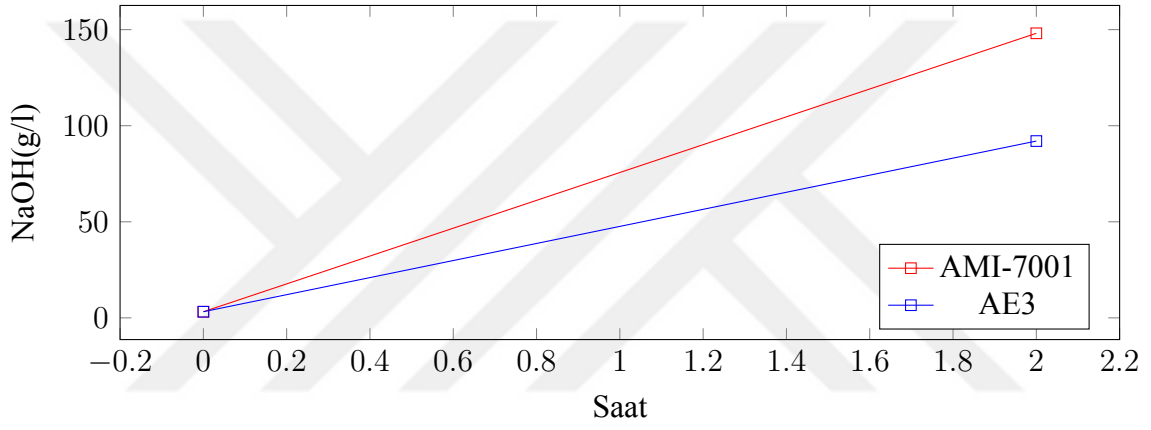
Çizelge 4.6 Membran Etkisi

Membran	($NaCl$)Baş	($NaCl$)Bit	($NaOH$)Baş	($NaOH$)Bit
AMI-7001	80,17 g/l	25,96 g/l	3,19 g/l	148,1 g/l
AE3	80,17 g/l	32,59 g/l	3,19 g/l	92,02 g/l

Şekil 4.11 Süre-NaCl



Şekil 4.12 Süre-NaOH



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Teknolojinin ve endüstrinin ilerlemesini sağlayan, sürdürülebilir bir gelecek elde etmek için çevre dostu ve ekonomik yeni kazanım yöntemleri hızlı bir şekilde gelişme göstermektedir. Bu yöntemlerin başlıcalarından biri olan membran teknolojisi de aynı hızda gelişmeye devam etmektedir. Dünyanın tuz ayırımı ve içilebilir su üretmek için en çok denemelerin yapıldığı yöntem olan membran prosesleri gün geçtikçe kendini geliştirmeye devam etmektedir.

Membran teknolojisi, genel üretim maliyetlerini düşürmenizi ve aynı zamanda ürün kalitesini artırmanızı sağlar. Membran teknolojisi ile daha önceden kostik üretiminde kullanılan Katyonik membranlar (iyon değişimine izin veren tipte olan membranlar) bu teknolojinin tuz ayırımı yapmak için kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmada trona madenciliğinde ara ürünlerin kazanılması için membran proseslerini etkileyen koşullar detaylıca araştırılmış ve incelenmiştir. Bu koşullar yapılan deneyler üzerinde gözlemlenmiş olup uygulanması gereken dizayn parametlerine ve kullanılması gereken tekniklere yer verilmiştir. Elektrodializ yöntemi kullanıldığı takdirde Çin menşeli araştırmaya göre %90 oranında başarı sağlandığı, kullanılan diğer yöntemlere nazaran ekonomik anlamda daha karlı ve endüstriyel ortamda fabrika boyutlarında daha az yer kaplayan bir proses olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, yöntemin içerisinde kostik oluşuyor olması ve bu nedenle kazanılan ürünün ekonomik olarak yüksek kazanç sağlayacak olması yöntemi diğer yöntemlerden ayırıp seçilmesinde en önemli rolü oynayacaktır.

Barajlarda depolanan pörçün içerisinde bulunan Sodyum karbonat miktarı yaklaşık olarak %13 olduğu ve şuan sahamızda bulunan $5.000.000 + 2.500.000 m^3$ lük pörç depolama alanlarının dolmasına az bir süre kaldığı göz önüne alındığında eski teknikler ile devam edildiğinde 5 den fazla depolama alanı yapılmak zorunda olmasına rağmen, bu çalışmada yer verilen yöntemler ile Pörç içerisinde bulunan sodyum karbonat miktarının geri kazanılması halinde (yaklaşık $7.500.000 * 0,13 = 975.000$ ton sodyum karbonat) 195.000.000 \$ değerindeki malzemeyi geri kazanmak ve bu depolama alanlarının dekapaj maliyeti + membran maliyetini sıfırlamak mümkündür. Ürünün kazanımı yanı sıra ürünün kazanılması sırasında kimyasal tepkimeler doğrultusunda $NaCl$ iyonun parçalanması doğrultusunda boşta kalan Na iyonlarının su içerisinde bulunan OH^- iyonları ile birleşip Pörç içerisinde $NaOH$ kostiği oluşturması ve sisteme geri besleyip madencilikten

kazanılan sodyum karbonat ve sodyum bi karbonatın içerisinde eklenerek ön tepkimeyi sağlayarak tamamen sisteme geri kazandırılmasının mümkün olduğu gösterilmiştir.

Dolayısıyla membran teknolojisi sayesinde Kazan Trona solüsyon madenciliğinde fabrika ara ürünü olan pörç çözeltisindeki Na_2CO_3 ve $NaCl$ nin seçimli olarak ayrılması ile Na_2CO_3 ün sisteme geri kazandırılması ve üretime dönüştürülmesi hedef olarak seçildikten sonra yapılan deneyler sonucunda ayırıştırma işleminin yapılmasının yanı sıra fabrikanın sürekli olarak kullandığı $NaOH^-$ bileşiğinin de aynı zamanda sistemde olduğu görülmüştür. Deneydeki prosesler sonrasında Na_2CO_3 ile $NaCl$ nin seçimli ayırımından sonra sistemde oluşan $NaOH^-$ ile birlikte çözelti halinde Na_2CO_3 ile $NaOH^-$ sisteme geri beslenebilir bir çözelti haline getirilmiştir.

Bu çalışmadaki sistemin oluşturulması ile elde edilecek ürünlerin getirisinin, ülke ekonomisine etkisi göz ardı edilemeyecek kadar büyüktür. Ayrıca endüstriyel hammadde kullanımının günümüzde en yüksek seviyelerde olduğu göz önüne alındığında sistemin endüstriyel sanayideki etkisi de çok önemlidir. Ağır soda külü ton fiyatı 300\$ a yaklaşmış olup üretilen $NaOH$ kostik fiyatı ise ton başına 700\$ a yaklaşmıştır. Fabrikanın elinde şuan hali hazırda $6.500.000 m^3$ pörç çözeltisi depolanmış şekilde beklemektedir. Yaklaşık olarak 1.100.000 ton Na_2CO_3 in geri kazanılması ile 330.000.000\$ dolar bir kazanım elde edilebilecektir. Ayrıca uygulamanın yapıldığı çözeltinin içerisinde oluşan $NaOH$ miktarının %10 seviyelerinde olabileceği deneysel gözlemler sonucunda ispat edilmiş olup yaklaşık olarak 800.000 ton $NaOH$ in üretilmesi ile 560.000.000 \$ lık bir kazanım elde edilebileceği görülmüştür. Sistemin kullanmış olduğu enerji sarfiyatı ve sistemin kurulması için gerekli olan yatırım maliyetleri sistemin getirdiği kar marjlarının yanında çok küçük bir yer teşkil edecektir.

Sistemin getirmiş olduğu ekonomik kazançların yanı sıra çevre kirliliğinin önlenilebileceği ve depolama alanları için yapılacak olan masrafların da önüne geçilebileceği düşünülmektedir. Yaklaşık olarak yılda $875.000 m^3$ pörç çözeltisi depolanmak üzere depolama alanlarına atılmaktadır. Bu miktar göz önüne alındığında yaklaşık $5.000.000 m^3$ 'lük depolama alanının yaklaşık olarak 6 yılda dolması beklenmekte ve yeni depolama alanlarına ihtiyaç duyulacağı düşünülmektedir. Yapılacak olan yeni depolama alanları için 50.000.000 TL' lik bir harfiyat bütçesi ayrılmaları gerekmektedir. Harfiyatın yanı sıra 2.000.000 €' luk bir membran maliyeti bulunmaktadır. Depolama alanlarının açılması yanı sıra atık çözeltinin bu barajlara depolanması için gerekli olan işletme maliyetlerinin de tamamının önüne geçilebilmesi adına çözeltinin fabrikadan uzaklaşmadan sistem içerisinde tekrar kazanılabilmesi her açıdan şirket bütçesine büyük getiri sağlayacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- C. Wiliam, Yardley P., Herry A. P. ve M. C. Mercerville (1987). “Solution mining of trona or nahcolite ore with electrodiallytically-produced aqueous sodium hydroxide”. İçinde: *United States Patent Office*.
- Cancy, A.B. ve Jenczewski T.J. (1980). “Electrodialytic process”. İçinde: *United States Patent Office*.
- Chakrabarty, T., Rajesh A.M., Jasti A. ve Thakur A. K. vd. (2011). “Stable ion-exchange membranes for water desalination by electro dialysis”. İçinde: *Desalination* 282, ss. 2–8.
- Charcosset, C. (2006). “Membrane processes in biotechnology: An overview”. İçinde: *Biotechnology Advances*.
- Cho, J. H., Lee J.E. ve Ra C.S. (2010). “Effects of electric voltage and sodium chloride level on electrolysis of swine wastewater”. İçinde: *J Hazard Mater*.
- Copenhafer, W. C., D. E. Smith ve G. F. Niedringhaus (1994). “Process for producing sodium salts from brines of sodium ores”. İçinde: *United States Patent*.
- Cottam, R. G. ve Edwards E. (1966). “Electrolytic Process for Production of Chlorine and Caustic”. İçinde: *United States Patent Office*.
- Darband, G. B., M. Aliofkhaezai, P. Hamghalam ve N. Valizade (2017). “Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications”. İçinde: *Journal of Magnesium and Alloys* 5, ss. 74–132.

Dermentzis, K. (2008). "Continuous electrodeionization through electrostatic shielding".
İçinde: *Electrochimica Acta*.

Dermentzis, K. ve K. Ouzounis (2008). "Continuous capacitive deionization–electrodialysis reversal through electrostatic shielding for desalination and deionization of water,"
içinde: *Electrochimica Acta*.

Faraday, M. (1834). "Faraday Elektroliz Kanunları". İçinde.

Greenlee, L. F., Lawler D. F. and Freeman B. D., Marrot B. ve Moulin P. (2009). "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges". İçinde: *Water Research*.

Hall, R.N. (1957). "Variation of the distribution coefficient and solid solubility with temperature". İçinde: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3, ss. 63–73.

Harandi, H. B., M. Rahnema, E. J. Javaran ve A. Asad (2017). "Performance optimization of a multi stage flash desalination unit with thermal vapor compression using genetic algorithm". İçinde: *Applied Thermal Engineering* 123, ss. 1106–1119.

Hine, F. ve Yasuda M. (1971). "Studies on the Cathodic Reaction in the Diaphragm Type Chlorine Cell". İçinde: *Journal of The Electrochemical Society* 118, s. 170.

Hisham, T. E. ve Hisham M. E. (2002). "Fundamentals of Salt Water Desalination". İçinde: ed. Hisham T. El-Dessouky & Hisham M. Ettouney. Elsevier Science B.V.

Huang, C.H., Xu T.W. ve Jacobs M.L. (2006). "Regenerating flue-gas desulfurizing agents by bipolar membrane electrodialysis". İçinde: *AICHE J.*

Ilardi, J.M. ve Goldstein D. (1985). “Patent Methods and systems of bicarbonate solution”.
İçinde: *United States Patent Office*.

Iqbal, K. E., Ahsan A., Jose B., Arunkumar T., Sathyamurthy R., Idrus S. ve Daud N. (2017).
“Effects of electric potential, NaCl, pH and distance between electrodes on efficiency of
electrolysis in landfill leachate treatment”. İçinde: *Journal of Environmental Science and
Health, Part A*.

J.Fincke (Ocak 2004). “The British Museum’s Ashurbanipal Library Project”. İçinde: *Iraq*
66, ss. 55–60.

Joshi, A. V., Liu M. ve Bjorseth A. (1994). “NaOH Production from Ceramic Electrolytic
Cell”. İçinde: *United States Patent Office*.

Junbo, Z., Liping G., Zhongyi Z. ve Haiting L. (Ağus. 2013). “Study of Anion Membrane
Electrolysis Technique for Desalination of Mother Liquor in the process of Baking Soda”.
İçinde: *International Journal of Electrochemical Science* 8, ss. 10578–10585.

Lee, E.C., Vincent I. ve Kim H.M. (2021). “Comprehensive impedance investigation of low-
cost anion exchange membrane electrolysis for large-scale hydrogen production”. İçinde:
Scientific Reports 11.

Liu, Y. ve Zhou J. B. (2013). “The study of modified pan-based carbon fiber felt as electrode
in the electro-adsorption desalination”. İçinde: *International Journal of Electrochemical
Science*.

M. J. Fairweather, Rockandel M. A. ve Sadan A. (1996). “Process for the Recovery of
Sodium Carbonate from Salt Mixtures”. İçinde: *United States Patent Office*.

Morel, A., Zuo K., Xia X., Wei J., Luo X., Liang P. ve Huang X. (2012). “Microbial desalination cells packed with ion-exchange resin to enhance water desalination rate.” İçinde: *Bioresour Technol.*

Morrin, M. (Kas. 2014). “A global soda ash outlook”. İçinde: 37, ss. 20–21.

Noble, Richard D. ve S. AÇ Stern vd. (1995). “Membrane separations technology: principles and applications”. İçinde: *Elsevier.*

Nong, G., Zhou Z. ve Wang S. (2016). “Generation of Hydrogen, Lignin and Sodium Hydroxide from Pulping Black Liquor by Electrolysis”. İçinde: *Energies* 9.

Osborne, S.G. (1961). “Electrolytic decomposition of sodium chloride”. İçinde: *United States Patent Office.*

Qiu, H.B. ve Du H.B. (2007). İçinde: *Soda industry* 9, s. 24.

Rautenbach, R. ve Albrecht R (1989). “Membrane separation processes, Wiley”. İçinde.

Sajjad, A., Mohd Y., Abdul A., David G., Ihsan H. ve Hassimi A. (2020). “Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review”. İçinde: *Chemical Engineering Journal.*

Simon, A., Fujioka T., Price W.E. ve Long D.N. (2014). “Sodium hydroxide production from sodium carbonate and bicarbonate solutions using membrane electrolysis: A feasibility study”. İçinde: *Separation and Purification Technology* 107, ss. 70–76.

Survey, U.S. Geological (2022). “Mineral Commodity Summaries 2022”. İçinde: *U.S. Geological Survey.*

Susarla, V. R. K. S., Jignesh M. P. ve Chitnis U. V. (1991). “Recovery of sodium chloride, sodium sulphate and sodium carbonate from Sambhar Lake brine—A theoretical study”. İçinde: *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* 103, ss. 9–16.

Thieme, C. (2000). “Sodium Carbonates”. İçinde: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley ve Sons, Ltd. ISBN: 9783527306732.

Venkatesan, A. ve Wankat P. (2011). “Simulation of ion exchange water softening pretreatment for reverse osmosis desalination of brackish water”. İçinde: *Desalination*.

Warrea, S. V. ve Fertoa C. (1965). “Method of Producing Soda Ash from Trona”. İçinde: *United States Patent Office*.

Yi, Z., Kangning C., Wei W., Wang j. ve Lee S. (2007). “Effect of IrO_2 loading on $RuO_2-IrO_2-TiO_2$ anodes: A study of microstructure and working life for the chlorine evolution reaction”. İçinde: *Ceramics International*.