

ŞLEMPEDEN

POTASYUM KARBONAT

ÜRETİMİ

58

SATILMIŞ KAYA

Tarafından

İnönü Üniversitesi

Temel Bilimler Fakültesi

Yüksek Lisans Tezi Olarak Sunulmuştur.

EKİM 1981

Bu çalışma ; Nisan 1979 -Ekim 1981 tarihleri arasında İnönü Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümünde, Doç.Dr.Yılmaz Özbay'ın yönetiminde hazırlanmıştır.

Çalışmalarım süresince çok yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm sayın hocam Doç.Dr. Yılmaz ÜZBAY'a teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

		Sahife
BÖLÜM 1	GİRİŞ	
1.1	Potasyum Karbonatın Ülkemiz İçin Önemi	1
1.2	Türkiye'deki Potas Kaynakları	2
BÖLÜM 2	GENEL BİLGİLER	
2.1	Şlmpenin Oluşumu ve Bileşimi	5
2.2	Şlmpenin Çevre Kirlenmesine Olan Etkileri	7
2.2.1	Şlmpenin Arıtılması	8
2.3	Şlmpenin Değerlendirilmesi	11
2.3.1	Şlmpeden Yaraşlanma Yolları	12
2.4	İyon Değiştiriciler	19
2.4.1	İyon Değiştiricilerin Özellikleri	19
2.4.2	İyon Değiştirmenin Mekanizması	20
2.4.3	İyon Değişme Hızı	24
2.4.4	İyon Değiştiricilerin Şişmesi (Swelling)	25
2.4.5	Sıcaklığın İyon Değişimine Etkisi	26
2.4.6	Reçineler İçin İyon Affiniteleri	26
2.4.7	Doygunluk Kapasitesi	26
BÖLÜM 3	DENEYSEL ÇALIşMALAR	
3.1	Potasyumun Engel Tuzu Halinde Çöktürülerek Geri Kazanımı	29
3.1.1	Çift Tuz Çöktürme Yöntemi ile Şlmpeden $K_2CO_3$ Üretilmesi	30
3.2	Potasyumun İyon Değiştirici Kullanılarak Geri Kazanılması	32
3.2.1	Çöktürme ve İyon Değiştirme Yöntemi ile Şlmpedeki Potasyumun Geri Kazanılması	36
BÖLÜM 4	SÖNÜÇLAR	
4.1	Sonuçların Değerlendirilmesi	44
4.2	Özet	45
4.3	Summary	46
4.4	Kaynaklar	47

## ABSTRAKT

Bu çalışma, Malatya'da Şeker Fabrikası'nın bünyesinde kurulu bulunan İspirto Fabrikası'nın artık maddesi şlempeden, potasyum karbonat üretmek amacıyla yapıldı. Uygulanacak yöntemin seçilmesinde ekonomik olmasına önem verildi. Soğuk şlempeye  $\text{NaClO}_4$  eklenerek  $\text{KClO}_4$  çöktürüldü. Ayrılan katı  $\text{KClO}_4$  sıcak su ile çözüldü ve Dowex 50-X8 reçinesi üzerinden geçirilerek Potasyum reçine üzerinde tutuldu. Daha sonra reçine,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile elue edilerek potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) elde edildi. Çöktürme ve iyon değişiminin birlikte uygulandığı yöntemde, % 70 lik potasyum karbonat üretimi için toplam verimin % 35 kadar olduğu görüldü.

## ABSTRACT

This study was made with the aim of producing potassium carbonate from the molasses distillers' stillage which is a residue of Alcohol Factory within Malatya Sugar Factory. Economical point of view was considered in the choice of the method.  $\text{NaClO}_4$  was added to cold molasses distillers' stillage and  $\text{KClO}_4$  was precipitated. Solid  $\text{KClO}_4$  was dissolved in hot water and passed through Dowex 50-X8 resin which resulted in retainment of potassium on the resin. Then, the resin was eluated with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  was obtained. In this method in which precipitation and ion-exchange were applied consecutively, total yield was seen to be 35 % to produce potassium carbonate with 70 % purity.

## 1.GİRİŞ

### 1.1.POTASYUM KARBONATIN ÜLKEMİZ İÇİN ÖNEMİ

Birçok kullanım yeri olan Potasyum Karbonat  $K_2CO_3$  , ülkemizde daha çok üzüm ve incir kurutmada kullanılmaktadır. Sanayileşme sürecini tamamlayamamış olan ülkemiz,"Tarım Ülkesi" görünümünü sürdürmektedir.Günümüzde ülke ekonomilerinin gelişip büyümesi,döviz karşılığı dışa satabildikleri ürünlerle orantılıdır. Ülkemiz dışsatımının büyük bir kısmı ise tarım ürünlerinden oluşmaktadır. Örneğin,1978 yılında Tarım sektörünün,toplam dışsatım içindeki payı % 64 olmuştur.(1).

Bitkide Potasyum,yaşamsal olayların oluşuna katılan diğer hiçbir madde ile giderilmesi mümkün olmayan başlıca gıda maddelerinden biridir. Beslenmedeki rolü ile bitkinin şeker,yağ,ve protein üretiminde etkilidir. Bitkinin su kaybını önler,don ve kuraklığa karşı dayanıklılığını artırır. Diğer gıda maddeleri ile birliktedengeli ve yeterli bir şekilde verilmesi halinde ürün artışına yardımcı olur. Potasyum daha çok kalite düzenleyici olan etkisi ile tanınır. Örneğin,buğday tanelerinin dolgun olması ve bunun sonucu tane ağırlığının artması gibi.Biralık arpada da kavuzun ince,nişastanın çok olmasını sağlar.Buğday sapının dayanma gücünü artırır,ekinlerin yatmasını önler. Potasyum çapa bitkileri için de önemli olup,gerek şeker pancarında,gerekse patateste nişasta miktarının ve bunun sonucu ürün artışını sağlar.Meraların verimliliğini artırdığı gibi,yemlerin madensel tuz ve proteince zenginleşmesine yardımcı olur.(2). Potasyum,tütün,çay ve diğer birçok bitki için de çeşitli yönlerden önem taşımaktadır. Gelişmesine,tarım ürünlerinin katkısı olan ülkemiz için Potasyumun gübre olarak ta kullanılması gereklidir.

Potasa olarak bilinen yaklaşık % 70  $K_2CO_3$  , ülkemizde üretilen ve başlıca dışsatım ürünlerimiz olan yeşil üzüm ve incirin kısa zamanda kurutulmasında ve istenilen rengin elde edilmesinde kullanılır.Geçtiğimiz yıllarda bu maddenin zamanında dışalımının yapılamaması nedeniyle üretici zor durumlarda kalmış,ürünler ve bunun sonucu ulusal gelir zarar görmüştür.Şimdilik Potasanın dışalım ve içsatımını "T.C.Ziraat Donatım Kurumu" düzenlemektedir.Dışalım yapılan Potasyum Karbonat miktar ve değerleri Tablo 1.1.de verilmiştir.(3).

Tablo 1.1.Dış Alımı Yapılan  $K_2CO_3$  ın Miktar ve Değerleri:

Yıllar	Miktar (kg)	Değer	
		(TL)	(\$)
1975	2 735 169	15 301 821	1 055 040
1976	3 882 152	22 774 503	1 398 496
1977	3 082 029	19 563 913	1 086 323
1978	3 015 677	30 457 747	1 195 535
1979	3 678 340	41 796 673	1 450 094
1980 (ocak- haziran)	990 901	39 788 443	531 544

Tarımda işlenebilir toprakların sınırlarına yaklaşılması ve gübrenin tarımsal üretimde verimi artırıcı etkisinin olumlu sonuçları,gübre kullanımının önemini artırmıştır.

Memleketimizde doğal Potas madenleri bugüne değin bulunamamıştır. Bu amaçla deniz,göl suları ve artık sulardan Potas üretimi yönünde çalışmalar yapılmıştır.Ayrıca,son yıllarda ortaya çıkan döviz açığı,yerli üretimin önemini ortaya koymaktadır.

## 1.2.TÜRKİYEDEKİ POTAS KAYNAKLARI

Türkiye'deki Potas kaynakları,üç grup altında incelenebilir. Bunlar tuz yatakları,tuzlu sular ve artık maddelerdir.

Ülkemizde potas araştırmaları 1939 yılında M.T.A.(Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü) tarafından başlatılmıştır.Bu yıllarda İç Anadolu Bölgesi'nin göl suları ve yer üstü tuz tabakaları incelenerek içerdikleri  $K_2O$  miktarları saptanmıştır. İlk sistemli aramalar 1963 yılında başlatılmış, Çankırı ve Çorum yörelerinde yürütülmüş,Çankırı Kayatuzu Mağarası'nda iki sondaj yapılmıştır.Daha sonraki yıllarda da yapılan çalışmalarla,işletilebilecek,suda çözünür Potas kaynağı bulunamamıştır (4). Suda çözünmeyen minerallerden,alunit ( $K_2Al_6(OH)_2(SO_4)_4$ , % 11.4  $K_2O$  ), glavkonit ( $KFe(SiO_3)_2 \cdot n H_2O$ , % 4.2  $K_2O$  ) ve lösit ( $KAl(SiO_3)_2$ , % 9.8  $K_2O$  ) bol miktarda bulunmuştur. Alunit yatakları Şebinkarahisar, Şaphane ve İzmir-Foça yakınında Şaphane ve Kızıl Dağları'nda bulunur. Bu filizler % 4-7  $K_2O$  i-

çermektedir. En zengin lösit yatakları ise Kaman (Kırşehir) ilçesine bağlı Hamit Köy, İsa Hocalı, Tilkiş Dağ ve Darıözü köyünde bulunmakta, rezervlerin 30 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir.  $K_2O$  içerikleri ise % 9.6 dır (4).

İkinci grupta incelenecek olan kaynaklar tuzlu sulardır (deniz ve göl suları). Bu konuda Doç.Dr.Yılmaz Özbay tarafından yapılmış olan çalışmaların sonuçları Tablo 1.2.de verilmiştir (5).

Tablo 1.2. Çeşitli Kaynakların Potasyum (K) İçerikleri:

Kaynak	Tuzlu su K (g/L)	Katı Tuz K (%)
Tuz Gölü (Ş.Koçhisar)	4,23	0,10
Tersakan Gölü	—	0,15-0,92
Boluk Gölü	30,22	0,53
Çamaltı Tuzlası (İzmir) *	13,8	—
Çankırı Kayatuzu Mağarası Tuzu	—	eser
Çankırı Kayatuzu Mağarası Kis	—	0,16
Çankırı Acıgöl	0,030	—
Danabaş Köyü Aşağı Pınar	0,100	—
Danabaş Köyü Uzun Kuyu	eser	—
Kuzu Köyü Tuzlu Su Kaynağı	0,010	—
Elazığ Hazar Gölü	0,010	—
Tekel Boncuk Tuzlası	0,010	—
Tekel Çoğul Tuzlası	0,015	—
Tekel Alibaba Tuzlası	0,320	—
Tekel Akçakoyunlu Tuzlası	0,005	—
Tekel Sarıkaya Tuzlası	0,015	—

\* Dēniz suyundan NaCl ayrıldıktan sonra geride kalan çözültide.

Tuzlu Su Kaynakları'ndan, Boluk Gölü ve Çamaltı Tuzlası'ndan Potas Üretimi konusunda başarılı çalışmalar yapılmıştır (4),(6).

Yukarıda belirtilen kaynaklardan başka, bazı artık maddeler de Potas Kaynağı olarak değerlendirilebilir. Şarapçılıkta yan ürün olarak

şarap taşı artık olarak kalmakta ve atılmaktadır. Meyve suyu üretiminde oluşan tortuyu önlemek için iyon değıştiriciler kullanılmakta, iyon değıştiricilerin rejeneresi anında oldukça saf Potasyum bileşikleri açığa çıkmaktadır. Tütün ve çimento fabrikası artıkları da Potas bileşiklerinin elde edilmesinde kullanılabilir. Yün ve yapağıların yıkanması anında çözeltiliye  $K_2CO_3$  geçmektedir.

Potasyum bileşiklerinin elde edilebileceği önemli bir artık madde de şlempedir. Şlempe'de % 1,2 kadar  $K_2O$  bulunmaktadır. Bir çevre kirleticisi olan Şlempe her yıl tonlarca Potasyum'u beraberinde götürmektedir. Bu konuda ileride ayrıntılı bilgi verilecektir.

## 2.1.ŞLEMPE'NİN OLUŞUMU VE BİLEŞİMİ

"Şlempe", "şeker pancarından şeker elde edildikten sonra arta kalan melasın (genelde nişastalı maddelerin), mayalandırılması sonucu oluşan alkollü karışımın, distilasyon artığı" olarak tanımlanabilir. Üretilen herbir litre alkole karşı yaklaşık 12,5 litre şlempe, artık madde olarak ele geçmektedir.

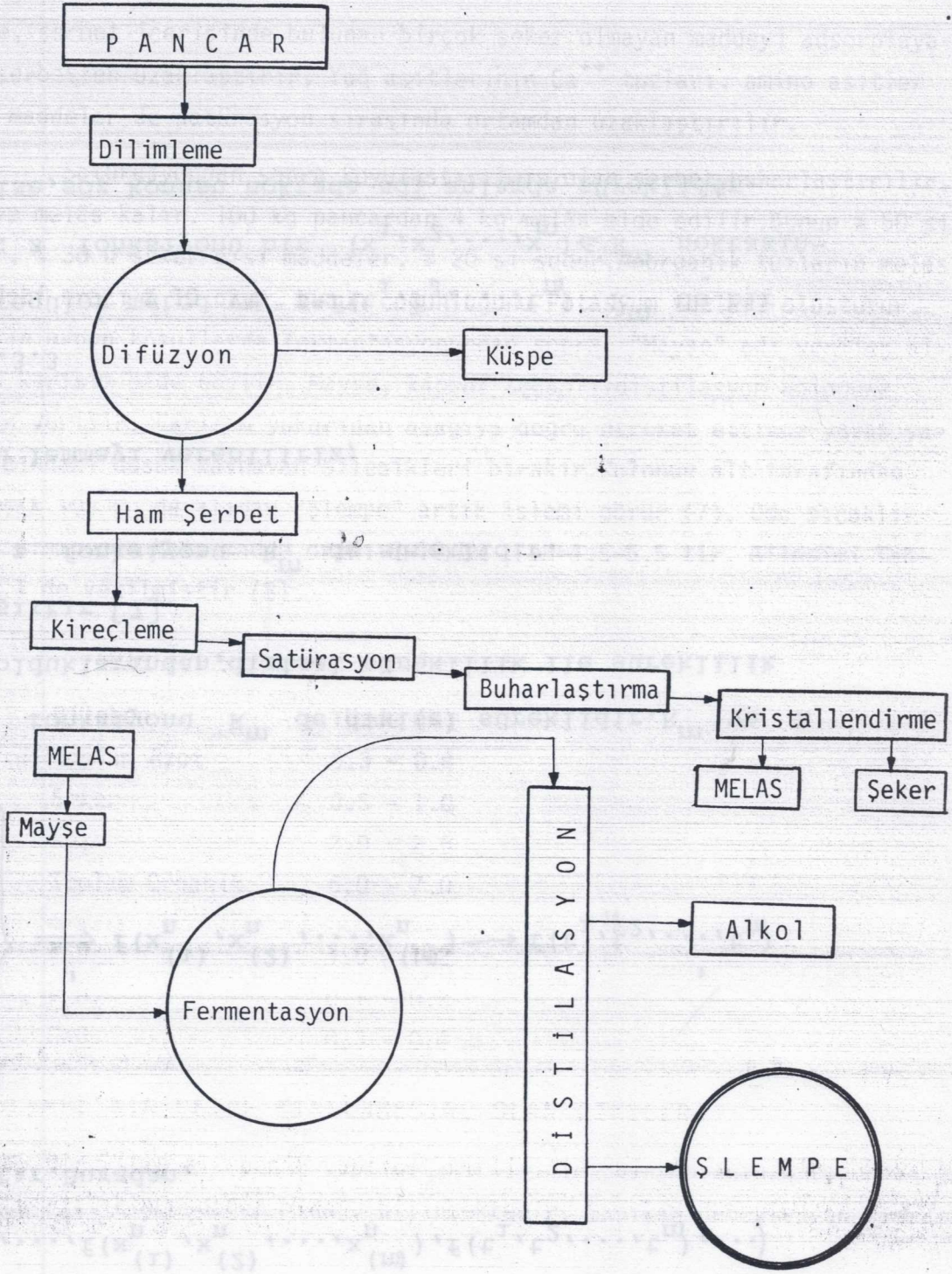
Şeker pancarında başlıca  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  tuzları ile, bu katyonların organik anyonlarla oluşturduğu bileşikler bulunmaktadır. Bu bileşikler pancarda % 0,75 oranında bulunurlar. Bu katyonlardan başka çok az miktarda Ba , Pb , Fe , Cu , B , Rb gibi katyonlar da bulunmaktadır. Yukarıda sayılan bileşiklerin hepsi, pancarda "Anorganik Bileşikler" olarak bilinmektedir (7). Pancarın bünyesinde bulunan anorganik bileşikler dışındakiler de "Organik Bileşikler" adı altında toplanmaktadır. Bunlar:

**A z o t l u O r g a n i k B i l e ş i k l e r ;** Proteinler, bitki bazları, amonyum tuzları ve nitratlar, zararlı azot, koku maddeleri, vitaminler, enzimler.

**A z o t s u z O r g a n i k B i l e ş i k l e r ;** Şekerler, pektin, selüloz, lignin, organik asitler, saponinler ve boya maddeleri.

Yukarıda sayılan kimyasal bileşiklerin çoğu, fabrikasyon sırasında şlempeye kadar bozulmadan gelmektedir. Şlempede hangi maddelerin bulunduğunu öğrenmek için "Şeker Fabrikasyonu" kısaca incelenebilir. Şematik olarak şeker fabrikasyonu Şekil 2.1.de gösterilmiştir.

Difüzyon işleminden sonra, pancarda % 0,14 oranında bulunan Saponin'lerin % 39 u ham şerbete geçer. Bunların yüzey gerilimini düşürücü etkisi vardır, köpük oluşmasına neden olurlar. Ham şerbet içerisinde sakarozdan başka kolloidal maddeler, mikroskobik lifler, hücre parçaları, organik asitler, anorganik tuzlar, proteinler, fosfat asidi ve diğer azotlu maddeler vardır. Kireçleme işleminde, ham şerbet içerisinde bulunan çözünmüş veya kolloidal dispers maddeler çöktürülerek uzaklaştırılır. Sütürasyon anında şerbet içindeki kireç fazlası  $CO_2$  kullanılarak  $CaCO_3$  halinde uzaklaştırılır. Çöken ince çökelek, sahip olduğu geniş yüzey nede-



Şekil 2.1. Şeker Fabrikasyonu.

niyle, şerbet içerisinde bulunan birçok şeker olmayan maddeyi adsorplayarak şerbetten uzaklaştırır. Yağ asitlerinin  $Ca^{++}$  tuzları, amino asitler gibi maddeler de satürasyon sırasında ortamdaki uzaklaştırılır.

Satürasyondan sonra koyulaştırılmış olan şerbet buharlaştırılır, geriye melâs kalır. 100 kg pancardan 4 kg melâs elde edilir. Bunun % 50 si şeker, % 30 u şeker dışı maddeler, % 20 si sudur. Anorganik tuzların melâs içindeki oranı % 10 olup, bunun çoğunluğunu Potasyum tuzları oluşturur. Melâsın uygun koşullarda fermantasyonundan sonra, "Mayşe" adı verilen alkollü karışım elde edilir. Mayşe, kapsül tabanlı distilasyon kolonuna üstten verilir. Karışım yukarıdan aşağıya doğru hareket ettikçe yavaş yavaş içindeki düşük kaynayan bileşikleri bırakır. Kolonun alt tarafından, yaklaşık  $105^{\circ}C$  de alınan "Şlempe" artık işlemi görür (7). Oda sıcaklığında şlempenin katı madde oranı 8-10 Bx ; pH=4,5-5,5 tir. Bileşimi Tablo 2.1 de verilmiştir (8).

Tablo 2.1.Şlempenin Bileşimi:

Bileşen	Yüzde (%)
Toplam Azot	0.3 - 0.4
Şeker	0.5 - 1.0
Kül	2.0 - 2.5
Toplam Organik Madde	6.0 - 7.0
$K_2O$	1.0 - 1.2
$P_2O_5$	0.1 - 0.2
CaO	0.3 - 0.4

## 2.2. ŞLEMPE'NİN ÇEVRE KİRLİNEMESİNE OLAN ETKİLERİ

Bir litre şlempenin yaptığı kirliliğin, bir insanın bir günde yaptığı kirlilikle eşdeğer olduğu bilinmektedir. Yapılan deneylerden şlempenin Kimyasal Oksijen İhtiyacı (COD) 70 000 - 80 000 mg/L , Biyolojik Oksijen İhtiyacı ( $BOD_5$ ) ise 50 000 mg/L dolaylarında bulunmuştur (9). Bunlara ek olarak pH sının düşük olması çevre sağlığı yönünden ayrı bir sakıncadır. Memleketimizde artık işlemi gören şlempe, sulama kanallarına

akıtılmakta, bu sularla yapılan sulamalarda tarla ve bahçelerimiz zarar görmekte, nehirlerimiz kirlenmektedir.

### 2.2.1. Şlempenin Arıtılması:

Çok yüksek kirlilik kapsayan şlempe, herhangi bir amaçla kullanılmayacaksa, nehirlere verilmeden önce arıtılmalıdır. Şlempenin arıtılması için çok değişik yöntemler uygulanmaktadır (9).

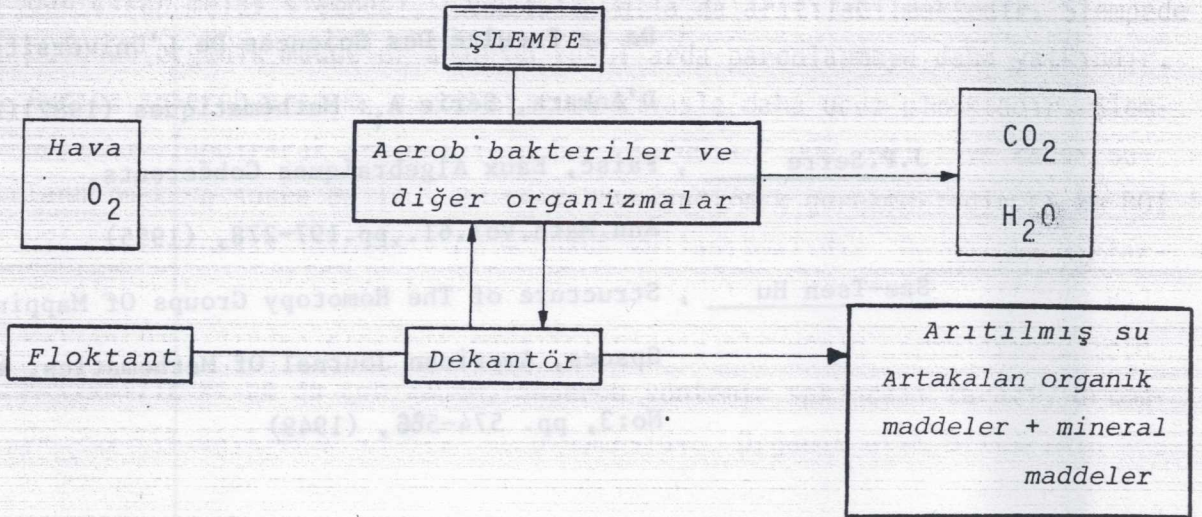
**A r a z i d e A r ı t ı l m a s ı :** Bu yöntemle arıtma, şlempe doğrudan araziye verilerek yapılır. Yöntemin en büyük sakıncası, arıtım için çok geniş araziye gereksinme duyulmasıdır. Bir hektar arazide günde ancak 4-5 m<sup>3</sup> şlempe arıtılabilir. İkinci bir sakınca ise kışın soğuktan donan topraktan yararlanılamamasıdır.

**B i y o l o j i k A r ı t ı m S i s t e m l e r i n d e A r ı t ı l m a s ı :** Bu yöntemin esası, çözülmüş halde şlempede bulunan ve kirliliğe neden olan organik maddeleri, mikroorganizmalara yedirerek yok etmektir. Organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından yenmesi sonucu bir taraftan aktif çamur oluşturan bakterilerin miktarı artar, diğer taraftan parçalanma ürünü gazlar oluşur. Aerob koşullarda CO<sub>2</sub>, anaerob koşullarda ise CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları çıkar.

**Aerob Biyolojik Arıtım :** Şlempede bulunan organik maddeleri aerob olarak parçalamak için ya aktif çamurla çalışan arıtım tesisleri ya da biyolojik filtreler kullanılır. Aktif çamurla arıtımda flok yapma (dibe çöktürme) özelliğine sahip bakterilerden yararlanılır. Bu bakteriler, bol hava verilen bir ortamda yaşarlar. Organik maddelerin bir kısmı bakteriler tarafından asimile edilerek bakterilerin miktarını artırırken, diğer taraftan yükseltgenerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ya dönüşürler. Arıtım tek kademeli veya çokkademeli olarak uygulanabilir. Ortama yeteri kadar hava verilir ve şlempedeki besi maddelerinin dengesi bakterilerin çoğalmasına uygun bir oranda ise, şlempede bulunan organik maddelerin yarısı yeni bakterilerin oluşması için kullanılır, diğer yarısı oksitlenerek uzaklaşır. Böylece 1 kg BOD nin parçalanmasından 0,55 kg Biyomasse (kuru madde olarak aktif çamur) oluşur.

Biyolojik filtreler olarak, içi dolgu maddeleri ile (kok, taş ..)

Doldurulmuş silindir kaplar kullanılır. Şlempeyi temizleyecek olan mikroorganizmalar, dolgu maddeleri üzerinde yapışmış olarak bulunur. Hava filtrenin altından girer, dolgu maddelerinin arasındaki boşluklardan geçerek, üstünden çıkar. Böylece organizmalar için gerekli hava sağlanmış olur. Kendi kendine çekişle filtre içinden geçen hava yetersiz olursa ek olarak üfleyiciler de kullanılabilir. Filtre yeteri kadar havalanmadığı zaman, aerob parçalanma yerini anaerob parçalanmaya bırakır ki, böyle durumlarda çürüme başlar, bu da kötü kokunun çıkmasına neden olur. Şlempe filtrenin üst kısmından, homojen bir şekilde yayılarak verilir ve altından temizlenmiş su alınır. Şlempe dolgu maddelerinin arasından geçen organizmaların bir kısmını yıkarsa da bu yıkama önemli değildir. Parçalanmış her kg BOD<sub>5</sub> den 0,1 - 0,3 kg (kuru madde olarak) aktif çamur oluşur. Şlempenin biyolojik yolla arıtılmasında, az miktarda Fosfat ve fazla miktarda Magnezyum iyonlarının kapsamasının aktif çamur oluşumuna olumsuz etki yapmasını gözden uzak tutmamak gerekir. Aerob biyolojik arıtımın ilkesi Şekil 2.2. de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Aerob Biyolojik Arıtım.

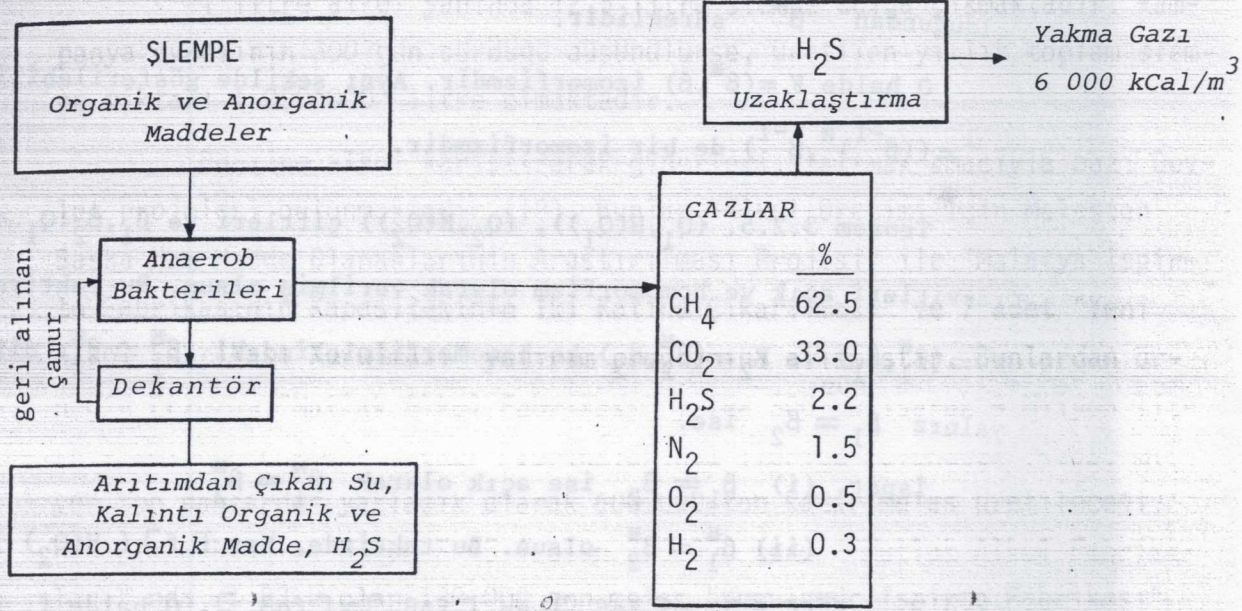
Aerob sistemle yapılan arıtım anında, küçümsenmeyecek miktarda aktif çamur oluşur. Bu çamur değerlendirilmediği takdirde ikinci bir sorun ortaya çıkar. Aktif çamur iki şekilde değerlendirilmektedir; özel sistemlerde çürütülüp gübre olarak veya, toksik maddeler içermediği sü-

rece hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Bakterilerden oluşan aktif çamur bir protein kaynağıdır. Şlempenin arıtımı anında oluşan aktif çamurun büyük bir kısmını "Pseudomonas" cinsi bakteriler oluşturur. Bunlar, evsel suların arıtımından çıkan aktif çamurlarda olduğu gibi kısmen toksiktir. Avrupa'da gerek şehirlerin evsel suları, gerekse sanayinin artık suları aerob yöntemle arıtıldığından önemli miktarda aktif çamur çıkmakta, değerlendirmede güçlüklerle karşılaşılmasına neden olmaktadır.

**Kısmî Aerob Arıtım:** Şlempenin aktif çamurla arıtılması anında flok yapma özelliği olan bakteriler kullanılır. Bu bakterilerle şlempenin  $BOD_5$ 'e göre % 95 in üzerinde arıtılması olanağı vardır. Şlempede bulunan organik maddeleri kullanarak çoğalan mayalar da vardır. Bunların en fazla verimli olanı, "Torula" cinsi mayadır. Bu maya ile şlempe % 50 kadar temizlenebildiği gibi, üretilen maya da önemli bir hayvan yemi olarak değerlendirilebilir. Bu maya, protein, vitamin ve eser elementler bakımından zengin bir organizmadır.

**Anaerobik Arıtım :** Alkol fabrikasından veya maya fabrikasından çıkan melâs şlempesi, anaerobik yolla da arıtılabilmektedir. Şlempede bulunan organik maddeler anaerob koşullarda parçalanmaya daha yatkındır. Ayrıca anaerob arıtım, aerob arıtıma kıyasla daha ucuz olmaktadır. Şlempeyi havalandırarak arıtmak için önce 1.000 - 2.000  $BOD$  ' ye kadar sulandırmak ve sonra da 10 - 20 saat havalandırmak gerekmektedir. 1 kg  $BOD$  ' nin parçalanması için 40 - 60  $m^3$  hava kullanılmalıdır. Bu da çok miktarda elektrik enerjisinin harcanmasına neden olur. Anaerob koşullarda hava kullanılmadığından elektrik enerjisi sadece şlempenin sirkülasyonu için kullanılır ki bu da çok azdır. Anaerob yöntemin sakıncalı tarafı, ortamda organik asitlerin ve  $H_2S$  in oluşmasıdır. Organik asit miktarının 2.000 mg/L den fazla olması fermentasyonu olumsuz yönde etkiler.  $H_2S$  de aynı şekilde zehirli etki yaptığı gibi, çevrede kötü koku yaratır.

Almanya'da yapılan çalışmalar sonunda, 1973 yılında Köhler (9) anaerob "Kontak-Çürüme" yöntemini geliştirmiştir. Bunun diğer yöntemlere üstünlüğü, bakteri taşıyabilecek uygun katı maddeler kullanmak ve bunları dekantörde çöktürdükten sonra fermantöre geri vermektir. Anaerob arıtımın şematik gösterilişi Şekil 2.3 de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Anaerobik Arıtım.

Kombine Biyolojik Arıtım Yöntemi : Sadece aerob veya anaerob biyolojik arıtımla, kısmî arıtım olmaktadır. Şlempenin tam olarak arıtılabilmesi için bu iki yöntemin beraberce kullanılması uygun olmaktadır. Ön arıtım için bir anaerob arıtım kademesinden veya yüksek kapasiteli bir aktif filtreden yararlanılması uygun olmaktadır. Buradan çıkan kısmen arıtılmış kirli su, ya bir aktif filtreye ya da aktif çamurlu arıtım sistemine gönderilir (9).

### 2.3.ŞLEMPENİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ülkemizde kurulmuş bulunan ve halen çalışmakta olan üç tane Alkol Fabrikası bulunmaktadır. Bunlar, Malatya, Eskişehir ve Turhal (Tokat) şeker fabrikalarının bünyesinde kurulu , melastan alkol üreten fabrikalardır. Bu fabrikaların günlük alkol üretimi Tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2.Kurulu Alkol Fabrikalarının Üretimi

	Malatya	Eskişehir	Turhal
Alkol Üretimi(L/gün)	25 000	50 000	25 000

1 litre alkol yanında 12.5 litre şlempe açığa çıkmaktadır. Kampanya evresinin 300 gün sürdüğü düşünülürse, üretilen yıllık toplam şlempe miktarı 1 250 000 litre olmaktadır.

Benzine alkol karıştırarak giderleri azaltmak amacıyla bazı Devlet projeleri bulunmaktadır (10). Bunlar "Alkol Üretimi İçin Melastan Başka Ham Madde Olanaklarının Araştırılması Projesi" ile "Malatya İspirto Fabrikasının Kapasitesinin İki Katına Çıkarılması" ve 7 adet "Yeni Alkol Fabrikası Kurulması" yatırım programına alınmıştır. Bunlardan örneğin Erzurum "Mutlak Alkol Fabrikası" yılda 300<sup>gün</sup> çalışarak 9 Milyon litre alkol üretecektir. Şeker Fabrikalarında ileride işlenecek 14.386 milyon ton pancardan yaklaşık olarak 600.000 ton kadar melas üretileceği hesaplanmaktadır. Bunun % 45 i olan 270.000 tonu "Mutlak Alkol Fabrikaları" nda, % 23 ü olan 138.000 ton melas "Kurulu üç İspirto Fabrikası" nda işlenecek, toplam melasın % 68 i Alkol Üretimine ayrılmış olacaktır. Değerlendirilmediği halde, ele geçecek olan şlempe çevreyi kirleterek sorun yaratacak, ayrıca beraberinde birçok değerli maddeyi götürecektir.

#### 2.3.1. Şlempeden Yararlanma Yolları

i) Yem olarak ; ii) Gübre olarak kullanmakla ve iii) Çeşitli maddelerin geri kazanılması ve üretilmesi yollarıyla şlempeden yararlanılabilir.

i) Şlempenin Yem Olarak Değerlendirilmesi : Avrupa'da şlempe en çok hayvan beslenmesi ve toprak gübrenmesi için kullanılmaktadır. Almanya, Belçika, Fransa, İngiltere, Hollanda ve İtalya'da şlempenin yem olarak kullanılması üzerine özel ve resmî çok sayıda araştırma yapılmıştır. Alınan sonuçlara göre, geviş getiren hayvanların günlük beslenmelerine % 10 şlempe katılabilir. Süt inekleri ile yapılan deneylerde, şlempenin süt, yağ ve peynirin kokusuna herhangi bir etki yapmadığı görülmüştür. 1866 yılına kadar melas şlempe sulu halde hayvanlara yem olarak verilmiştir. Bu tarihten 1914 yılına kadar ara verilmiş ve kuru yem olarak verilmesi düşünülmüştür. Özellikle savaş yıllarında (1914-18) bu konu tekrar ele alınmış ve melas şlempesinin yem olarak kullanılması üzerine özellikle Almanya'da Voltz tarafından geniş çalışmalar yapılmıştır (11).

Şlempe, şeker hariç melasta bulunan gıda maddelerini içerir. Eğer şlempenin içinde fermentasyonda kullanılan maya da varsa, içerdiği ham protein miktarı daha da artar. Tuz miktarının çok yüksek olması, melas şlempesinin hayvanlara sınırlı olarak yedirilmesine neden olur. Bu tuzların büyük bir kısmını Potasyum oluşturur. Tablo 2.3.de en çok bulunan iyonlar verilmiştir.

Tablo 2.3. Şlempede En Çok Bulunan İyonlar.

	Potasyum	Sodyum	Kalsiyum	Mağnezyum	Fosfor Sülfat	Klorür	
g/kg :	12.5	2.2	0.07	0.06	0.04	1.64	0.4

Yapılan araştırmalar, melas şlempesinde fazla miktarda bulunan Potasyum Sülfat'ın hayvan sağlığı üzerine olumsuz etki yaptığını göstermiştir. Potasyumun etkisi kalp üzerindedir. Sülfat ise, ishal yapıcı etkiye sahiptir. Potasyum tuzları şlempeden çekilerek hem zararlı etki ortadan kaldırılmış olur, hem de ekonomik yönden kazanç sağlanır.

ii) Şlempenin Gübre Olarak Kullanılması : Şlempenin gübre olarak kullanılması ile ilgili olarak Şeker Enstitüsü tarafından geniş araştırmalar yapılmıştır. Bu konuda üç yol üzerinde durulmuştur.

a) Şlempeyi fabrikadan çıktığı şekli ile sulu halde tarlaya vermek: Bu konu özellikle şlempenin tarlaya kadar taşınması zorluğunu göstermiştir.

b) Şlempeyi 80 Bx'e kadar koyulaştırdıktan sonra tarlaya vermek: Bunda da taşıma ve toprağa püskürtme güçlüğü ile karşılaşmıştır.

c) Koyulaştırılmış şlempeyi organik maddesi zengin bir taşıyıcı maddeye emdirmek: Bu görüş, ambarlama, taşıma ve tarlaya serpme bakımından daha uygulanır görülmüş ve pilot tesisler kurularak verimli sonuçlar alınmıştır (11).

Amerika Birleşik Devletleri'nde çoğu yerde şeker fabrikaları, yakınında bulunan tarımsal arazileri kontrol altında tutmaktadır. Şlempe diğer artıklarla birlikte bu toprakların sulanmasında kullanılmaktadır. Böylece, pancarın bünyesinde bulunan Potas ve Fosforik Asit'in tümüyle, Azot'un tamamına yakını toprağa tekrar geri dönmektedir. Amerika'da bu yolla pancar ürününün % 8 kadarı yarar görmektedir (12).

iii) Şlempe'den Çeşitli Maddelerin Geri Kazanılması :  
Tablo 2.1.de verilen bileşimine bakıldığında şlempe Potasyum kaynağı olarak görülür. Birçok ülkede Potasyumun geri kazanılması için çalışmalar yapılmıştır. Mısır'da "Hawamdia Şeker Fabrikası" nda geliştirilen yöntemler aşağıda verilmiştir (13).

A - Potasyum Tuzlarının Doğrudan Şlempeden Elde Edilmesi :

I-İyon Değişirme ile:

Bu yöntem, şlempeden Potasyum Klorür elde etmek için üç basamakta gerçekleştirilmektedir.

(i) Şlempe, içindeki katyonları Sodyum ile değiştiren iyon değiştirici kolondan geçirilir. Reçine üzerinde, Potasyum, Kalsiyum.., katyonları tutulur. Kolondan çıkan karışımda, bazı organik bileşiklerle, organik boyar maddeler bulunur. Bu karışım kullanılmayacağı için artık işlemi görür.

(ii) Katyon değiştirici reçine üzerinden Sodyum Klorür geçirilir. Reçine tekrar Sodyum formuna dönüşürken, Potasyum, Kalsiyum ve diğer metal klorürleri ele geçer.

(iii) Ele geçen karışımdan Potasyum Klorür, tuzların farklı çözünlülüklerinden yararlanılarak ayrılır.

II-Çöktürme ile:

(a) Potasyum Alüminyum Sülfat Halinde

Mısır'da yapılan lâboratuvar deneylerinden, şlempedeki Potasyumun , "Potasyum Alüminyum Sülfat" haline dönüşebileceği anlaşılmıştır. İşlem iki basamakta yürür.

(i) Kalsiyumun sülfat halinde ayrılması: Çözelti sıcak su ile seyreltilip, pH ı sülfürik asit ile ayarlanır ve yavaş yavaş karıştırılarak belli bir süre aynı sıcaklıkta tutulur.  $CaSO_4$  santrifüjlenerek ayrılır.

(ii) Potasyum alüminyum sülfat haline çevrilmesi: Kalsiyum sülfat ayrıldıktan sonra melas, yaklaşık  $10^{\circ}C$  ye kadar soğutulur. Çözelti karıştırılarak, derişik  $Al_2(SO_4)_3$  çözeltisi eklenir. Çökme işlemi uzun sürer. Sonra melas süzülür ve çökelek yıkanır.

(b) *Potasyum Kalsiyum Sülfat Halinde*

Bu işlem, şlempeye sülfürik asit eklenerek yapılır. Çift tuz süzülerek ayrılır. Burada çift tuz oluşumuna, çözeltide bulunan organik ve inorganik tuzların değişik etkileri sözkonusudur.

(c) *Potasyum Bitartarat Halinde*

Seyreltik şlempeye, önce katı tartarik asit sonra da derişik çözeltisi karıştırılır. Çöken saf potasyum bitartarat ve kalsiyum tartarat süzülerek ayrılır, su ile yıkanır ve kurutulur.

III—Akışkan Yatak ile Teknik Potasyum Tuzlarının Üretimi:

Akışkan yatak tekniği, ıslak ve daha çok akıcı materyallerin kurutulması için çok karşılaşılan ve başvurulan bir yöntemdir. Akışkan yatakların üstün yanları şunlardır:

- (a) Yakın sıcaklık kontrolü.
- (b) İşlem kolaylığı.
- (c) Yüksek termal verim.
- (d) Düşük işletme giderleri.

Bu yöntemle Potasyum tuzlarının elde edilmesi, şlempenin 105°C de kurutulması ve kül fırınında yakılması ile olur. Şlempé akım hızını değiştirme, hava ile karıştırma ve sıcaklık ayarları gibi değişkenlerle, küldeki Karbon oranı ayarlanabilir.

B - Potasyum Sülfatın Külden Elde Edilmesi :

İçinde  $K_2SO_4$  ,  $KCl$  ve  $K_2CO_3$  bulunan şlempenin yakılmasından ele geçen külden Potas ( $K_2O$ ) bulunur. Bazen Potas, klorür veya karbonat halinde istenmez. Potasyum karbonatın bitki ve meyve ağaçları üzerinde zararlı etkileri vardır (gübre olarak kullanıldığı zaman). Aşağıdaki yöntemlerden biri ile Potasyum tuzlarının sülfat haline çevrilmesi mümkündür.

(a) *Amonyum Sülfat Kullanılarak :*

Potasyum klorür, potasyum karbonat ve potasyum sülfatlı çözeltiye, amonyum sülfat eklendiği zaman, ilk iki tuz aşağıdaki tepkimeye göre sülfat haline dönüşür.





Potasyum sülfat soğuk suda, amonyum klorürden daha az çözüldüğünden kolaylıkla ayrılabilir.

(b) Sülfürik Asit Kullanılarak :

İşlem aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır:

- i) Kireçle nötralleştirilen şlempe filtreden süzülür. Süzüntü % 75 katı oluncaya kadar buharlaştırılır.
- ii) Koyu çözelti, kül fırınının en üst kısmına kadar pompalanır, burada koklaştırılır. Sonra fırının orta kısmına düşürülerek yanıp külleşmesi sağlanır.
- iii) Kül toplanır ve elenir.
- iv) Süzülen çözelti sülfürik asitle nötralleştirilir ve sonra buharlaştırılır.
- v) Potasyum sülfat kristallendirilir, kurutulur ve paketlenir.

C. - Potas'ın Şlempeден Özütleme ile Elde Edilmesi :

Lucknow (Hindistan) da 1960ta yapılan deneysel çalışmalar sonucu şlempe de % 1.5 potas olduğu bulunmuş, daha sonra pilot tesisler kurularak özütleme yöntemi ile potas üretilmeye başlanmıştır (14). Burada bu yöntem kısaca anlatılacaktır.

Şlempe, kireçle pH = 7 olacak şekilde nötralleştirilir. Filtrepresten geçirildikten sonra bir ısı değiştirici üzerinden buharlaştırıcıya gönderilir. % 9 katı madde içeren çözelti yaklaşık % 75 katı oluncaya kadar koyulaştırılır ve buradan koyu çözelti depolama tankına alınır. Buradan da yakma kamarasının en üstüne pompalanarak aşağıya, eğri yüzeyli plâkaların üzerine düşmesi sağlanır. Ters akım ilkesine göre, sıcak baca gazlarının tersi yönde fırının orta kısmına gelir. Burada koklandıktan sonra fırının ocak kısmına düşerek yanar ve külleşir. Kül alınarak su ile etkileştirilir. Tüm Sodyum ve Potasyum tuzları çözünür. Demir, Silisyum, Kalsiyum ve diğer safsızlıklar geride kalır. Süzülen çözelti sülfürik asitle nötralleştirildikten sonra buharlaştırıcıda koyu-



laştırılır. Kristallenen Potasyum tuzları sülfat ve klorür halindedir. İşlemin akım şeması Şekil 2.4.de görülmektedir.

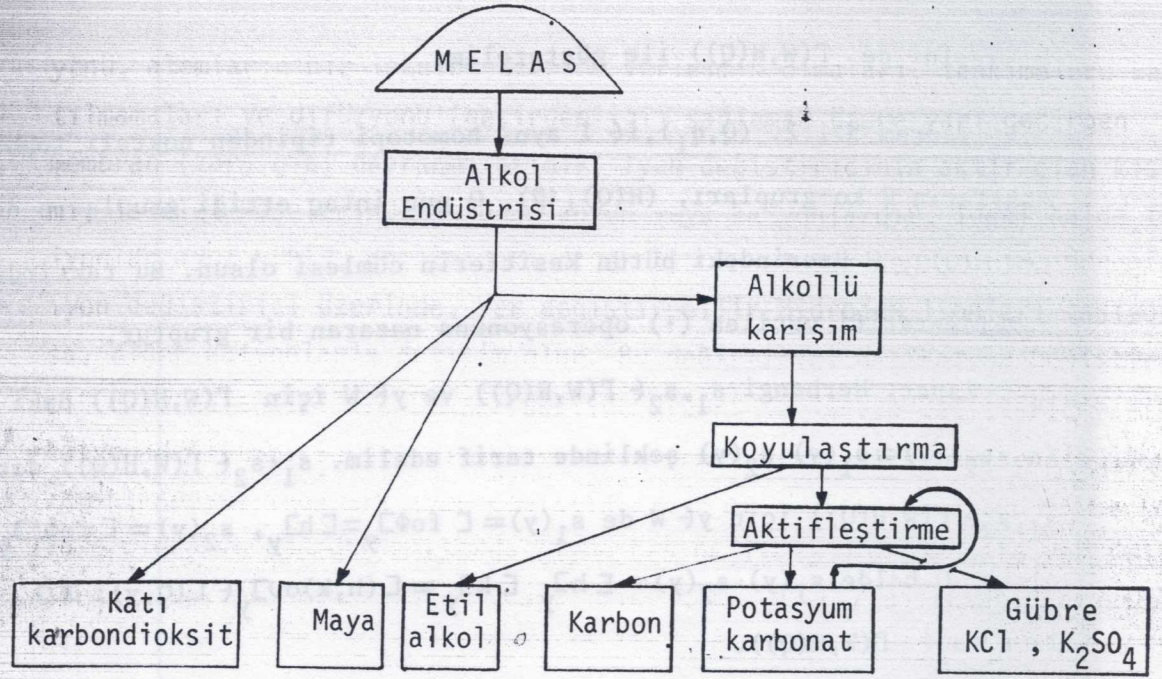
Bu yöntemin en önemli problemi, en fazla buhar ekonomisi ile çalışan tesis oluşturulmasıdır.

#### D- Şlempeden Siyanür ve Potasyum Tuzlarının Üretilmesi:

Şlempede bulunan organik Azot, buharlaştırma ve kuru distilasyonla  $N_2$ ,  $NH_3$  ve metil-amine dönüşür. Geride artık olarak, Potasyum tuzlarının hazırlanmasında kullanılabilir olan ham  $K_2CO_3$  ele geçer. Oluşan gazlar,  $650^{\circ}C$  ile  $1180^{\circ}C$  arasında kontrollü süreçler içinde ısıtılırsa, çoğunluğu  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  ve  $H_2O$  dan oluşan gaz karışımı ele geçer. Sonra siklonlarda, Karbon'un ayrılması için karışım  $300-500^{\circ}C$  ye soğutulur. Su ile  $58-60^{\circ}C$  ye soğutulunca Naftalin ayrılır. Daha sonra yine su ile  $30-35^{\circ}C$  ye soğutulursa daha fazla Karbon ve katran ayrılır, HCN ve  $NH_3$  ün bir kısmı da çözünür. Bu bileşikler daha sonra distilasyonla geri kazanılarak, soğuk gaz akımına katılır. Gaz karışımı,  $H_2SO_4$  içeren (HCN in bozunmasını önlemek için  $26-28^{\circ}$  Bê den daha seyreltik olmalıdır.) soğurma kulelerinden geçirilir. Çözünen amonyak tepkime vererek  $(NH_4)_2SO_4$  haline dönüşür.  $NH_3$  den arınmış gaz % 0.1 lik  $H_2SO_4$  çözeltisinden geçirilirse HCN çözünür. Seyreltik çözelti süzüldükten sonra koyulaştırılır ve % 96-98 saflıkta HCN elde edilir. Sonra % 38 lik NaOH çözeltisinde çözülür, buharlaştırma, kristallendirme ve santrifüjle NaCN elde edilir. HCN in soğurulmasından geride kalan gazlar, buharlaştırma, distilasyon gibi işlemler için yakıt olarak kullanılır. Artık çözelti  $FeSO_4$  ile etkileştirilerek siyanürler Prusya Mavisine dönüştürülür. Bu da süzülerek ayrılır ve  $Ca_2Fe(CN)_6$  ye dönüşmesi için kireçle kaynatılır, süzülür ve kristallendirilir. K-Ca ferrosiyanür kompleksi elde edilmek istenirse kaynatılan çözeltiye KCl katılır. Oluşan kompleks  $K_2CO_3$  ile etkileştirildiğinde  $K_4Fe(CN)_6$  elde edilir (15).

#### E- Şlempeden Aktif Karbon ve Potas Üretimi :

Şeker Endüstrisi'nin gereksinimi olan aktif kömür, değişik yöntemlerle şlempeden elde edilebilir. Bunlardan bir tanesi Şekil 2.5 te görülmektedir (16).



Şekil 2.5. Şlempenin Aktifleştirilmesi ile Karbon Üretimi (16).

Melastan en çok etil alkol, katı karbondioksit, şlempeden de aktif karbon, potasyum klorür ve potasyum sülfat, katran ve gazlar üretilmektedir. Şlempeden elde edilen alkali bileşiklerinin (örneğin potasyum karbonat) bir kısmı, aktif karbon üretimi sürecinde, aktifleştirme işleminde kullanılmaktadır.

## 2.4. İYON DEĞİŞTİRİCİLER

### 2.4.1. İyon Değiştiricilerin Özellikleri :

"İyon Değiştiriciler", üzerinde bulundurduğu iyonu, aynı elektriksel yüke sahip başka bir iyonla değiştirebilen maddelerdir. Suda çözünmezler ve herhangi bir çözücüye bünyelerine almazlar. Kimyasal etkilere karşı dayanıklı olup, 100°C ye kadar bozunmazlar. Sert bir yapıları olduğu için fazla aşınmazlar. Bugün iyon değiştirici reçineler, çeşitli şekil ve kalitede hazırlanabilmektedir. Hidrojen ve hidroksil formdaki reçineler yakıldığı zaman fazla kül bırakmaz.

Hangi tipte olursa olsun tüm iyon değiştirici reçinelerin ortak

yönü, atomların bir iskelet üzerine yerleşmiş olmaları, tepkimelere katılmamaları ve difüzyonu (geçirgenliği) sağlamak üzere yarı geçirgen membran (zar) gibi davranmalarınıdır. İyon değiştiricinin aktif olan kısmı, iskelet köşelerinde bulunan anyon veya katyonlardır. İdeal halde tüm iyonlar aynı yüklü, çözeltideki diğer iyonlarla yer değiştirir. Örneğin, iyon değiştirici üzerinde, yer değiştirebilir Hidrojen iyonları taşıyorsa, diğer katyonlarla değişim olur. Bu değiştirici de "Katyon Değiştirici" diye adlandırılır. Benzer şekilde diğeri de "Anyon Değiştirici" dir. Katyon değiştirici, seyreltik Sodyum Klorür çözeltisi içine konulduğu zaman, sodyum iyonları iyon değiştiricinin molekülleri arasına girer (difüze olur) ve eşdeğer miktarda (iyon başına iyon) Hidrojen ile yer değiştirir. Tepkimeler tersinir olduğu için "Kütleler Etkisi Yasası" uygulanabilir. Denge hali, iyon değiştirici ile Sodyum ve Hidrojen iyonlarını içeren çözelti arasındadır. Dengenin oluşması, çözeltinin derişimi ve cinsine bağlı olarak birkaç saniye veya saatler alabilir.

#### 2.4.2. İyon Değiştirmenin Mekanizması :

İyon değişiminin mekanizmasını anlatmadan önce, deneylere dayanan temel bulguları belirtmek yerinde olur.

(a) İyon değişimi, daima eşdeğer miktarlarda, elektriksel nötrallik korunacak şekilde gerçekleşir.

(b) Bir iyon değiştirici reçine, çok iyonlaşan tuz gibi davranır.

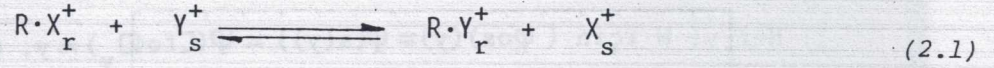
Zayıf iyon değiştiricilerde, serbest asidik veya bazik formda olanları reçine fazında az iyonlaşır.

(c) İyon değiştiricideki aktif iyonlar tamamen hareketlidir, birbirleriyle yer değiştirebilirler.

İyon değiştirmenin mekanizmasına değişik açılardan bakılabilir. Bunlardan önemli iki tanesi, "Kütleler Etkisi Yasası"nın uygulaması, diğeri de "Donnan Hipotezi" ışığı altında aydınlatılmasıdır (17).

i) Kütleler Etkisi Yasasından Çıkılarak İyon Değişiminin Açıklanması :

İyon değiştirme olayının şu tepkimeye göre oluştuğu varsayılabilir.



Burada "R" , reçinenin değişmeyen kısmı, "X , Y" değişebilen iyonları göstermektedir. "r , s" indisleri ise reçine ve çözelti fazlarını anlatmak için kullanılmaktadır. Tepkime tersinirdir ve Kütleler Etkisi Yasası uygulanabilir.

$$[Y_r^+][X_s^+] = K[X_r^+][Y_s^+] \quad (2.2)$$

Köşeli parantez içindeki derişimler Molar derişimleridir. Bu kuramsal eşitlik, uygulamada kullanılamaz. Bunun yerine çeşitli deneysel eşitlikler verilmektedir. Rothmund ve Kornfeld'in "Freundlich Adsorpsiyon İzotermi" nden çıkararak geliştirdikleri eşitlik oldukça kullanışlıdır (17).

$$\frac{[Y_r^+]}{[X_r^+]} = K \cdot \left( \frac{[Y_s^+]}{[X_s^+]} \right)^p \quad (2.3)$$

Reçine fazındaki derişimlerin "gram reçine başına mol olarak verilmesi" daha uygundur. Bu durumda (2.3) eşitliği,

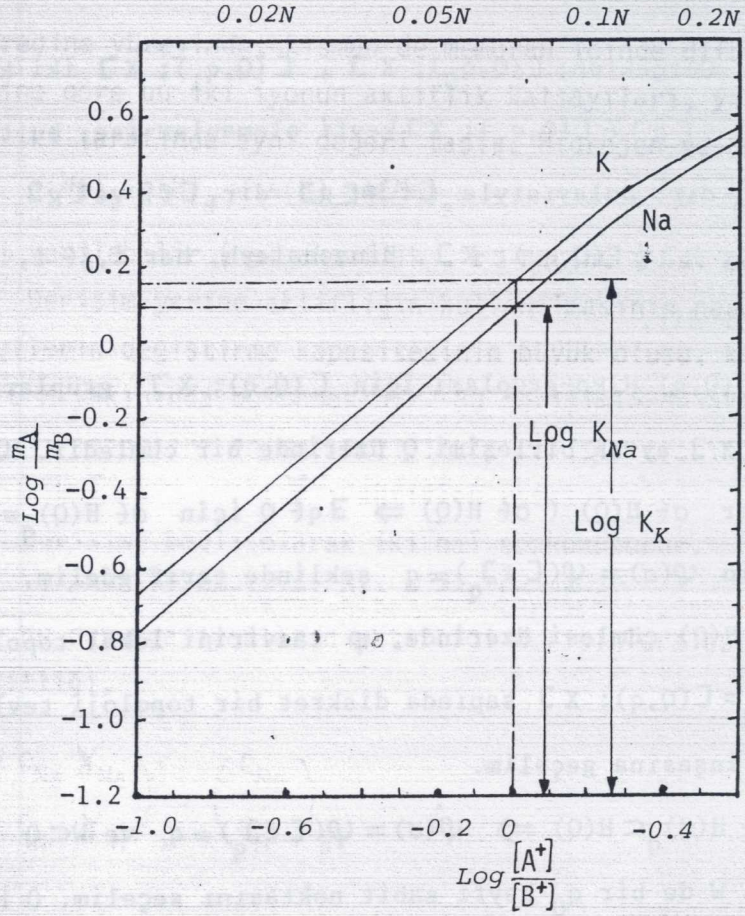
$$\frac{m_y}{m_x} = K \cdot \left( \frac{[Y^+]}{[X^+]} \right)^p \quad (2.4)$$

halini alır.  $m_x$  ve  $m_y$  , X ve Y iyonlarının reçine fazındaki (mol/g) derişimleridir. Bu eşitlik te, kısmen uygulanabilmektedir. Şekil 2.6.dan da görülebileceği gibi, değişkenler logaritmik grafiğe geçirildiğinde, çözelti derişiminin yalnızca 0.1 M ın altında tutulduğu yerlerde doğrusal bir çizgi elde edilebilmektedir. K sabiti, herhangi bir iyon için grafikten ekstrapolasyonla bulunabilir.

Reçine üzerinden geçen çözelti 0.1 M dan daha derişik ise doğrusal olan eğride sapma olur,fakat bu deneysel faktörlerle düzeltilbilir.

ii)Donnan Hipotezi Yardımıyla İyon Değişiminin Açıklanması :

Bir iyon değiştirici, inert materyallerden oluşan, derişik elektrolit çözeltisine daldırılmış yarı geçirgen membren (zar) gibi düşünülebilir.



Şekil 2.6. Rothmund ve Kornfeld eşitliğinden "K" değerinin bulunması

Hidrojen formundaki katyon değiştirici, membran içinde asit çözeltisi gibi düşünülebilir. Çözeltinin tamamen iyonlaştığı (kuvvetli değiştiriciler için) varsayılırsa, Hidrojen iyonları serbestçe dolaşabilir durumdadır. Bu iyonlardan bazıları membran arasından geçebilir fakat, membrandan fazla uzaklaşamazlar. Daha uzağa gitmeleri, reçine üzerindeki anyonik kısımların elektrostatik çekimi nedeniyle önlenir. Bu etki, Hidrojen formundaki katyon değiştiricinin distile su ile karıştırılması ile görülebilir. Karıştırmanın devam etmesiyle süspansiyonun pH sı düşer fakat reçine çökmeye bırakılırsa pH yükselir. Bu olay Hidrojen iyonlarının reçine yüzeyinde tutunduğunu, çözeltideki derişimi azalacağı için pH ın yükseldiğini gösterir.

İyon değiştirici, sodyum klorür çözeltisi ile temas ettirildiği zaman, Sodyum ve Hidrojen iyonları arasında yerdeğiştirme başlar. Değişim,

kısmen reçine yüzeyinde, kısmen de membran içinde difüzyonla olur. Donnan hipotezine göre bu iki iyonun aktiflik katsayıları, yarı geçirgen membranın her iki tarafında aynı değeri taşır. Hidrojen ve Sodyum iyonları için

$$a(\text{Na})_r \cdot a(\text{H})_s = a(\text{H})_r \cdot a(\text{Na})_s, \quad (2.5)$$

eşitliği verilebilir ( a : aktiflik , r : reçine , s : çözelti ).

Değişim yerine aktifliğin kullanılmasının nedeni, modern iyon değiştiricilerin değiştirme kapasitesinin büyük oluşu, kendi içlerinde değişimin 6 M yakınında bulunmasıdır. Bu değişimlerde aktifliğin kullanılması hatalı sonuçları önler. Aktiflikle değişim arasındaki bağıntı,

$$a = \gamma \cdot C \quad (\gamma : \text{aktiflik katsayısı}) \quad (2.6)$$

Değişime bağlı olarak iki hal söz konusudur.

i) Çözelti değişimi 0.1 M dan küçükse:

Bu durumda iyonların aktifliği değişimlere eşit alınabilir,  $\gamma = 1$ .

(2.5) eşitliği,

$$\left( \frac{C_{\text{Na}} \cdot \gamma_{\text{Na}}}{C_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}}} \right)_r = \left( \frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{H}}} \right)_s, \quad (2.7)$$

$$\left( \frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{H}}} \right)_r = \left( \frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{H}}} \right)_s \cdot \left( \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{Na}}} \right)_r \quad \text{olur.} \quad (2.8)$$

Reçine fazındaki değişimlerin sabit olduğu varsayılırsa,  $(\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{Na}})$  oranı geniş bir aralıkta değişmez alınabilir. Bu oran herhangi bir iyon çifti için değiştiricinin (reçinenin) denge sabitidir.

ii) Çözelti değişimi 0.1 M dan daha büyükse:

Bu durumda, çözeltinin değişimi yerine aktifliğin kullanılması gerekir.

$$\left( \frac{C_{\text{Na}} \cdot \gamma_{\text{Na}}}{C_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}}} \right)_r = \left( \frac{C_{\text{Na}} \cdot \gamma_{\text{Na}}}{C_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}}} \right)_s \quad \text{veya,} \quad (2.9)$$

$$\left(\frac{C_{Na}}{C_H}\right)_r = \left(\frac{C_{Na}}{C_H}\right)_s \cdot \left(\frac{\gamma_{Na}}{\gamma_H}\right)_r \cdot \left(\frac{\gamma_H}{\gamma_{Na}}\right)_s \quad (2.10)$$

$$\text{ve } K_{Na-K} = \left(\frac{\gamma_H}{\gamma_{Na}}\right)_r \cdot \left(\frac{\gamma_{Na}}{\gamma_H}\right)_s \quad (2.11)$$

Genellikle kuvvetli çözeltiler için  $(\gamma_{Na}/\gamma_H)_s$  oranı 1 den daha küçüktür. Böylece çözeltinin derişimi arttıkça, denge sabiti olan bu oran küçülür. Şekil 2.6,da bu daha iyi görülmektedir. Daha yüksek çözelti derişimlerinde doğru üzerinde aşağıya doğru sapma görülür.

Iyon değişimi için iki farklı değerli iyon olduğu zaman Donnan eşitliği farklı olur. Örneğin Hidrojen-Kalsiyum sistemi için sabit, seyreltik çözeltilerde,

$$K_{Ca-H} = \left(\frac{\gamma_H^2}{\gamma_{Ca}}\right)_r \quad (2.12)$$

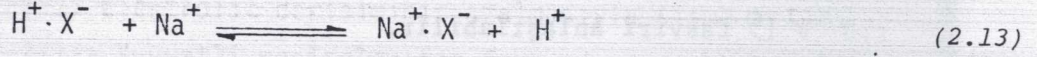
halini alır.

#### 2.4.3. İyon Değişme Hızı :

Iyon değişme hızını kontrol eden en az iki etken vardır. Bunlar; i) *Yüzeydeki iyonik tepkime hızı*, ii) *İyonların reçine içine olan difüzyon hızı*. Değiştirme hızını belirleyen etken, çözeltinin derişimine bağlıdır. Çözelti seyreltik ise, iyonların difüzyonu yüzeydeki tepkimeye ayak uydurabilecek, net hızı ikinci etken (iyonların difüzyonu) belirleyecektir. Çözelti derişik ise, difüzyon hızı yüzey tepkimesinin gerişinde kalacak, net değişme hızı difüzyon hızına bağlı olacaktır.

Yukarıda belirtilen her iki hız (difüzyon hızı ve reçine yüzeyindeki tepkime hızı), tepkime olabilecek reçine yüzeyine bağlıdır. Difüzyon, iyonik tepkimeden daha yavaştır. Derişik çözelti kullanıldığında yüzeyin genişliği daha da önem kazanır. Genel bir ilke olarak, derişik çözelti kullanıldığında zaman, daha ince taneli reçine ile çalışılması gerekir. Reçine yüzeyindeki tepkime için diğer etkenler; sıcaklık, reçine üzerinden geçen çözelti hızı ile beslenen çözeltinin derişimi ve iyonla-

rın reçine için afiniteleri (ilgileri) dir. Örnek olarak, Hidrojen ve Sodyum iyonlarının birbirleriyle değiştiğini alırsak ;



ileriye doğru olan tepkime için hız eşitliği,

$$R_1 = K_1 \cdot a(H)_r \cdot a(Na)_s \quad (2.14)$$

olur. Ters yönlü tepkime için hız,

$$R_2 = K_2 \cdot a(H)_s \cdot a(Na)_r \quad (2.15)$$

$$\text{net hız: } R_n = R_1 - R_2 = K_1 \cdot a(H)_r \cdot a(Na)_s - K_2 \cdot a(H)_s \cdot a(Na)_r \quad (2.16)$$

olur. Denge halinde net hız  $R_n=0$  olduğu için,

$$K_1 \cdot a(H)_r \cdot a(Na)_s = K_2 \cdot a(H)_s \cdot a(Na)_r \quad (2.17)$$

eşitliğine göre  $K_1 = K_2$  olduğundan,

$$R_n = K \cdot a(H)_r \cdot a(Na)_s - a(Na)_r \cdot a(H)_s \quad (2.18)$$

veya seyreltik çözeltilerde aktiflik yerine derişim kullanılarak,

$$R_n = K [C(Na)_s \cdot C(H)_r \cdot \gamma(H)_r] - K [C(H)_s \cdot C(Na)_r \cdot \gamma(Na)_r] \quad (2.19)$$

bulunur.

Bu son eşitlikteki (2.19) ilk terim, ileriye doğru olan hızı verir ve aynı yüke sahip tüm katyonlar için aynı değerdedir fakat, ters yöndeki hızlar farklı olacaktır. Deneylerden anlaşıldığına göre, büyük molekül ağırlıklı iyonlar için tersinir hız daha yavaş olmaktadır.

#### 2.4.4. İyon Değişiricilerin Şişmesi (Swelling) :

Kurü bir reçine taneciğı su içine konulduğı zaman, suyun iç kısımlara difüzyonu nedeniyle reçine hacminde artış (şişme) görülür. Şişme miktarı, reçine kesitindeki moleküller arası bağlar (cross-linkage) ile orantılıdır (çapraz bağ da denilebilir). Daha az çapraz bağı olan reçine için şişme daha fazladır. Elektrolit çözeltiler içinde de aynı şekilde şişme olur. Derişimin büyüklüğü şişme ile ters orantılıdır. Şişme, iyonların türüne de bağılı olup, katyon değıştiriciler için daha fazla görülür. Şişme karakteristikleri şu şekilde özetlenebilir:

- (i) Çapraz bağ yapısı zayıf olan reçinelerde şişme daha fazladır.
- (ii) Elektrolit derişiminin azalmasıyla şişme artar.
- (iii) Kuvvetli reçineler tuz formundan, serbest asidik veya bazik forma dönüşürken şişme (hacim artışı) olur.
- (iv) Zayıf reçineler, serbest asidik veya bazik formdan tuz formuna dönüşürken hacim artışı olur.
- (v) Elektrolit çözeltisindeki iyon yükü artışı ile hacimde azalma olur.

#### 2.4.5. Sıcaklığın İyon Değişimine Etkisi :

İyon değişimi dengesine sıcaklığın etkisi çok azdır. Sıcaklık artışı ile iyon değişim hızı da artar (Yaklaşık her 20°C için iki kat).

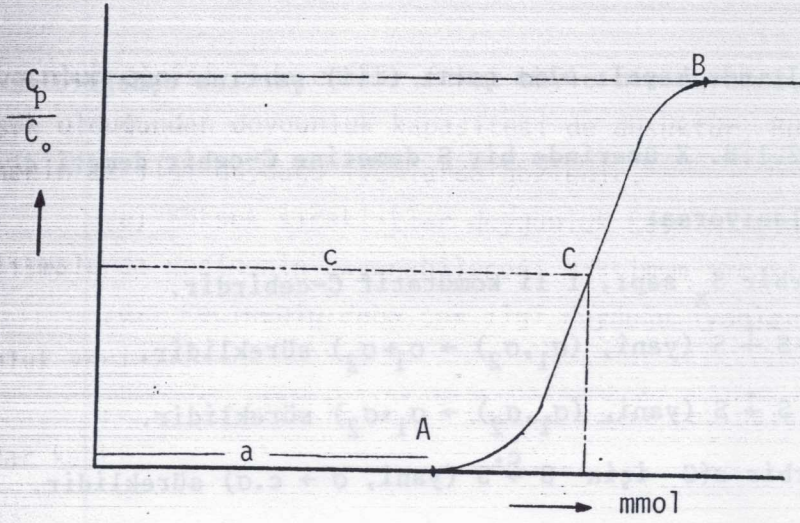
#### 2.4.6. Reçineler için İyon Affiniteleri (İlgileri) :

Reçinelerin önemli bir özelliği, her bir değişik iyon için farklı ilgiye sahip olmalarıdır. Katyon değiştiriciler için genel bir kural ; Aynı değerlikli iyonlar için, molekül ağırlığı ile ilgi artar. Aynı şekilde ilgi iyon yükü ile de artmaktadır. Tüm katyon değiştiriciler için azalmaya göre ilgi sırası aynıdır. Tek değerli iyonlar için :  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $Li^+$  sırası verilebilir. Bazı iki değerli katyonlar için azalmaya göre sıra :  $Ba^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Be^{++}$  şeklindedir. Anyon değiştiriciler için azalmaya göre :  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $F^-$  sırası izlenmektedir.

#### 2.4.7. Doğunluk (Break-through) Kapasitesi :

Derişimi  $C_0$  olan sodyum klorür çözeltisi sabit hızla Hidrojen formundaki iyon değiştiriciden geçirildiğinde, kolondan çıkan çözeltideki (effluent) Sodyum iyonları derişimi ( $C_p$ ) belirli aralıklarla ölçülüp  $Na^+$  derişimine (Veya kolondan geçen eşit akım hızındaki çözeltinin hacmine) karşı  $C_p/C_0$  oranı grafiğe geçirildiğinde, "S" şeklinde bir eğri elde edilir. Doğunluk eğrisi olarak bilinen tipik bir eğri Şekil 2.7 de görülmektedir.

Grafikte görülen (A) noktası, doğunluk noktası, (a) değeri de



Şekil 2.7. Değişen Bir İyon İçin Doygunluk Eğrisi (18).

milimol biriminde "Doygunluk Kapasitesi" olarak tanımlanmaktadır. "B" noktası, değiştirici kolonun toplam kapasitesini göstermektedir. Eğriden görüleceği gibi, simetrik olduğu gözönüne alınarak "C" noktasındaki "c" değeri  $c_p / c_0 = 0.5$ , toplam kapasite ve doygunluk kapasitesinin ortalamasıdır. (C) noktasının belirlenmesi (B) den daha kolaydır. Açıkça görüldüğü gibi doygunluk kapasitesi, değiştirici kolonun toplam kapasitesinden daha küçüktür. Doygunluk kapasitesinin bağlı olduğu etkenler:

- (i) Kolonun boyutları,
- (ii) Elektrolit çözeltisinin akım hızı,
- (iii) Reçinenin tanecik boyutları,
- (iv) Elektrolitin cinsi ve pH,
- (v) Sıcaklık,
- (vi) İyon değiştiricinin (reçinenin) cinsi.

İyon değiştirmek amacıyla yapılan bir çalışmada dikkat edilmesi gerekli kurallar ise şunlardır:

- (i) Eşit miktarda kullanılan reçine için uzun (dar kesitli) kolon, geniş kesitli kolona göre daha keskin doygunluk noktası sağlar.
- (ii) Akım hızı mümkün olduğu kadar yavaş olmalıdır.
- (iii) Reçinenin tanecik boyutları, akım hızına uygun olarak küçük seçilmelidir.
- (iv) Genel olarak katyon değiştiricilerde düşük pH larda dik bir

doygunluk eğrisi elde edilir, fakat böyle bir durumda, toplam kapasite düşük olduğundan doygunluk kapasitesi de düşüktür. Bu etki daha çok reçinenin az ilgi duyduğu iyonlarda gözlenir.

(v) Yüksek sıcaklıklar doygunluk keskinliğini artırır fakat, çalışmalarda reçinenin dayanabileceği maksimum sıcaklığı aşmamak gerekir.

(vi) Reçinenin daha çok ilgi duyduğu iyonlar, daha keskin doygunluk verir.

(vii) Genellikle zayıf çapraz bağlı reçineler, kuvvetli olanlar kadar keskin doygunluk eğrisi vermezler.

### 3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmalarda, şlempeden potasyum karbonat üretilmesi için ekonomik ve teknik yönden en uygun yöntemin belirlenmesi amaç edinildi. Bugüne değin verilen üretim yöntemlerinde, daha çok enerji olmak üzere, kuruluş ve işletme giderleri oldukça yüksektir. Birinci bölümdeki deneylerde, Potasyum'un çift tuz halinde çöktürülerek ayrılması ve  $K_2CO_3$  üretilmesi düşünüldü. İkinci bölümde ise, çöktürme ve iyon değiştirme ile aynı amaca ulaşılmaya çalışıldı. Aşağıda bu yöntemlerin kısaca kuramı ile deneyleri verilmiştir.

#### 3.1.Potasyum'un Engel Tuzu Halinde Çöktürülerek Geri Kazanımı :

Çeşitli ülkelerde ve Türkiye'de daha önce incelenmiş olan yöntemin esası kısaca verilmiştir (5).

(i)  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  tuzunun çöktürülmesi: % 10 luk  $MgCl_2$  çözeltisine eşdeğer miktarda  $NaCO_3$  eklenerek iki saat kadar karıştırılırsa, iğne şeklinde beyaz  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  kristalleri elde edilir.  $MgCl_2$  çözeltisinin derişimi kristal büyüklüğünü etkilemektedir.

(ii)  $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4H_2O$  çift tuzunun (Engel Tuzu) çöktürülmesi: Eşdeğer miktarda  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  ,  $NaHCO_3$  ve  $KCl$  ün karıştırılmasıyla elde edilir. Deneylerde,  $KCl$  ün yerini, şlempede bulunan Potasyum tuzlarının alacağı düşünülmüştür. 7.5 g  $KCl$  den % 30 luk hazırlanan 25 ml çözeltiye, 8.5 g katı  $NaHCO_3$  eklenerek süspansiyon haline getirilir. Daha önce hazırlanmış olan  $MgCl_3 \cdot 3H_2O$  dan 14 g alınıp bu çözeltiye konulur ve 6 saat karıştırılırsa Engel Tuzu elde edilir. Engel Tuzu oluşumu, düşük sıcaklıkta daha yüksek oranda gerçekleşir. Örneğin,  $10^\circ C$  de % 90.2 .

(iii) Engel Tuzunun parçalanması : Engel Tuzu su ile karıştırılırsa parçalanarak, Potasyum bikarbonat halinde çözeltiye geçer.  $40^\circ C$  nin üzerindeki sıcaklıklarda parçalanma sonucu bazik  $MgCO_3$  oluşmaktadır. Çeşitli sıcaklıklarda Potasyum'un çözeltiye geçme oranları Tablo 3.1.de verilmiştir.

$100^\circ C$  de yapılan parçalanma sonunda derişik  $KHCO_3$  çözeltisi elde edilmektedir, fakat bu durumda  $MgCO_3$ , Engel Tuzunun çöktürülmesinde tekrar kullanılamamaktadır. Parçalanmanın, bazik  $MgCO_3$  ın çökmediği en

yüksek sıcaklık olan 40°C de yapılması gerekmektedir.

Tablo 3.1.  $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4H_2O$  Tuzunun Parçalanmasına Sıcaklığın Etkisi.

Deney (No)	Sıcaklık (°C)	Eklene Su (ml)	Çökelek (g)	Çözelti (ml)	Çözelti Bileşimi (% bileşim)
1	30	110	14.4 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	120	7.60 $KHCO_3$ 0.19 $MgCO_3$
2	40	90	14.3 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	102	8.90 $KHCO_3$ 0.10 $MgCO_3$
3	100	40	10.8 bazik $MgCO_3$	45	21.80 $KHCO_3$ 0.92 $MgCO_3$

(iv)  $KHCO_3$  dan  $K_2CO_3$  elde edilmesi: Parçalanma sonunda çözeltiye geçen  $KHCO_3$  kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra, 200°C de 2 saat kadar bekletilirse  $K_2CO_3$  elde edilir.

3.1.1 Çift Tuz Çöktürme Yöntemi ile Şlempeden  $K_2CO_3$  üretilmesi :

(i) Değişik Baumé derecelerinde nümune hazırlanması: Fabrikadan 105°C de çıkan şlempe, oda sıcaklığına soğuduğu zaman yaklaşık 3.3°Bé olmaktadır. Eşit miktarlarda (1'er litre) alınan şlempe nünuneleri farklı oranlarda buharlaştırılarak değişik Baumélerde nünuneler hazırlandı. Hazırlanan nünunelerin Bauméleri Tablo 3.2 de verilmiştir.

(ii) Şlempe nünunelerinde çift tuz çöktürülmesi :Değişik Baumé derecelerinde hazırlanmış olan şlempe nünunelerinde, eşit miktarlarda tepken kullanılarak çift tuz çöktürüldü.Önce nünuneler, içinde bulunan Kalsiyum'a eşdeğer miktarda (4.8.g)  $Na_2CO_3$  ile karıştırıldı.Önceden hazırlanmış ve açık havada kurutulmuş olan  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  dan şlempedeki Potasyum'a eşdeğer miktarda (32.84 g) alınarak, yine eşdeğer miktarda  $NaHCO_3$

Tablo 3.2. Buharlaştırma oranı ile Baumé değişiminin incelenmesi.

Nümuneye	Buharlaşan su yüzdesi (%)	Elde edilen nümunenin Baumési (Bé)
1	0	3.3
2	10	4.4
3	20	5.6
4	30	6.9
5	40	8.2
6	50	9.7
7	60	11.5
8	70	13.8
9	80	16.0
10	90	34.0
11	92	38.0

ile birlikte şlampe nümuneleriyle, oda sıcaklığında 6-7 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzüldü. Her bir çökelek 50 ml saf su ile yıkandı. Süzüntülerdeki Potasyum miktarları tayin edildi. Çökelekte kalan Potasyum oranı hesaplandı.

$$\% \text{ çöken } K^+ = \frac{\text{Nümunedeki } K^+ - \text{Süzüntüdeki } K^+}{\text{Nümunedeki } K^+}$$

Bulunan sonuçlar Tablo 3.3 de verilmiştir.

Tablo 3.3. Çift tuz halinde çöken Potasyum oranının, Bé derecesi ile değişimi.

Bé derecesi	Çöken $K^+$ (%)
0 - 16	7 - 11
20	13
24	25
30	37
35	46
36	53
38	60
40	

Tablo 3.3.den de görüleceği gibi, düşük Baumé deki nümunelerde Potasyum çok az çökmektedir. 38 <sup>0</sup>Bé den daha yukarıda hazırlanan nümune-

ler ise çok koyu olmakta, eklenen katı tepkenlerle birlikte, karıştırma işlemi çok zorlaşmaktadır. Düşük Bé deki nünunelerde ise çökme oldukça azdır. Bundan sonraki deneylerde 35-38 ° Bé nünuneler kullanıldı.

Yüksek Bé li nünunelerle yapılan çift tuz çöktürülmesinde, şlempede bulunan organik boyar maddeler nedeniyle kahve renkli, kaba çökelekler elde edildi.  $MgCO_3 \cdot KHC O_3 \cdot 4H_2O$  çift tuzunun yanı sıra çökelekte  $CaCO_3$  da bulunmaktadır.  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  ın tekrar kullanılmak üzere geri kazanılabilmesi için çökeleğin parçalanma işlemi 40°C yakınlarında yapıldı. Bu sıcaklıklarda ise Potasyum'un çok az bir kısmı çözeltilmeye geçmekte, geri kalanı üzerinde adsorplanmış olarak kalmaktadır. 40°C den yukarı sıcaklıklarda çalışılması halinde bazik magnezyum karbonat elde edileceğinden, bunun geri kazanılarak tekrar kullanılması ve yöntemin ekonomik hale getirilmesi olanaksız olmaktadır.

Son olarak 1 er litrelik üç ayrı şlempede nünunesi 34, 36 ve 38 ° Bé ye koyulaştırıldı. Eşdeğer miktarlarda tepkenlerle çöktürme yapıldı. Ayrılan çökelek 40-45 ° C de parçalandı. Süzüntüde yapılan Potasyum tayinlerinde ; 34, 36, 38 ° Bé lik nünuneler için sırayla % 13, % 26 ve % 33 Potasyum'un süzüntüye alınabileceği saptandı.(Bu oranlar şlempedeki miktar üzerinden hesaplanmıştır.)

Çift tuz çöktürme işlemi, fazla tepken kullanılarak ta denendi. Çökme oranında bir değişiklik olmadı. Şlempeden çöktürülen çift tuz miktarının, potasyum klorür çözeltilisinden çöktürülen miktara göre çok az olması, elde edilen çökeleğin tekrar kullanılamaması, buharlaştırma işlemleri için fazla enerjiye gereksinim duyulması nedenleriyle bu yöntemin ekonomik olmayacağı görüldü.

### 3.2. Potasyum'un İyon Değişirici Kullanılarak Geri Kazanılması

Bu yöntem, Amerika'da Büyük Tuz Gölü salamurası ve artığından Potasyum'un geri kazanılmasında uygulanmıştır. İşlem, kimyasal çöktürme ve iyon değiştirme birlikt e kullanılmasıdır. Şu basamaklardan oluşmaktadır (19).

i) Potasyum'un perklorat halinde çöktürülmesi için, soğutulmuş

salamuraya  $\text{NaClO}_4$  (sodyum perklorat) eklenmesi,

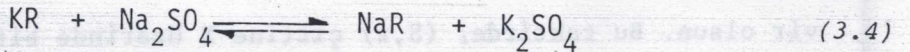
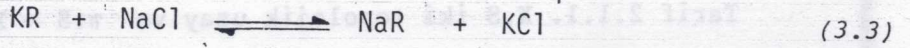
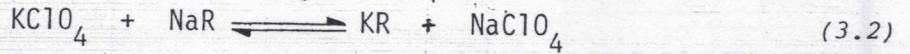
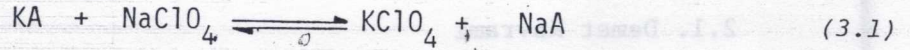
ii)  $\text{KClO}_4$  (potasyum perklorat) ın çözeltiliden ayrılarak sıcak suda çözülmesi,

iii)  $\text{KClO}_4$  çözeltisinin katyon değiştirici reçineden geçirilerek,  $\text{Na}^+$  formunun  $\text{K}^+$  formuna çevrilmesi, aynı zamanda  $\text{NaClO}_4$  ın geri kazanılması,

iv)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılarak, reçineden Potasyum'un ayrılması,

v) Potasyum çözeltisinin buharlaştırılarak katı tuzun elde edilmesi.

Iyon değiştirmede oluşan tepkimeler :



(A : Anyon, R : Reçine)

Perkloratın çöktürücü olarak seçilmesi dört nedene dayanmaktadır;

i) Potasyum için yüksek seçicilik,

ii) Geri kazanım kolaylığı,

iii) Düşük fiyat,

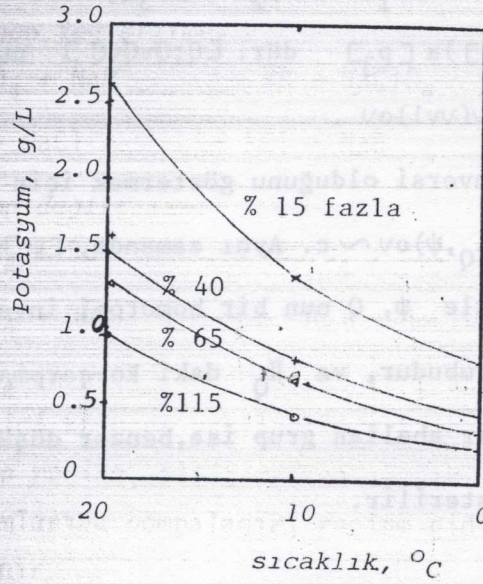
iv) Potasyum tuzunun çözünmezliği.

Seçimliliğe yön vermek için, Potasyumlu çözeltiye Sezyum ve Rubidyum eklenirse, Potasyumun bağıl çözünmezliği artar, daha saf çökelek elde edilir.

$\text{KClO}_4$  çözeltisi hazırlanması kolay olduğundan, perkloratın geri kazanılması ve tekrar kullanılması uygundur.  $\text{KClO}_4$  ın sudaki çözünürlüğü sıcaklığa sıkı sıkıya bağlıdır.  $0^\circ\text{C}$  ve  $100^\circ\text{C}$  deki çözünürlüğü, 8 g/L ve 200 g/L dir. Elektrik enerjisinin ucuz olduğu yerlerde,  $\text{NaClO}_4$  maliyeti oldukça düşüktür.

$\text{KClO}_4$  soğuk salamurada kısmen çözüldüğü için bir miktar  $\text{K}^+$  ve

$ClO_4^-$  iyonları kaybı vardır. Halbuki Büyük Tuz Gölü salamurasındaki çözünürlüğü, sudaki çözünürlüğünden daha azdır. Böylece en fazla Potasyum elde etmek için, çözünürlük üzerine ortak iyon etkisi gözönüne alınarak, bu kayıplar azaltılabilir. Bu etki Şekil 3.1.de gösterilmiştir.(19)



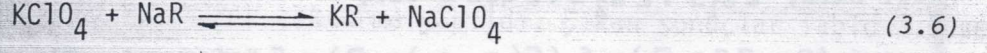
Şekil 3.1. Aşırı  $NaClO_4$  ın, Potasyum'un Değişik Sıcaklıklarda Çözünürlüğüne Etkisi.

Beklendiği gibi,  $NaClO_4$  ın fazlasının eklenmesi, Potasyum'un çözünürlüğünü azaltır, fakat ekonomik olarak elde edilemedikçe fazlasının kullanılması pratik değildir.

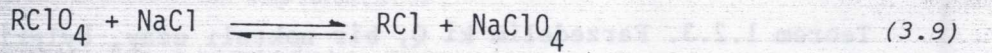
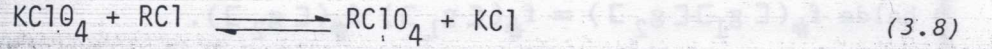
Fazla perkloratın geri kazanılması için birçok yöntem denenmiş, alkil amonyum bileşikleri ile özütleme çalışması ümit verici olmuştur. Kullanılan salamura, çöktürme ve  $KClO_4$  ın geri kazanılmasından sonra özütleme çözeltisi olan Kerosen içine gönderilerek, fazla  $KClO_4$  çözücü içine alınır. Besleme çözücüsü sonra soğuk göl suyu ile veya koyu KCl salamurası ile birleştirilir. Perklorat çözücüden ayrılarak,  $KClO_4$  halinde çöker. Ayrılma oranı % 50 den azdır. Bu teknikte, çözücü tamamen kullanılmadığı halde etkin ve ucuzdur. Lâboratuvar verilerine göre, salamurada kalan perklorat miktarı 0.2 g/L yakınındadır.

İyon değiştirmede ilke, ilk basamakta iyon değişimi ile  $KClO_4$  cözeltisinin  $NaClO_4$  cözeltisi haline dönüştürülmesidir. Aşağıdaki tepkimelerde de görüldüğü gibi dönüşüm, diğer bir anyon veya katyon değiştirme tekniği ile yapılabilir. Ekonomi ve tepkime kinetiği yönünden katyon değiştirme tercih edilir.

*Katyon değiştirme:*



*Anyon değiştirme:*



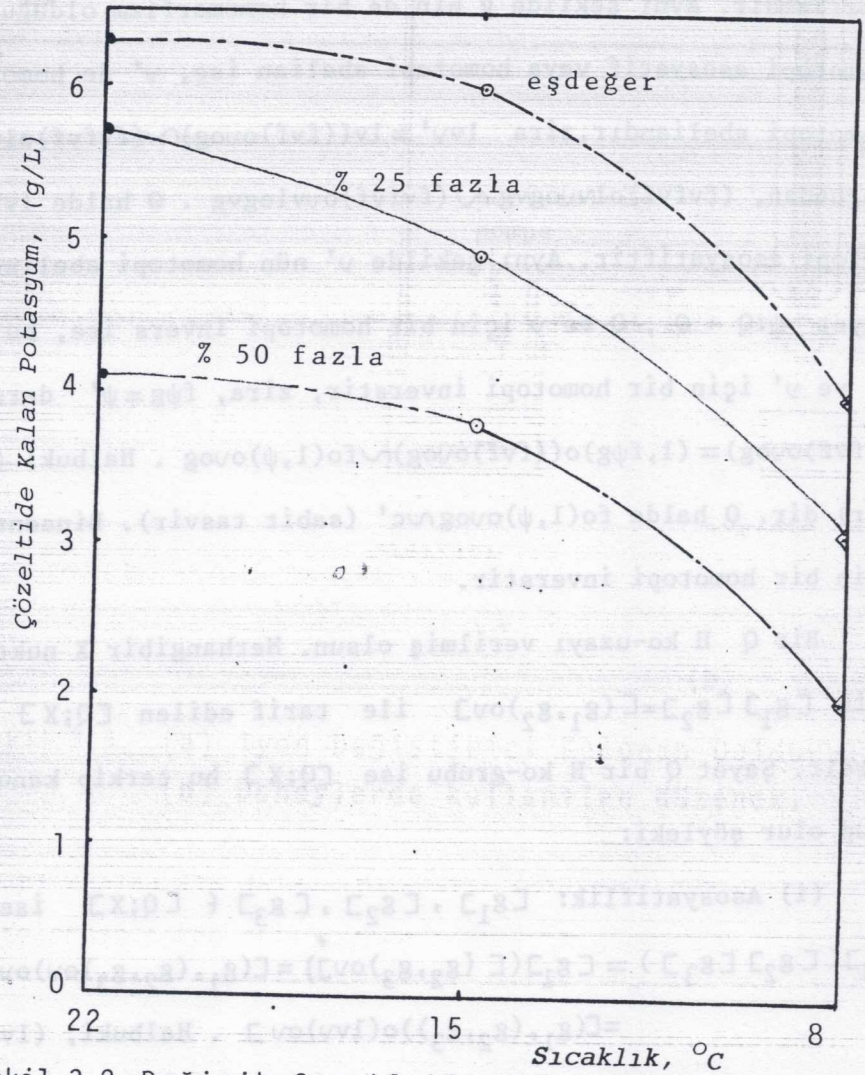
$KClO_4$  ın  $NaClO_4$  a dönüşümü ters akım ilkesi ile çalışan bir iyon değiştirici kolonda yapılabilir. Kolonun üst tarafından sürekli olarak beslenen reçine, alt taraftan alınır. Aynı zamanda, cözelti kolonun orta kısımlarına pompalanır, reçine gidiş yönüne göre ters olarak yukarıdan alınır.

70°C de 1 mol Potasyum cözeltisi beslendiği zaman, 1.2 gal/ft<sup>2</sup> reçine akım hızında Sodyum'un % 98 i yer değiştirir (reçineden ayrılır). Aynı zamanda kolonun üst tarafından ayrılan akımdaki Potasyum 0.1 g/L den azdır. Potasyumun ayrılarak yerini Sodyumun alması daha zordur. Tablo 3.4 de sürekli NaCl cözeltisi ile yapılmış olan çalışmaların sonucu görülmektedir.

Tablo 3.4. Potasyum Formundaki Reçinenin NaCl ile Değiştirilmesi (rejenerasyonu).

NaCl mol/L	Reçine Akım Hızı (gal/dak ft <sup>2</sup> )	Cözelti Akım Hızı (gal/dak ft <sup>2</sup> )	Eluat Deşişimi		Etkinlik (%)
			KCl g/L	NaCl g/L	
2.18	0.61	0.63	142	12.5	90
2.48	0.34	0.23	157	12.7	79
3.70	0.26	0.19	240	18.7	86

3.2.1. Çöktürme ve İyon Değiştirme Yöntemi ile Şlempedeki Potasyumun Geri Kazanılması :



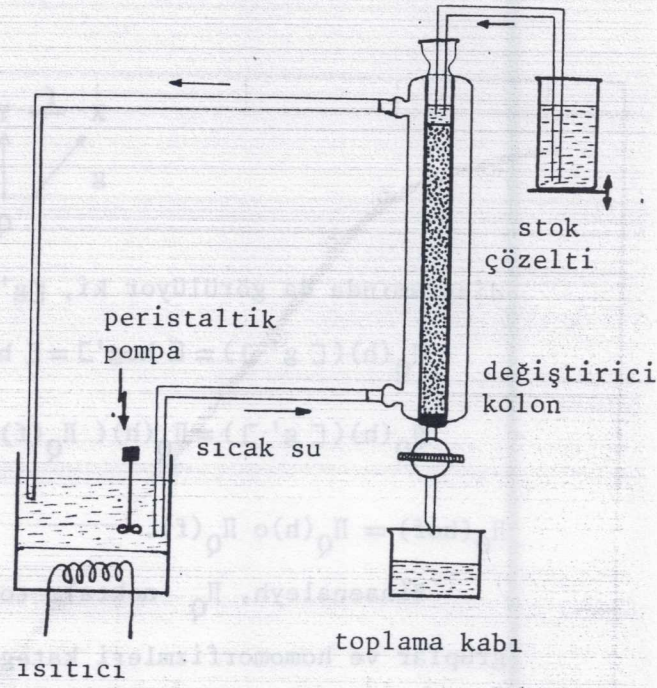
Şekil 3.2. Değişik Sıcaklıklarda, Aşırı  $\text{NaClO}_4$  ın Potasyum'un çözünürlüğüne etkisi.

(iii) Reçinenin Kolona Yerleştirilmesi : Na formundaki Dowex-50-X8 reçinesinden 20 gramlık bir miktar, 250 ml lik beherde saf su ile karıştırıldı. Şekil 3.3.de görüldüğü gibi reçine, dip tarafı cam pamuğu ile kapatılmış olan büretin üst kısmından baget yardımıyla boşaltıldı. Büret içinde hava kabarcığı kalmamasına dikkat edildi. Büret içinde reçinenin kapladığı hacmin 21 ml olduğu görüldü.

(iv) Doğunluk (Break-through) kapasitesinin bulunması: Sod-



(a)



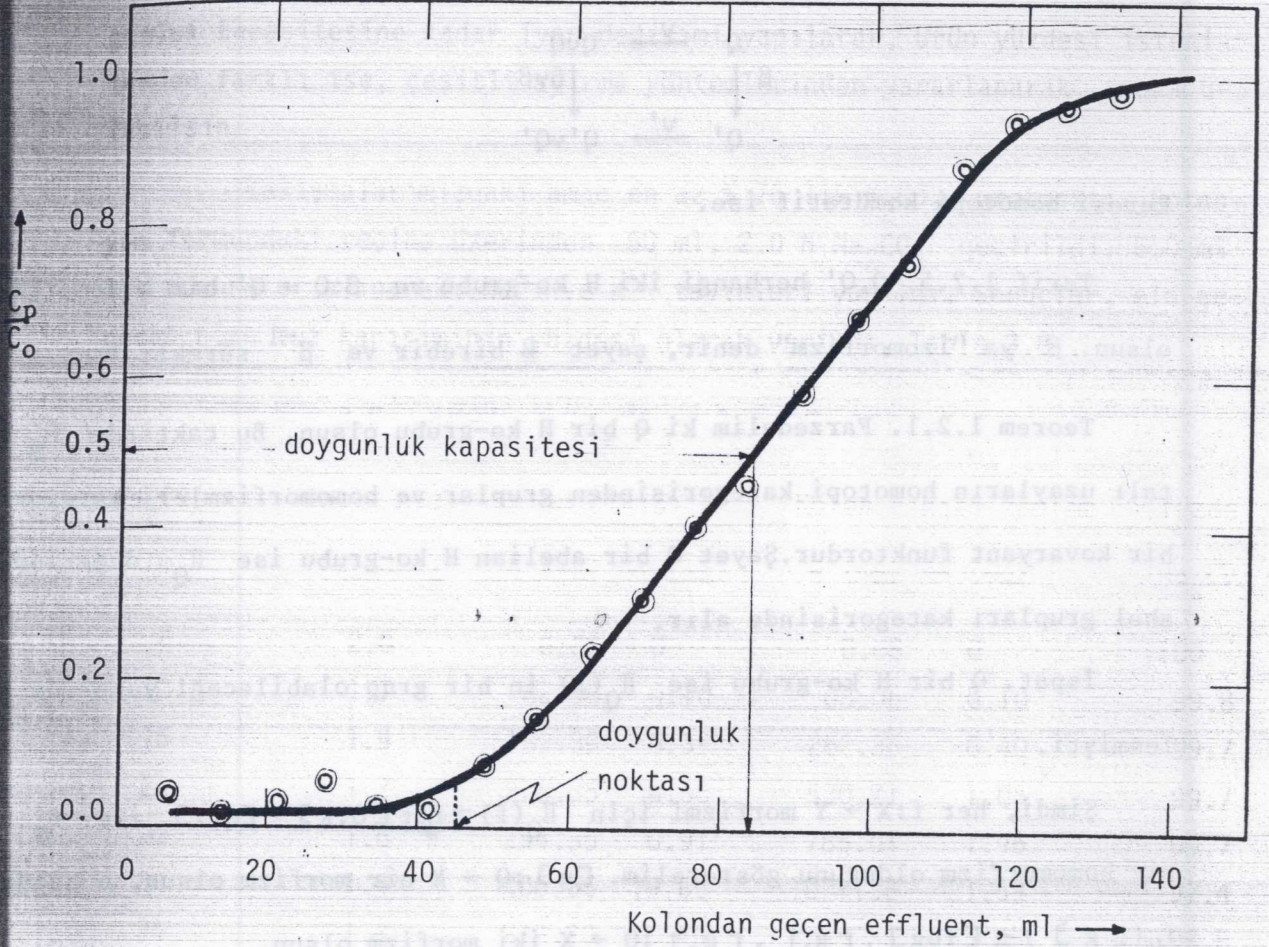
(b)

Şekil 3.3. (a) İyon Değiştirici Kolonun Doldurulması, (b) Deneylerde kullanılan düzenek.

yum formundaki reçine ile doldurulmuş olan kolondan, 2.0 N ,150 ml KCl geçirildi. Kolondan çıkan effluentten eşit miktarlarda numuneler alındı. Numunelerdeki Potasyum derişimleri tayin edildi. Bulunan sonuçlar ve doygunluk eğrisi, Tablo 3.7. ve Şekil 3.4. de verilmiştir. Başlangıç Potasyum derişimi  $C_{oK^+} = 2.0 N$  , herbir numune 7.0 ml.

Tablo 3.7. Doygunluk Kapasitesinin Bulunması İçin Deney Verileri.

Nümune	$C_p K^+$	$C_p / C_o$	Nümune	$C_p K^+$	$C_p / C_o$
1, (7.ml)	0.040	0.020	11, (77.ml)	0.800	0.400
2, (14.ml)	0.021	0.011	12, (84.ml)	0.914	0.457
3, (21.ml)	0.063	0.032	13, (91.ml)	1.162	0.581
4, (28.ml)	0.110	0.055	14, (98.ml)	1.365	0.683
5, (35.ml)	0.046	0.023	15, (105.ml)	1.493	0.747
6, (42.ml)	0.039	0.020	16, (112.ml)	1.760	0.880
7, (49.ml)	0.165	0.083	17, (119.ml)	1.887	0.944
8, (56.ml)	0.279	0.140	18, (126.ml)	1.910	0.955
9, (63.ml)	0.458	0.229	19, (133.ml)	1.965	0.983
10, (70.ml)	0.601	0.301	20, (140.ml)	1.846	0.923



Şekil 3.4.  $\text{NaR} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KR} + \text{NaCl}$  Tepkimesi İçin Doymunluk Eğrisi.

Grafikten de görüleceği gibi (Şekil 3.4.)  $C_p/C_0$  oranının 0.5 olduğu noktada, 85 ml, 2.0 N KCl ile doymunluğa ulaşılmış olmaktadır. Bu da,  $2.0 \times 0.085 \times 39 = 6.63$  g K (Potasyum) doymunluk kapasitesine eşdeğerdir.

İyon değiştirme işlemlerinde dikkat edilmesi gereken bir nokta, kolondan geçen bir çözeltide, doymunluk noktasından sonra ikinci iyonun derişiminin yükselmesidir. Örneğın, Na formundaki reçineden  $\text{K}^+$  geçirildiğinde ilk toplanan eluatlarda önce Na derişimi yüksek olmakta, doymunluk noktasından sonra çözeltiye geçen K miktarı artmaktadır. Çalışmadan beklenen amaca göre, ya öyle bir noktada durulmalıdır ki, ele geçen ürünün yüzdesi (örneğin % 70 lik  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) istenilen şekilde olsun. Ya da doymun-

gunluk kapasitesine kadar iyon değişimi yapılarak, ürün yüzdesi istenilenden farklı ise, çeşitli ayırma yöntemlerinden yararlanarak, amaca ulaşılsın.

Çalışmalarımızdaki amaç en az % 70 lik  $K_2CO_3$  üretmektir. Potasyum formundaki reçine üzerinden 60 ml, 2.0 N  $Na_2CO_3$  geçirildi. 5.0 ml lik nümuneler alınarak,  $Na^+$  ve  $K^+$  tayinleri yapıldı. Sonuçlar, ele geçecek olan tuz karışımının yüzdesi olarak verildi, Tablo 3.8 .

Tablo 3.8. (KR) +  $Na_2CO_3$  İyon Değişimi.

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çöz. (ml)	Geçiş hızı (ml/dak)	Kolon çıkışı		Kolon çıkışı toplam		Yüzde Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		K (mg)	Na (mg)	K (mg)	Na (mg)	
5	2.0	0.08	0	0.08	0	100
10	1.7	62.98	0.10	63.06	0.10	99.8
15	1.9	189.30	0.39	252.36	0.40	99.7
20	1.7	278.35	0.56	530.71	1.05	99.7
25	1.6	254.30	0.91	785.01	1.96	99.7
30	1.4	286.35	19.63	1071.36	21.59	97.4
35	1.4	218.20	43.46	1289.56	65.05	93.8
40	1.3	173.25	75.57	1462.81	140.62	88.9
45	1.4	135.15	98.26	1597.96	238.88	83.7
50	1.3	97.05	115.75	1695.01	354.63	78.6
55	1.4	81.05	145.30	1776.06	499.93	73.2
60	1.3	50.95	162.30	1827.01	662.23	67.9

İyon değiştirici kolona gönderilen  $Na_2CO_3$  ın toplamı (herbir geçiş için) :  $2 (N) \times 60 (ml) \times 106/2000 = 6.36 g Na_2CO_3$  dır. Kolondan çıkan,  $0.662 (g Na) \times (106 g Na_2CO_3 / 2 \times 23 g Na) = 1.53 g Na_2CO_3$  , kolon içindeki reçine üzerinde tutulan ise ,

$(6.36 - 1.53) (g Na_2CO_3) \times (2 \times 23 g Na / 106 g Na_2CO_3) = 2.10 g Na$  dur  $Na_2CO_3$  yanında kolondan çıkan  $K_2CO_3$  ,  $1.83 (g K) \times (138 g K_2CO_3 / 2 \times 39 g K)$

= 3.23 g  $K_2CO_3$  dır. Ele geçen çözelti buharlaştırılıp kristallendirildiğinde ,

$$(3.23 \text{ g } K_2CO_3) / (3.23 \text{ g } K_2CO_3 + 1.53 \text{ g } Na_2CO_3) = 0.679 , \% 67.9$$

luk  $K_2CO_3$  elde edilmektedir. Kolondan geçen çözelti miktarını azaltarak bu oranı yükseltmek mümkündür. Fakat reçine doymuluğa erişmediği için etkinliği azalacaktır. Daha iyisi, istenen yüzdede eluatlarla, sonlarda çıkan düşük yüzdeli eluatları ayrı ayrı toplamaktır. Bundan sonraki deneylerde görüleceği gibi  $KClO_4$  kullanıldığı zaman, ele geçen  $NaClO_4$  , düşük yüzdeli  $K_2CO_3$  eluatında Potasyumu çöktürülmesinde kullanılır, böylece kayıplar en aza iner.

(v) Şlempeden çöktürülen  $KClO_4$  dan,  $K_2CO_3$  elde edilmesi :  $KCl$  ile yapılan ön denemelerde sonra, şlempeden çöktürülmüş ve kristallendirilmiş olan  $KClO_4$  kullanıldı. Yapılan işlemler sırasıyla şöyledir,

a) Soğuk şlempeye  $NaClO_4$  karıştırılarak  $KClO_4$  ın çöktürülmesi ve süzülerek ayrılıp  $105^\circ C$  de kristallendirilmesi,

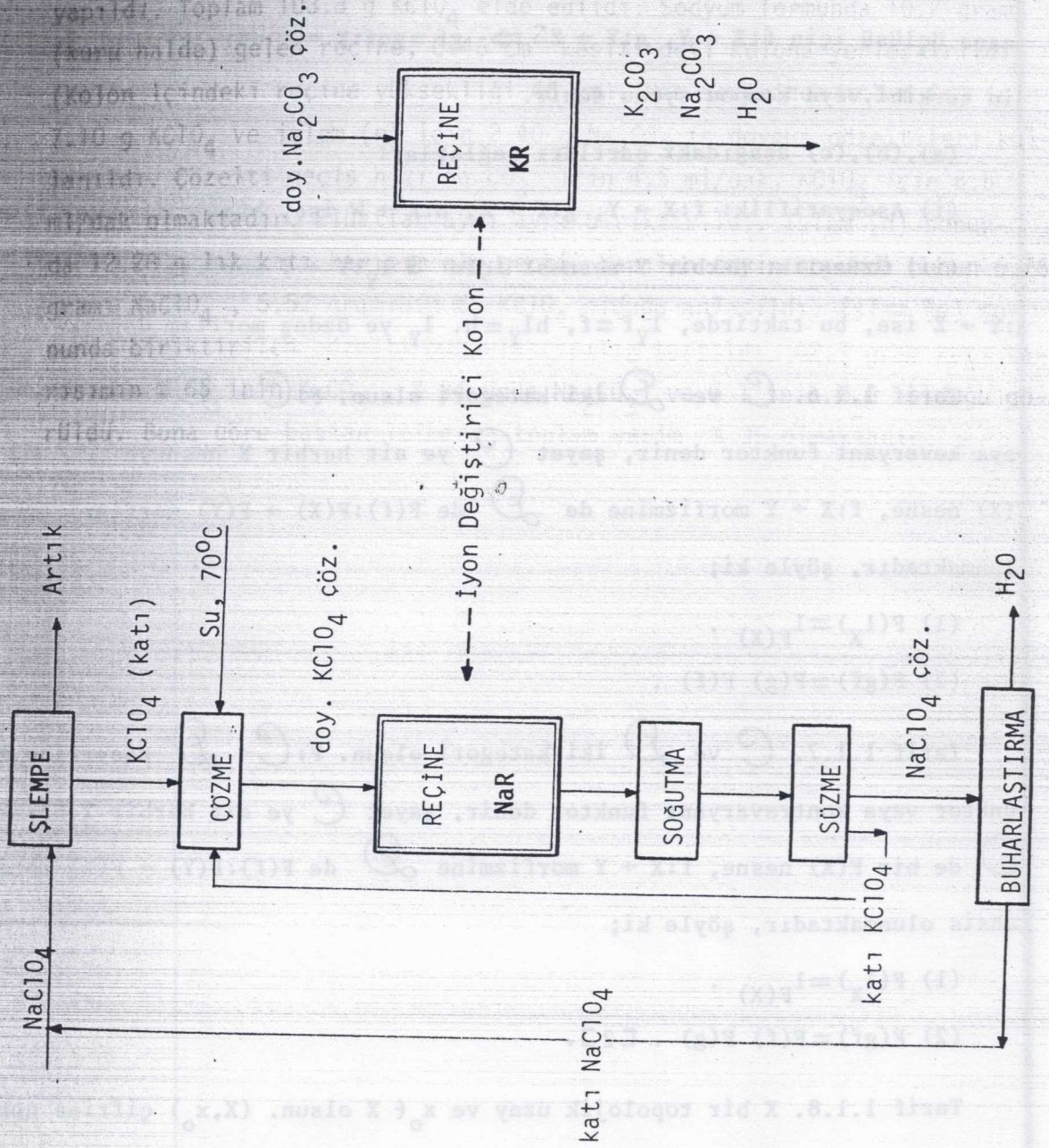
b) Kolon içindeki reçine miktarına bağlı olarak belli bir gram  $KClO_4$  tartımı alınıp, sıcak suda doymun çözeltisinin hazırlanması,

c) Kolonda bulunan Sodyum formundaki ( $NaR$ ) reçine üzerinden,  $KClO_4$  çözeltisinin geçirilmesi. (Aynı zamanda kolon, kristallenmeyi önlemek için bir ceket yardımıyla ısıtılmaktadır.)

d) Kolondan çıkan çözeltinin (eluatın) bileşiminde  $NaClO_4$  ve az miktarda  $KClO_4$  bulunmaktadır. Çözelti soğutulduğu zaman  $KClO_4$  ın bir kısmı çöker ve süzülerek ayrılır. Geride kalan çözelti buharlaştırılır, elde edilen katı  $NaClO_4$  şlempeden Potasyumu çöktürmek için kullanılır.

e) Potasyum formuna ( $KR$ ) dönüşmüş olan reçineden bu kez doymun  $Na_2CO_3$  çözeltisi geçirilir. Reçine Sodyum formuna dönüşürken, kolondan çıkan çözeltiden de  $K_2CO_3$  elde edilmektedir. Bu işlemler Şekil 3.5. de sematik olarak verilmiştir.

Yukarıda belirtilen işlem sırasına göre yapılan deneylerde, toplam 6.0 litre şlempeden Potasyumu çöktürmek için 28.7 g saf  $NaClO_4$  ile



işlem (d) den elde edilen  $\text{NaClO}_4$  lar kullanıldı. Çöktürme  $8-10^\circ\text{C}$  de yapıldı. Toplam  $103.8\text{ g}$   $\text{KClO}_4$  elde edildi. Sodyum formunda  $10.2\text{ gram}$  (kuru halde) gelen reçine,  $0.46\text{ cm}^2$  kesitindeki kolona yerleştirildi (Kolon içindeki reçine yüksekliği  $46\text{ cm}$ ). Her seferinde işlem (c) için  $7.10\text{ g}$   $\text{KClO}_4$  ve işlem (e) için  $2.40\text{ g}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ın doygun çözeltileri kullanıldı. Çözelti geçiş hızı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  için  $4.5\text{ ml/dak}$ ,  $\text{KClO}_4$  için  $6.5\text{ ml/dak}$  olmaktadır. Eluatlar ayrı ayrı biriktirildi. İşlem (d) sonunda  $12.28\text{ g}$  lık katı karışım ele geçti. Yapılan tayin sonunda bunun  $6.76\text{ gram}$   $\text{NaClO}_4$  ,  $5.52\text{ gram}$ ının da  $\text{KClO}_4$  olduğu anlaşıldı. İşlem (e) sonunda biriktirilen çözelti buharlaştırılıp tartıldı.  $42.7\text{ gram}$  katı karışımın  $\% 65$  inin  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ,  $\% 34$  ünün  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\% 1$  inin  $\text{H}_2\text{O}$  olduğu görüldü. Buna göre baştan itibaren toplam verim  $\% 35$  olmaktadır.

#### 4. SONUÇLAR

##### 4.1. Sonuçların Değerlendirilmesi:

Bugüne kadar şlempeden yararlanabilmek için ülkemize göre uygun bir işlem geliştirilememiştir. Fabrikadan çıkan şlepme, % 90 su içermektedir. Doğrudan tarlaya verilerek gübre olarak yararlanılması, taşıma yönünden çok pahalı görülmektedir. Buharlaştırılarak su oranının düşürülmesi, yine enerji gideri yüksek olduğu için yapılmamaktadır. Açık havada güneş enerjisi yardımıyla kurutulmak istenmiş ancak, aerobik ve anaerobik bozunma sonucu çevreye çok kötü koku yayıldığı için bundan da vazgeçilmiştir.

Konumuz olan potasyum karbonat üretimi için düşünülen iki yöntemden ilki olan çift tuz halinde çöktürme, uygulanabilir görülmedi. Bunun nedenleri;

- (i) Potasyum içeren çift tuzun, seyreltik çözeltilerde düşük oranda çökmesi,
- (ii) Yüksek oranda çökmeyi sağlamak için çözeltinin buharlaştırılması ki, bu da enerji ister,
- (iii) Yüksek Baumé'li çözeltilerle yapılan çöktürmede, çökeleğin organik maddelerle birlikte çökmesi nedeniyle çamurumsu bir yapıya sahip olması ve süzme işleminin zorlaşması,
- (iv) Çöktürmede kullanılan kimyasal maddelerin tekrar kullanılamaması.

Çöktürme ve iyon-değiştirmenin birlikte uygulandığı ikinci yöntemde toplam verim (% 35) düşük sayılabilirse de enerji gereksiniminin çok az olması, çöktürmede kullanılan  $\text{NaClO}_4$ 'ün tekrar kullanılabilir olması nedeniyle uygulanabilirliği fazladır. Ayrıca bu yöntemle çok saf potasyum tuzlarının elde edilmesi olasıdır.

Sonuç olarak, çöktürme ve iyon-değiştirme yönteminin geniş çapta ele alınarak, şlempeden potasyum tuzlarının elde edilmesinde yararlanılmasını önerebiliriz.

## ÖZET

### SUMMARY

Katı potas yatağı henüz bulunamamış olan ülkemizde, kaynak olarak deniz suyu salamurası ve fabrika artık maddeleri öngörülmektedir. Halen çalışmakta olan İspirto Fabrikalarımızda günde 1 250 000 litre şlempe artık madde olarak çevreyi kirletmektedir. Bunun arıtılması yanında içerdiği kimyasal maddelerin geri kazanımı da önem taşımaktadır. Şlempe ile birlikte atılan potas ( $K_2O$ ) yılda yaklaşık 3.700 tondur. Yeni kurulacak ispirto fabrikaları ile bu miktar daha da artacağı için tamamı olmasa bile bir kısmının geri kazanılmasında ekonomik yönden büyük yararlar vardır.

Yapılan çalışmada, iyon değiştirme yöntemi ile istenilen saflıkta potas üretilebileceği görüldü. Bu yolla % 70 saflıkta  $K_2CO_3$  üretimi için, yılda 1.300 ton kadar potas şlempeden sağlanabilir.

## SUMMARY

In our country where there is no solid potash mineral beds, seawater and residues of factories are proposed as raw materials for production of potash. Molasses distillers' stillage produced in the order of 1 250 000 liters a day as a by-product of Turkey's Alcohol Factories in operation has been polluting the environment for some time. The elimination of its polluting nature in addition to recovery of some chemicals in it are, therefore, increasingly assuming importance. Potash ( $K_2O$ ) discarded with molasses distillers' stillage amounts to approximately 3 700 tons a year. Since this amount will grow with the new alcohol factories to be set-up, recovering chemicals partly, if not completely, will be of paramount importance from the economical point of view.

In this study, it was seen that by utilising ion-exchange method, potash may be produced in desired purity. In order to produce  $K_2CO_3$  with 70 % purity by this method, 1 300 tons of potash can be obtained from molasses distillers' stillage.

#### 4.4. KAYNAKLAR

1. IV. Beş Yıllık Kalkınma Plânı, 1979-1983, s.243
2. T.Z.D.K. Yayınları, "Kimyevi Gübreler ve Kullanılmaları"
3. D.I.E. Yıllık Dış Ticaret İstatistikleri, No: Tİ/YAY/kş1-a-1027
4. Özbay, Y., "Çamaltı Tuzlası Salamurasından KCl, Br<sub>2</sub> ve Mg(OH)<sub>2</sub> Üretimi" TUBITAK, MAG-404 Nolu Proje, (1976)
5. Özbay, Y., "Türkiye Tuz Yataklarının İncelenmesi ve Bu Yataklarda Bulunan Çeşitli Tuzlardan Faydalanma Yolları", (1972)
6. Gündüz, T., Özbay, Y., "Boluk Gölü Salamurasından Potasyum Tuzlarının Elde Edilmesi", TUBITAK TBAG-201 Nolu Proje, (1976)
7. Renda, N., "Organik Kimya Teknolojisi", AOFF, (1977)
8. Taygun, N., Özdemir, R., "İspirto Fabrikalarında Şlempenin Geri Alınması", Şeker, No: 106, s.2, (1978)
9. Taygun, N., "Alkol Fabrikalarının Atık Maddesi Şlempenin Değerlendirilmesi", Şeker, No : 109, (1978)
10. Akıltepe, H., "Erzurum Alkol Fabrikası", Şeker, No : 113, s.1, (1979)
11. Taygun, N., "Alkol Fabrikalarının Atık Maddesi Şlempenin Değerlendirilmesi", Şeker, No : 109, s.13, (1978)
12. Zitkowski, H.E., "The Recovery of Potash From Beet-Sugar House Waste Liquors", The J.of Ind.and Eng. Chem. p.692, No 7, (1917)
13. "Potassium Fertilizers from Molasses Waste Liquors", Phosphorus & Potassium, No 78, July/August, (1975)
14. Noyes, R., "Distillery Wastes", Potash and Potash Fertilizers, p 76, (1976)
15. Walther, E., "Residual Molasses from the Alcohol Industry", Int. Sugar Journal, p 203, (1956)
16. Gustave, T.R., "Production of Carbon and Potash from Molasses Distillers' Stillage", Am.Inst.of Chem.Eng. p 233, (1944)
17. Wilson, C.L., Wilson, D.W., "The Mechanism of Ion Exchange", Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier Pub.Comp. p 216,(1968)
18. Dorfner, K., "Ion Exchangers: Properties and Applications", Ann Arbor Science Publishers,Inc., p 230, (1971)
19. George, D.R., "Potassium Recovery by Chemical Precipitation and Ion Exchange", Chem.Eng.Prog., p 96, vol 64, No 5, (1968)

Ek - 1 Şekillerin Listesi

Konu	Sahife
2.1 Şeker Fabrikasyonu	6
2.3 Anaerobik Arıtım	11
2.4 Özütleme Yöntemi ile, Şlempeden Potasyum Tuzlarının Geri Kazanılması	17
2.5 Şlempenin Aktifleştirilmesi ile Karbon Üretimi	19
2.6 Rothmund ve Kornfeld eşitliğinden "K" Değerinin Bulunması	22
2.7 Değişen Bir İyon İçin Doygunluk Eğrisi	27
3.1 Aşırı $\text{NaClO}_4$ ın, Potasyumun Değişik Sıcaklıklarda Çözünürlüğüne Etkisi	34
3.2 Değişik Sıcaklıklarda, Aşırı $\text{NaClO}_4$ ın Potasyumun Çözünürlüğüne Etkisi	37
3.3 İyon Değiştirici Kolonun Doldurulması & Deneylerde Kullanılan Düzenek	38
3.4 $\text{NaR} + \text{KCl}$ Tepkimesi İçin Doygunluk Eğrisi	39
3.5 Şlempeden İyon Değiştirme ile $\text{K}_2\text{CO}_3$ Üretimi	42

## Ek - 2 Tabloların Listesi

Konu	Sahife
1.1 Dış Alımı Yapılan $K_2CO_3$ ın Miktar ve Değerleri	2
1.2 Çeşitli Kaynakların Potasyum İçerikleri	3
2.1 Şlempenin Bileşimi	7
2.2 Kurulu Alkol Fabrikalarının Üretimi	11
2.3 Şlempede En Çok Bulunan İyonlar	13
3.1 $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4H_2O$ Tuzunun Parçalanmasına Sıcaklığın Etkisi	30
3.2 Buharlaştırma Oranı ile Baumé Değişiminin İncelenmesi	31
3.3 Çift Tuz Halinde Çöken Potasyum Oranının Bê Derecesi ile Değişimi	31
3.4 Potasyum Formundaki Reçinenin NaCl ile Değişimi	35
3.5 Şlempedeki Potasyumun Perklorat Halinde Çöktürülmesinde, Sıcaklığın ve Tepken Fazlası Etkisinin İncelenmesi	36
3.6 Dowex 50-X8 Reçinesinin Özellikleri	36
3.7 Doygunluk Kapasitesinin Bulunması İçin Veriler	38
3.8 $(KR) + Na_2CO_3$ İyon Değişimi	40