



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Kalsiyum içerikli katkı maddelerinin sodyum karbonat kristalizasyonu üzerine etkileri

Effects of calcium containing additives on crystallization of sodium carbonate

Yazar(lar) (Author(s)): Derya Yeşim HOPA¹, Zeynep TÜRKMEN BULCA²

ORCID¹: 0000-0002-2145-3098

ORCID²: 0000-0001-7610-1949

To cite to this article: Hopa D. Y., Türkmen Bulca Z., “Kalsiyum içerikli katkı maddelerinin sodyum karbonat kristalizasyonu üzerine etkileri”, *Journal of Polytechnic*, 26(3): 1131-1139, (2023).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz:Hopa D. Y., Türkmen Bulca Z., “Kalsiyum içerikli katkı maddelerinin sodyum karbonat kristalizasyonu üzerine etkileri”, *Politeknik Dergisi*, 26(3): 1131-1139, (2023).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.986338

Kalsiyum İçerikli Katkı Maddelerinin Sodyum Karbonat Kristalizasyonu Üzerine Etkileri

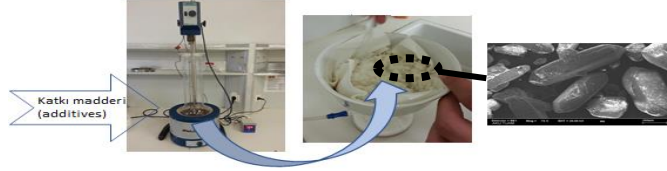
Effects of Calcium Containing Additives on Crystallization of Sodium Carbonate

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Kalsiyum içerikli katkı maddeleri varlığında Trona cevherinden soda külü eldesi/ Sodium carbonate production from Trona ore in the presence of calcium containing additives
- ❖ % saflık (toplam alkalinite), % kristal miktarı ve tane boyut dağılımı, XRD ve SEM analizleri /purity of crystals, efficiency of crystallization, and grain size distribution, XRD and SEM analysis.

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Kristalizasyon çözeltisine kalsiyum bileşiklerinin farklı miktarlarda ilaveleriyle birlikte elde edilen Na_2CO_3 kristallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler incelenmiştir./Effects of three different calcium compounds on physical and chemical properties on Na_2CO_3 crystals were investigated. Different amounts of calcium compounds were added into the crystallization solution.



Şekil. Proses aşamaları /Figure. General outline of the process

Amaç (Aim)

Çözeltiden en verimli şekilde ve yüksek kalitede Na_2CO_3 kristallerinin elde edilmesi ve kalsiyum bileşiklerinin ilaveleriyle birlikte elde edilen kristallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. /The purpose of this study is to investigate the effects of three different calcium compounds on physical and chemical properties of the Na_2CO_3 crystals in order to produce them efficiently with a high quality.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Kristalizasyon çözeltisine CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO bileşiklerinin farklı miktarlarda ilaveleri sonucunda Na_2CO_3 kristallerinin % saflıkları (toplam alkalinite), % kristal miktarı ve tane boyut dağılımları ASTM E 359 2010 metotlarına göre belirlenmiştir, XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir./Different amounts of calcium compounds were added into the crystallization solution. After crystallization; efficiency of crystallization, purity of crystals and grain size distribution of crystals were determined according to the ASTM E 359 2010 test methods. XRD and SEM analyses for selected samples were conducted.

Özgünlük (Originality)

Çalışmada kullanılan kalsiyum içerikli katkı maddeleri, tronadan Na_2CO_3 kristalizasyonunda ilk defa kullanılmış ve etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. /The calcium containing additives used in this study were used for the first time in Na_2CO_3 crystallization from trona ore, and their effects were investigated comparatively.

Bulgular (Findings)

Sonuçlara göre; kristalizasyon, kristal büyümesi ve kristal şekli üzerinde en olumlu etkileri gösteren katkı ilavesi 0,5 g Ca(OH)_2 olmuştur./According to the results, the most positive effect on crystallization, crystal growth and shape of crystals were observed when 0.5 g of Ca(OH)_2 was added into the crystallization solution.

Sonuç (Conclusion)

Ca(OH)_2 ilavesiyle sisteme dağılan OH^- iyonlarının, aktif şekilde yüzeylerle etkileşerek kristalizasyona katkıda bulunduğu tespit edilmiştir./It was observed that the addition of Ca(OH)_2 favoured the crystallization via the distribution of active OH^- ions into the system.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards) Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. /The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Kalsiyum İçerikli Katkı Maddelerinin Sodyum Karbonat Kristalizasyonu Üzerine Etkileri

Araştırma Makalesi / Research Article

Derya Yeşim HOPA*, Zeynep TÜRKMEN BULCA

Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 23.08.2021 ; Kabul/Accepted : 28.02.2022 ; Erken Görünüm/Early View : 06.04.2022)

ÖZ

Trona, doğada bulunan soda minerallerinden en yaygın olanıdır. Çözelti madenciliği yöntemi ile yeraltından çıkarılmaktadır. Bu şekilde çıkarılan trona cevherinden soda külü (Na_2CO_3) üretimi sırasında kristalizasyon evresi önemli bir yere sahiptir. Bu evrede prosese verilen çözeltilerden sodyum karbonat kristalleri üretilmektedir. Burada asıl hedef, elde edilen sodyum karbonatın kalitesinin yüksek olması ve çözeltilerden elde edilen kristallerin veriminin yüksek olmasıdır. Bu çalışmada, kristalizasyon sırasında çözeltilerde kalsiyum bileşiklerinin (CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO) farklı miktarlarda ilaveleriyle birlikte (0,1g; 0,2g; 0,5g ve 1,0g), elde edilen Na_2CO_3 kristallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Eti Soda A.Ş.'de laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen kristalizasyon işlemi, yine Eti Soda A.Ş. işletme koşullarına uygun olacak şekilde tasarlanarak yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sodyum karbonat kristallerinin % saflıkları (toplam alkalinite), % kristal miktarı ve tane boyut dağılımları belirlenmiştir. Bu analizler ve hesaplamalar ETİ SODA A.Ş.'de kullanılan ASTM E 359 2010 metotlarına göre yapılmıştır. Aynı zamanda XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; kristalizasyon, kristal büyümesi ve kristal şekli üzerinde en olumlu etkileri gösteren katkı ilavesi 0,5 g Ca(OH)_2 olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Trona, sodyum karbonat, kristalizasyon.

Effects of Calcium Containing Additives on Crystallization of Sodium Carbonate

ABSTRACT

Trona is one of the prevalent forms of natural sources in which sodium carbonate occurs. Solution mining application is used for trona mining. In this application, crystallization step for sodium carbonate (Na_2CO_3) production has a great importance. Most important goals of crystallization stage is high efficiency and production of crystals which have high quality. In this study, effects of three different calcium compounds (CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO) on physical and chemical properties on sodium carbonate crystals were investigated. Laboratory crystallization procedure was designed to mimic industrial crystallization conditions of Eti Soda company, Turkey. Different amounts of calcium compounds (0.1g; 0.2g; 0.5g, and 1.0g) were added into the crystallization solution. After crystallization; efficiency of crystallization, purity of crystals and grain size distribution of crystals were determined according to the ASTM E 359 2010 test methods. XRD and SEM analyses for selected samples were conducted. According to the results, the most positive effect on crystallization, crystal growth and shape of crystals were observed when 0.5 g of Ca(OH)_2 was added into the crystallization solution.

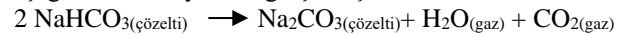
Keywords: Trona, sodium carbonate, crystallization.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

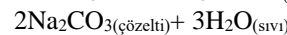
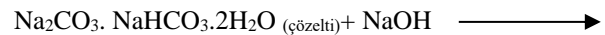
Türkiye önemli sayıda maden çeşitliliğine sahiptir ve maden kaynaklarının bir tanesi de “Trona” cevheridir.

Trona sodyum karbonat, sodyum bikarbonat ve iki molekül su içeren bir mineraldir (Na_2CO_3) (NaHCO_3) $_2$ (H_2O). Trona cevheri, Doğal Soda Külü üretiminde kullanılan temel hammaddedir [1, 2]. Ankara'nın Beypazarı ilçesinde Eti Soda A.Ş. tarafından işletilmekte olan trona rezervinden trona çözeltilerinin elde edilmesi esnasında, madencilik yöntemi olarak “Çözelti Madenciliği” kullanılmaktadır. Çözelti madenciliği yöntemi; toprak yüzeyinde açılan bir sondaj kuyusu ile cevher yatağına ulaşarak, sıcak su ile çözündürme yapılması ve tronanın çözelti halinde yeryüzüne çıkartılması esasına dayanır [1, 3]. Tesiste soda külü üretiminde monohidrat prosesi kullanılır.

Monohidrat prosesi, birçok aşamadan oluşan karmaşık bir süreçtir. Öncelikle arıtma ünitesinde, % 15 toplam alkaliniteye sahip trona çözeltisi içerisindeki askıdaki katı maddelerin tutulması amacıyla kum filtreler gönderilir. Arıtılmış çözelti, ön-ısıtma eşanjörlerinde 80-95°C sıcaklığa getirilmektedir. Yaş kalsinasyon (stripper)-buharlaştırma (evaporasyon) ünitesinde çözelti, içeriğindeki sodyum bikarbonatın (NaHCO_3) sodyum karbonata (Na_2CO_3) dönüştürülmesi için aşağıdaki reaksiyon ile gerçekleşir.



Buharlaştırıcılarda aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği şekilde çözeltilere sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilip buharlaşma işlemi yapılarak çözelti konsantrasyonu artırılır.

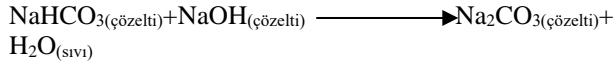


Yaş kalsinasyon-buharlaştırma sisteminde çözeltilerdeki NaHCO_3 içeriği %5' den %1' e kadar düşürülür.

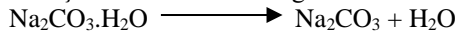
*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta : dyhopa@aku.edu.tr

Buharlaştırmalar sonucu çözeltinin toplam alkalitesi %15-17' den, %26-27' ye yükseltilmektedir. Monohidrat kristalizasyon ünitesinde NaHCO_3 içeriği azaltılan ve toplam alkalitesi yükseltilecek çözelti, buharlaştırılarak kristalize edilmektedir. Santrifüj işlemiyle yoğun çözelti ve $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri birbirinden ayrılmaktadır. Santrifüjleme işleminden sonra $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri (maksimum %5 serbest nemli), akışkan yataklı kurutucularda susuz sodyum karbonat (ağır soda) olarak elde edilmektedir.



100°C'de gerçekleştirilen buharlaştırmalı kristalizasyon sonrası elde edilen kristal çamuru santrifüjlenerek monohidrat kristalleri ayrılır ve bunlar 150°C-200°C'de aşağıdaki tepkimeye bağlı olarak soda külüne dönüştürülür. Nihai ürün ağır soda külüdür [4].



Tronanın susuz sodyum karbonata dönüşümü prosesinde 3 temel aşama ile özetlenebilir: 1) Trona kristal latis yapısının kırılması ile kristal suyun açığa çıkması 2) Bikarbonatın karbonata dönüşmesi ve bu sırada CO_2 çıkışının meydana gelmesi 3) soda kristallerinin oluşması (çekirdeklenme ve kristal büyümesi) [5].

Kristal büyüme hızı, çözelti içindeki herhangi az miktardaki bileşenin etkisine maruz kalabilir. Çok az miktarda bileşen belli bir amaç için kullanılırsa katkı maddesi adını alır, istemeden kristalizasyona etki ederse safsızlık adını alır. Ancak kristalizasyon kinetiğine etkilerinde fark yoktur. Bu katkı maddeleri ve safsızlıkların etkilerindeki kararlı mekanizmaları, kristal yüzey üzerinde adsorbe oldukları zaman önem kazanır. Katkı maddeleri ve safsızlıklar, kristal yüzeylerin kinetiğini belirli bir biçimde etkilerler ve hatta birkaç ppm oranlarındaki küçük miktarları bile büyüme hızında etkin değişimleri beraberinde getirir [6]. Kristal büyümesi; aşırı doymunluk, pH, sıcaklık, iyonik oran, katkı maddeleri, ve safsızlık parametrelerine bağlıdır. Sıcaklığın etkisi, itici güç olan aşırı doymunluk ile bağlantılıdır. Kristallenen madde sıcaklık değişimiyle çok değişirken, çözünürlük farkı ve kristal büyüme hızı da sıcaklık ile oldukça değişir [7].

Kristalizasyon süreci üzerinde katkı maddelerinin etkileri büyüktür. Çok az miktarlarda kullanılan katkı maddeleri bile çekirdek oluşumunu, kristal büyümesini, kristalin şekli ile büyüklüğünü ve diğer özelliklerini etkileyebilir. Bir başka deyişle bunlar kristal saflığını azaltabilir. Bir katkı maddesi, belli şartlar altında katı olarak çökmeyerek kristalizasyon sisteminde bulunan bir maddedir. Katkı maddeleri, ürün kalitesini ve kristalizasyon prosesinin parametrelerini etkilemek amacıyla çözeltilere ilave edilir [8].

Kristal yüzeylerinin kinetiği üzerinde süper doymunluğun, sıcaklığın ve karıştırmanın etkisi bulunabilir. Birçok durumda, eser miktarda safsızlığın kristal büyümesi, morfolojisi ve çekirdeklenmesi üzerinde çarpıcı etkileri vardır. Özellikle endüstriyel kristalizasyon işlemlerinde, safsızlık, yan ürün sentezi ve korozyon ürünlerinin varlığı kristalleşme sürecini etkiler. Bu nedenle aşırı

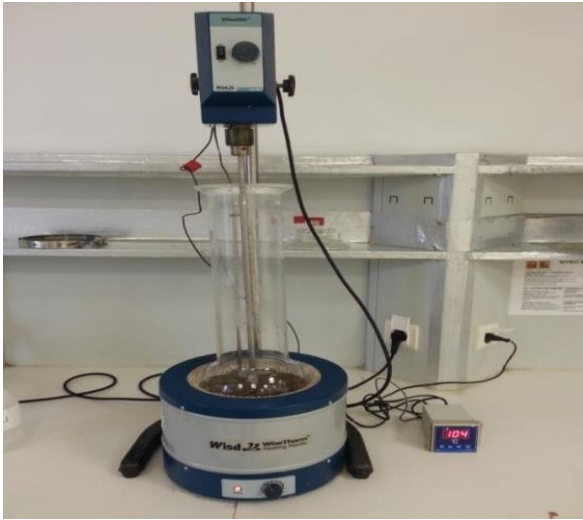
doymunluk, sıcaklık ve kalma süresi gibi çalışma parametreleri değiştirilerek yapılmak istenen iyileştirmeler sağlanabilir. Kristallenme büyük ölçekte meydana gelen moleküler bir tanıma süreci olduğu için safsızlık ve çözücü varlığının moleküller arası etkileşimleri nasıl etkilediği değerlendirilebilir [9].

Literatürde trona cevherinden soda külü üretimine yönelik yer alan çalışmalar genellikle proses koşullarının kristalizasyon üzerine etkilerini araştırmıştır [1-5]. Cho vd. (2008), tronanın sodyumbikarbonata dönüşümünü inceledikleri çalışmalarında, dönüşümün sıcaklığa olan bağımlılığını ortaya koymuşlardır. Trona dönüşümünün düşük sıcaklıklarda düşük olduğunu ve artan sıcaklıkla birlikte, tam dönüşüme ulaşılma süresinin kısalacağını tespit etmişlerdir [4]. Aynı çalışmada dönüşüm kinetiği incelenmiştir ve çalışılan farklı durumların her birinde artan alıkonma süresinin dönüşümü artırdığı görülmüştür [4]. Saygılı (2003), tronanın çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisini incelediği çalışmada, sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisinin düşük konsantrasyonlarda daha yüksek olduğunu tespit etmiştir [10]. Gartner ve Witkamp (2002), tronadan sodyum karbonat üretiminde büyük öneme sahip bir aşama olan yaş kalsinasyon işleminde, karışık çözücü kullanımında çözücü ortamın organik-inorganik faz içeriği oranının ve ortam sıcaklığının birlikte tronanın dönüşüm kinetiği üzerinde etkili olduklarını gözlemlemişlerdir [2]. Literatürde, çeşitli ilavelerin soda kristalizasyonu üzerine etkilerini konu alan çalışma sayısı oldukça azdır. Raditladi vd. (2003), çeşitli katkı maddelerinin soda külü morfolojisi ve saflığı üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmalarında çözeltilere alüminyum (Al), silikat, triton x-100, ve kalsiyum (Ca) ekleyerek çöktürme gerçekleştirmişlerdir. XRD ve SEM sonuçlarına göre kristal morfolojisine üç değerlikli Al^{+3} , ve iki değerlikli Ca^{+2} katkı maddelerinin kristal oluşumu ve kristal morfolojisi üzerine pozitif etki gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Silindirik formunda düz yüzeyli kristallerin oluşumu, iğne şekilli kristallere kıyasla soda üretim sürecinin filtrasyon ve kurutma gibi son aşamalarında endüstriyel olarak daha avantajlıdır [11]. Smith ve Alexander'ın (1970) katkı maddelerinin kristalizasyona etkilerini araştırdıkları çalışmada katkı maddelerinin yüksek pH' larda daha etkili olduğu bulunmuştur. Bu doğrultuda, bu çalışmada hidroksit iyonu içeren bileşiklerin daha etkili olduğu görülmüştür [12]. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, kalsiyum içerikli katkı maddelerinin soda kristalizasyonu üzerine etkilerinin karşılaştırmalı olarak incelendiği bir çalışma bulunmadığı tespit edilmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, kalsiyum içerikli ilavelerin soda kristalizasyonu üzerine etkileri konusunda literatürdeki boşluğu gidermeye katkı sağlamaktır. Bu katkılara ek olarak, bir deneysel tasarım yöntemi uygulanarak istenilen boyut, kristalinite ve spesifik yüzey alanına sahip kristal formun eldesi için optimize edilebilir. Böylece endüstri boyutunda istenilen özelliklerde malzeme üretimi sağlanabilir. Bu çalışmada, kristalizasyona hazır çözeltilere kalsiyum içerikli bileşiklerin ilavesinin etkileri

araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklık ve alkonma süresi sabit tutularak ilave edilen kalsiyum bileşiklerinin, farklı miktarlarda ilavesi ile birlikte; kristal oluşum verimliliği ve kristal özellikleri üzerine etkileri tespit edilmiştir. Kristalizasyon ortamına ilave edilen katkı maddeleri; kalsiyum bileşikleridir (CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO). Her bir katkı maddesinin değişen miktarları (0,1 g, 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g) ilave edilerek deneyler tekrarlanmıştır. Bu yolla katkı maddelerinin etkileri miktarlarına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Kristallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler irdelenmiştir. Kristal oluşum yüzdesi, kristal saflığı analizleri ile kristal tane boyutunu tespit etmek için gerçekleştirilen elek analizi deneyleri, ASTM E 359 2010 standardına göre yapılmıştır. Aynı zamanda kristallerin morfolojisi SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi ile ve kristallerin içerdiği fazların türleri XRD (X-ışınları difraktometresi) analizleri ile tespit edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Eti Soda A.Ş.'de laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen kristalizasyon işlemi, yine Eti Soda A.Ş. işletme koşullarına uygun olacak şekilde tasarlanarak yapılmıştır. Bu bilgiler ışığında laboratuvarında kristalizasyon deney düzeneği tasarlanmıştır. Bu düzenek Şekil 1 ve Şekil 2' de gösterilmektedir.



Şekil 1. Kristalizasyon düzeneği (Crystallization apparatus)

Kristalizasyon işlemi için Eti Soda A.Ş. üretim prosesinden trona çözeltisi temin edilmiştir. Temin edilen çözelti ön arıtma ve yaş kalsinasyon işlemlerinden geçirilmiş, NaOH (sodyum hidroksit) eklemesi yapılmış olan ve % 1,5 oranında NaHCO_3 bulunduran



Şekil 2. Kristalizatör (Crystallizer)

kristalizasyona hazır trona çözeltisidir. Ön deneme yapılmak üzere trona çözeltisinden 1000 ml alınmıştır. Çözeltinin kristalizasyon işlemi, işletmedeki vakum kristalizatörün çalışma koşullarına uygun şekilde hazırlanan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinde kristalizasyon; bir ceketli balon ısıtıcı yardımıyla, sürekli karıştırılarak yapılmıştır. Şekil 1' de kristalizasyon düzeneği verilmiştir. Şekil 2' de kristalizatör balonu ve ceketli balon ısıtıcı gösterilmektedir. Termokupl kullanılarak sıcaklık artışı sürekli gözlemlenerek ve $104\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sabit tutulmuştur.



Şekil 3. Vakum pompası ile süzme işlemi (Filtration)

Üçlü faz diyagramına göre ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$) kristalizasyon sıcaklığında çözeltide sodyum karbonat monohidrat formundadır ve çözünürlük değeri $30.8\text{ g Na}_2\text{CO}_3/100\text{ g}$ doymuş çözeltidir [13]. Kristallendirme işlemi için, buharlaştırma yapmak amacıyla çözelti $104\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye geldikten sonra 4 saat kaynatılmıştır. 4 saat sonunda numuneler alınarak kristallerin ayrılması için süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi Nuçe erleni ve vakum pompası yardımıyla yapılmıştır. Şekil 3' de vakum pompası ile süzme işlemi görülmektedir. Şekil 4' de kurutma öncesi çözeltiden ayrılan kristaller gösterilmiştir. Son olarak elde edilen kristaller $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, etüvde iki saat kurutulmuştur. Bu işlemler CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO katkı maddelerinin farklı miktarları için tekrar edilmiştir.



Şekil 4. Elde edilen kristaller (The crystals produced)

2.2. Ağır Soda Külünde Toplam Alkalinite Tayini (Total Alkalinity of The Heavy Soda Ash)

Bu deney ASTM E 359/ 2010 standardına uygun olarak yapılmıştır. Buna göre, 0,1 mg hassasiyetle $2,2 \pm 0,1$ g numune tartılmış ve 500 mL konik erlene konulmuştur. Üzerine 100 mL saf su eklenmiştir ve çalkalayarak numune çözülmüştür. Erlen içerisinde çözülmüş deney numunesine, üç damla metil oranj indikatör çözeltisi eklenmiştir. Çözelti standart 1,0 N HCl (hidroklorik asit) asit ile turuncu-kırmızı bitiş noktasına kadar titre edilmiştir. 0,02 mL hassasiyetle, kullanılan asidin hacmi ve sıcaklığı not edilmiştir. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında geçerli olan $\Delta N / ^{\circ}\text{C} = 0,00035$ faktörü ile asit normalitesinin standardizasyon sıcaklığından farkı düzeltilmiştir. Kullanılan HCl' nin sıcaklığı standardizasyon sıcaklığından düşük ise düzeltme faktörü eklenir, yüksek ise düzeltme faktörü çıkartılır.

Bu işlem,

$$N_{t_2} = N_{t_1} + (t_1 - t_2) \times f \quad (1)$$

N_{t_2} :analizi yapıldığı andaki çözeltinin normalitesi, N_{t_1} :ayarlamaya yapıldığı andaki çözeltinin normalitesi, t_1 : ayarlama yapıldığı andaki sıcaklık, t_2 :analizi yapıldığı andaki sıcaklık, f : düzeltme faktörü, $\Delta N/^{\circ}\text{C} = 0,00035$ şeklinde yapılır.

Sodyum oksit (Na_2O) yüzdesi olarak belirtilen toplam alkalinite aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$X_1 = \frac{(Ax \times 0,03099) \times 100}{w} \quad (2)$$

$$X_2 = 1,7101 \times X_1 \quad (3)$$

Burada: X_1 : % Na_2O , X_2 : % Na_2CO_3 , A : numunenin titrasyonu için gerekli asit, mL, B: düzeltilmiş asit normalitesi, N, W: kullanılan numune ağırlığı, g. Çalışmanın deneysel sonuçlar kısmında verilen saflık değerleri $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_3$ cinsindedir.

2.3. Ağır Soda Külünde Tane Boyutu Tayini (Grain Size Distribution of The Heavy Soda Ash)

Bu deney ASTM E 359 /2010 standardına uygun olarak yapılmıştır. Buna göre, ASTM E 11 standardına uygun

1mm, 600 μm , 150 μm , 75 μm gözenek çapına sahip elekler ve elek alt tabla kullanılmıştır. Elekler yukarıdan aşağıya sırasıyla gözenek çapı en büyükten küçüğe olacak şekilde elek alt tablası üzerine konularak elek sarsma cihazına yerleştirilmiştir. 100,0 \pm 0,1 g numune beher içerisinde tartılmıştır. Numune en üst eleğin (1 mm) içine konulmuş ve cihazın üst kapağı kapatılmıştır. Cihaz 10 dakika çalıştırılmıştır. Cihaz durunca, cihazın üst kapağı açılmıştır ve en üst elek, tartım eleğine boşaltılmıştır, 0,1 g hassasiyetle tartılmıştır. Diğer elekler için aynı işlem uygulanmıştır. Elek testi yaparak tanecik boyutu deneyinin sonuçları ağırlıkça % olarak aşağıdaki hesaplamaya göre verilmiştir:

$$\% \text{Tanecik boyutu tayini sonucu} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (4)$$

A= Analiz sonrası elek ve üzerinde kalan numunenin toplam ağırlığı (g), B= Alınan numune miktarı (g).

2.4. XRD (X-Işınları Difraktometresi) Tayini (XRD (X-Ray Diffractometry))

Oluşturulan kristallerin içerdiği fazlar X-ışınları difraktometresi (XRD, Rigaku Rint 2000) kullanılarak belirlenmiştir. Analizler, $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışınımı (1,54060 Å) kullanılarak ve 5° - 90° kırınım açısı (2θ) aralığında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin faz içerikleri Match yazılımı ile belirlenmiştir.

2.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Tayini (SEM (Scanning Electron Microscope))

Oluşturulan kristallerin yüzey özelliklerini ve morfolojik yapılarını incelemek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler SEM (Leo 1430 VP) taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler analiz öncesinde yüksek vakumda altın ile kaplanmıştır. Analizler, 20 kV' luk voltajda ve farklı büyütme değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Standart Numunenin Üretimi (Production of the Standard Sample)

Çizelge 1 Standart numune ve işletme numunesi analiz sonuçları (The results of crystallization for the standard sample and the sample from the production line)

	%KRİSTAL	%SAFLIK
STANDART NUMUNE	15,12	98,73
İŞLETME NUMUNESİ	15,00	99,50

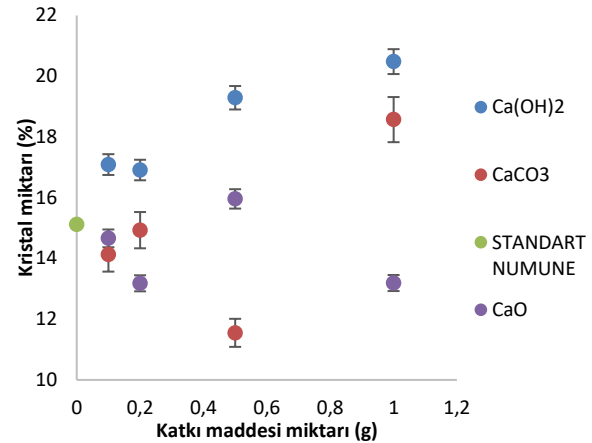
Çizelge 1' de yer alan sonuçlara göre; laboratuvar ortamında üretilen standart numunenin yüzde kristal miktarı ve yüzde saflık değeri işletme koşullarında üretilen numuneye oldukça yakındır. Bu durum, laboratuvar koşulları altında üretilen standart numunenin, işletme koşulları altında elde edilen sodyum kristali yeterli ölçüde temsil ettiğini göstermektedir.

Çizelge 2 Standart numunenin ve işletme numunesinin tane boyutu analiz sonuçları (%). (Grain size distribution for the standard sample and the sample from the production process)

ELEK BOYUTU (μm)	STANDART	İŞLETME NUMUNESİ
600	8,0	5,0
150	79,8	88,0
125	4,5	-
75	4,6	-
45	2,1	-
Elek altı	1,0	5,0

Çizelge 2' de laboratuvar koşullarında üretilen standart numune ile işletmede üretilen numunenin tane boyut analiz sonuçları verilmiştir. Standart numunenin tane boyut dağılımında işletme numunesinden farklı olarak 125 μm , 75 μm ve 45 μm üzerinde taneciklerin varlığı tespit edilmiştir. Ancak bu taneciklerin miktarları oldukça düşük olduğundan, standart numunenin işletme numunesini temsilinde problem oluşturmamaktadır. Her iki numunenin 150 ve 600 μm üzerindeki tanecik miktarları oldukça yakındır. Çalışmanın bundan sonraki bölümünde deneysel çalışmalar, standart numuneye kalsiyum içerikli katkı maddelerinin değişen miktarlarda ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sodyum karbonat kristallerinin karakterizasyonu gerçekleştirilerek, kalsiyum içerikli katkı maddelerinin kristal özellikleri üzerine etkileri gözlenmiştir.

Şekil 5.' de kristalizasyon verimi üzerine kalsiyum içerikli katkı maddelerinin etkileri görülmektedir. Buna göre, kristalizasyon verimi üzerinde net bir şekilde olumlu etki gösteren katkı maddesinin kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) olduğu görülmektedir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesinin herbir miktarının standart numunenin kristalizasyon veriminden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Artan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarına bağlı olarak kristalizasyon verimi artmaktadır. CaCO_3 ' in düşük miktarlarda ilavesinin kristalizasyon verimini olumsuz etkilediği ve standart numuneden daha düşük kristalizasyon verimine neden olduğu görülmüştür; ancak 1 g gibi yüksek miktarda ilavesinin kristalizasyon verimini standart numuneninkinden daha yüksek bir değere taşıdığı görülmektedir (%18,57). CaO ise kristalizasyon verimliliğini genel olarak olumsuz etkilemektedir. Yalnızca 0,5 g CaO katkısının %15,96 kristalizasyon yüzdesi ile, standart numunenin kristalizasyon yüzdesine (%15,12) yakın bir değer sergilediği görülmüştür.



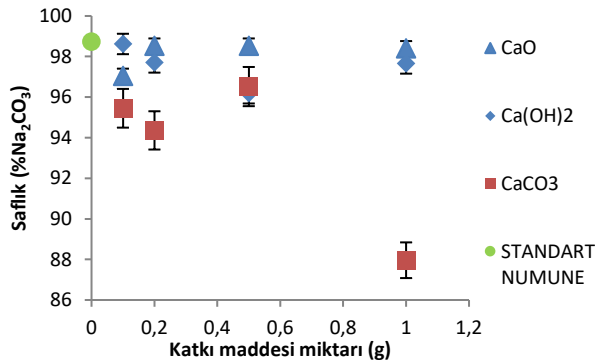
Şekil 5. Farklı katkı maddelerinin kristal oluşum yüzdesi üzerine etkileri.(The effects of the additives on the crystal formation percentage)

Çeşitli katkı maddeleri kullanılarak çekirdeklenme ve kristal büyüme aşamalarını kontrol etmek endüstriyel açıdan kristal malzemelerin tekrarlanabilir üretimi için büyük önem teşkil etmektedir [14]. Kristal yüzdesini artıran katkı maddeleri, çekirdeklenmeyi artırarak daha fazla sayıda çekirdek oluşumuna sebep olmaktadır. Çekirdeklenme, aşırı doymuş çözeltide moleküllerin veya iyonların kümeleşmesi ve topaklanmasıyla oluşur. Oluşan tanecikler tekrardan çözünmek yerine giderek büyürler. Çoğunlukla çözelti yüksek aşırı doymuşluk seviyelerindeyken oluşan çekirdeklenme; berrak çözeltide kendiliğinden gözlemlenen "homojen çekirdeklenme" ve yabancı taneciklerin çözeltide süspansiyon halinde veya katı yüzeylerde bulunduğu durumda gözlenen "heterojen çekirdeklenme" olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [15, 16].

Bu çalışmada hazırlanan standart numune katkı maddesi içermediğinden homojen çekirdeklenme yoluyla kristalize olmaktadır. Katkı maddesi ilave edilen çözeltiler ise homojen çekirdeklenmeye ek olarak heterojen çekirdeklenmeyi de yaratarak kristalizasyonu artırmak amacıyla ilave edilmişlerdir. Ancak, yalnızca $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesinin kristalizasyonu artırdığı tespit edilmiştir. İlave edilen kalsiyum bileşiklerinden kristalizasyon sıcaklığında sudaki çözünürlük değeri oldukça düşük olan CaCO_3 ' in (2×10^{-3} g $\text{CaCO}_3/100$ g H_2O) [17] çözelti içerisinde yeterli etkileşime giremediği düşünülmektedir. CaO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in her ikisi de sudaki çözünürlükleri benzer olmalarına rağmen (0,06 g $\text{CaO}/100$ g H_2O ; 0,08 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/100$ g H_2O) [18] OH^- iyonları içeren $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in kristal oluşumuna etkisi daha yüksek olmuştur. Bu durumun kristalizasyon teorilerinin ortak noktası olan yüzey gerilimine dayandığı düşünülmektedir. Çekirdeklenme hızı ara yüzeydeki yüzey gerilimi azaldığında artmaktadır. Katalizör görevi gören yabancı katkı maddeleri sisteme eklendiğinde çekirdeklenmedeki enerji sınırını düşürerek ara yüzey gerilimini azaltır ve yeni kristallerin oluşumunu artırır [15, 16]. Heterojen çekirdeklenmede, yabancı katkı maddelerinin molekül veya iyonları çözeltideki partiküllerle ne kadar çok etkileşirse çekirdeklenme hızı

o kadar artmaktadır [19]. OH⁻ iyonları gibi aktif iyonlar ve iyonik gruplar arayüzey gerilimini azaltarak kristal oluşumunu desteklemektedir [20]. Burada bahsedilen etkileşimin büyüklüğü, kristal yüzeyinin zeta potansiyeli ölçülerek sayısal olarak ifade edilebilir. Kristal oluşumu sırasında, kristal yüzeyi ile etkileşen iyonlar, yüzeyin zeta potansiyel değerini ve işaretini etkileyerek kristalizasyonu olumlu ya da olumsuz yönde etkileyebilmektedir [21]. Yine çözücü ortamında artan OH⁻ iyonlarının pH değerini artırdığı ve bu durumun kristalizasyona olumlu yönde katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Artan pH değerinin karbonat kristallerinin kararlılığını artırarak karbonat kristalizasyonunu desteklediği daha önce yapılan çalışmalarda gözlenmiştir [22, 23].

Katkı maddelerinin saflık üzerine etkisi Şekil 6' da sunulmuştur. CaO ilavesinin 0,1 g'dan 0,5 g' a artırılması durumunda saflık değerinin bir miktar arttığı; ancak artan CaO ilavesinin saflık üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Ca(OH)₂'in artan miktarlarda eklenmesinin saflığı olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. 0,1 g Ca(OH)₂ ilavesi sonucu elde edilen %98,62'lik saflık değeri standart numune saflık değerine en yakın sonuçtur (%98,73). CaCO₃'ün artan miktarının kristal saflığını olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. 1 g CaCO₃ ilavesi saflık değerini %87,96 değerine kadar düşürmüştür.



Şekil 6. Farklı katkı maddelerinin kristal saflık yüzdesi üzerine etkileri.(The effects of the additives on the purity of the crystals)

Kristal saflığını etkileyen en önemli iki fiziksel olay adsorpsiyon ve inklüzyondur. Bu nedenle adsorpsiyonla oluşan safsızlık genelde yüzeye adsorbe olan çözelti nedeniyle meydana gelir. Bu tip safsızlıkta kristalin içi oldukça safken dış yüzeyi daha kirlidir [24]. Bu nedenle bu sistemde, saflık yüzdelerinin katkı maddelerinin kristal büyümesi üzerine etkileri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Kristal büyüme mekanizması kavramı, kristal yüzeyi üzerinde çözünen atom veya moleküllerin adsorplanmış bir tabakasının varlığı temeline dayanır. Kristallenen madde birimleri kristal yüzeyine ulaştıklarında hemen kristal kafesine yerleşmezler, buna karşılık serbestlik derecelerinden birini kaybeder ve kristal yüzeyi üzerine serbestçe geç ederler. Böylece, ara yüzeyde bütünleşen birimlerin gevşek olarak bir adsorplanmış tabakası oluşur ve dinamik denge bu tabaka

ve çözelti arasında kurulur. 1-10 nm arasında bir kalınlığa sahip olan bu adsorpsiyon tabakası kristal gelişmesinde önemli bir rol oynar. Bir kristalin büyüme hızı, adsorpsiyon tabakasının oluşum hızına ve katı madde birimlerinin kristal kafesi tarafından yakalanma hızına bağlıdır [8]. Katkı maddelerinin kristal büyümesi üzerine etkileri tane boyut dağılımları incelenerek değerlendirilmiştir (Çizelge 3-5). Çizelge 3' de kalsiyum oksit (CaO) eklenen numunelerin elek analizi ile belirlenmiş tane boyut dağılımları verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında 1,0 g CaO ve 0,1 g CaO eklenen numunenin, standart numuneye benzer bir tane boyut dağılımına sahip oldukları görülmüştür. 0,2 g CaO eklenen numunede, tane büyümesi yerine aglomerasyon sonucu küçük tanelerin topaklanması nedeniyle 600 µm' lik eleğin üzerindeki miktarın çok yüksek çıktığı ve bu yüzden uygun bir tane boyut dağılımına sahip olmadığı belirlenmiştir. Ancak bu aglomerasyon safsızlığı önemli derecede artırmamıştır (Şekil 6). 0,5 g CaO ilavesi ile üretilen numunenin standart numuneden farklı olarak, 150 µm üzerinde daha az miktarda ve 600 µm üzerinde ise daha çok miktarda tanecik içerdiği gözlenmiştir. Sonuç olarak 1 g CaO ilave edilmesi durumunda standart numune tane boyut dağılımının iyileşerek işletme numunesi tane boyut dağılımına (Çizelge 2) daha yakın bir görünüme ulaştığı gözlenmektedir.

Çizelge 3. CaO katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%). (The grain size distribution of the crystals in the presence of CaO)

ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	CaO			
		0,1 g	0,2 g	0,5 g	1,0 g
600	8,0	9,0	38,1	18,9	1,2
150	79,8	81,7	56,3	71,5	86,3
125	4,5	2,0	1,0	1,6	2,9
75	4,6	2,8	1,7	2,9	4,3
45	2,1	1,5	1,4	2,0	2,9
Elek altı	1,0	3,0	1,5	3,0	2,4

Kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ilave edilmesi sonucu elde edilen kristallerin tane boyut dağılımları Çizelge 4' de verilmiştir. Çizelgedeki sonuçlara göre 1,0 g Ca(OH)₂ ilave edilen numunede aglomerasyon gözlenmiştir; bu nedenle 600 µm üzerinde tanecik yığılması görülmüştür. 0,1; 0,2 ve 0,5 g Ca(OH)₂ ilave edilen numunelerde sonuçların birbirine yakın ve yaklaşık olarak standart numuneye uygun çıktığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak en başarılı tane boyut dağılımının 0,5 g Ca(OH)₂ ilavesi sonucunda elde edildiği görülmektedir. 0,5 g Ca(OH)₂ ilavesi standart numunenin tane boyut dağılımını iyileştirerek işletme numunesine (Çizelge 2) yakın bir hale getirmiştir.

Çizelge 4 Ca(OH)₂ katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%). The grain size distribution of the crystals in the presence of (CaOH)₂

ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	ELEK			
		0,1 g Ca(OH) ₂	0,2 g Ca(OH) ₂	0,5 g Ca(OH) ₂	1,0 g Ca(OH) ₂
600	8,0	2,1	0,4	3,7	21,6
150	79,8	83,3	80,0	80,3	62,4
125	4,5	2,7	3,3	3,0	2,9
75	4,6	4,3	6,0	4,6	4,7
45	2,1	3,0	4,0	2,8	3,3
Elek altı	1,0	4,7	6,3	5,6	5,2

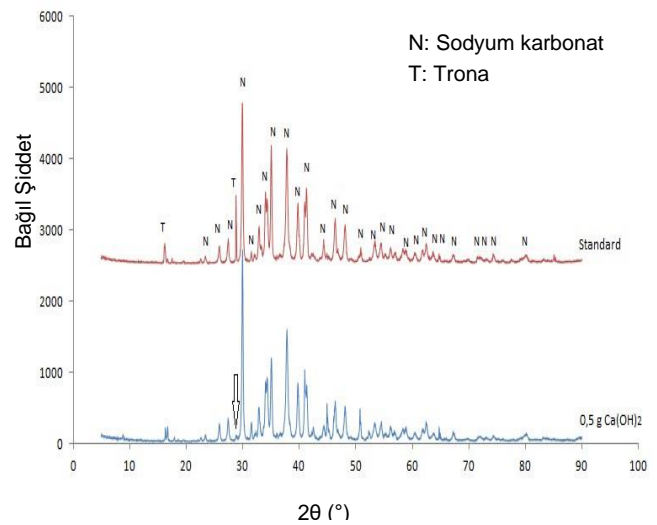
Çizelge 5' de kalsiyum karbonat (CaCO₃) ilave edilen çözeltilerden elde edilen ürünlere ait tane boyut dağılımı sonuçları verilmiştir. 0,1; 0,2 ve 0,5 g CaCO₃ ilave edilen numunelerde sonuçların birbirine yakın ve yaklaşık olarak standart numuneye uygun çıktığı gözlemlenmiştir. Ancak 0,5 g CaCO₃ eklenen numunenin sonuçlarının işletme numunesi tane boyut dağılımına en yakın dağılıma sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 2). Sonuçlara göre; 1,0 g (CaCO₃) ilave edilen numunede büyük ölçüde aglomerasyon olması nedeniyle 600 µm üzerinde tanecik yığılması görülmüştür. Aşırı derecede görülen aglomerasyon, saflık derecesinde önemli bir düşüşe sebep olmuştur (% 87,96). Kristallerin fiziksel nedenlerle birleşerek aglomeralar oluşturması kristalizasyon için önemli bir problemdir. Kristal kümelerinin birleşmesi yapısal bozukluğunun artmasına neden olduğu gibi aynı zamanda bu kümelerin arasına sıkışan çözelti nedeniyle önemli saflık problemlerine de neden olur. Kristal yapı içinde aglomerasyon dolayısıyla boşluklar oluşursa bu boşluklara yerleşen çözelti kristal ürünün önemli bir safsızlık kaynağını oluşturur [24].

Çizelge 5. CaCO₃ katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%). The grain size distribution of the crystals in the presence of CaCO₃

ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	ELEK			
		0,1 g CaCO ₃	0,2 g CaCO ₃	0,5 g CaCO ₃	1,0 g CaCO ₃
600	8,0	1,4	5,7	1,2	19,3
150	79,8	82,0	79,7	84,5	65,2
125	4,5	2,6	2,5	2,8	2,7
75	4,6	4,4	3,9	4,4	4,7
45	2,1	3,3	2,8	2,4	3,0
Elek altı	1,0	6,4	5,4	4,6	5,1

Sodyum karbonat kristallerinin üretiminde kristalizasyon yüzdesi ve saflık ile birlikte tane boyut dağılımının

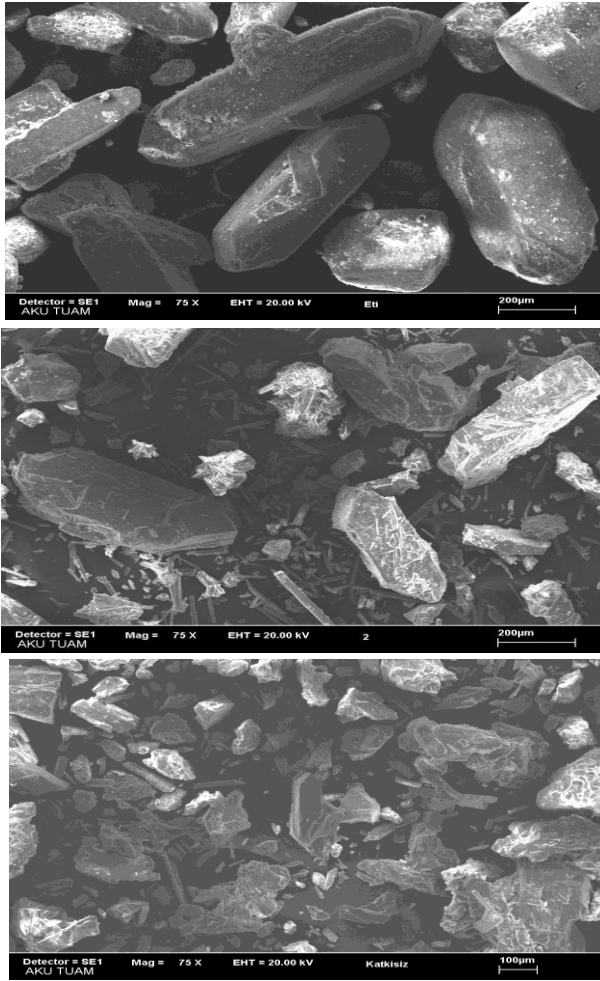
istenilen değer aralığında olması gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında kalsiyum içerikli katkı maddeleri arasından Ca(OH)₂'in 0,5 g ilave edilmesi ile elde edilen sodyum karbonat kristallerinin tane boyut dağılımı istenilen davranış ile uyumludur. Tane boyut dağılımı yanısıra 0,5 g Ca(OH)₂ ilavesinin %19,29 olan kristalizasyon yüzdesi ve %96,19 olan sodyum karbonat saflığı değerleri diğer katkı maddeleri ile karşılaştırıldığında yüksek değerlerdir. Bu nedenle 0,5 g Ca(OH)₂ ilave edilen çözeltiden elde edilen Na₂CO₃ kristallerinin detaylı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. 0,5 g Ca(OH)₂ ilave edilen numuneden elde edilen sodyum karbonat ile laboratuvarında üretilen standart sodyum karbonatın içerdikleri fazlar XRD analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 7). XRD kırınım desenleri değerlendirildiğinde, 0,5 g Ca(OH)₂ eklenen numune, sodyum karbonat içeriğinin yanı sıra standart numuneden farklı olarak çok daha az miktarda trona kalıntısı içermektedir. Trona miktarındaki bu düşüş, sodyum karbonat kristalizasyon oranındaki artış ile uyumludur. 0,5 g Ca(OH)₂ ilavesi, standart numunenin trona çözeltisinden %15,12 olan kristalizasyon oranını %19,29'a yükseltmiştir. 0,5 g Ca(OH)₂ ilavesi, çekirdeklenmeye olumlu katkıda bulunarak kristal oluşum yüzdesinde artışa sebep olmuştur.



Şekil 7. Standart sodanın ve 0,5 g Ca(OH)₂ eklenerek elde edilen sodanın XRD paternleri.(XRD patterns of the standard sample and the sample with 0.5 g Ca(OH)₂)

Şekil 8.a)' da işletmede üretilen numunenin, b)' de laboratuvarında üretilen standart numunenin ve c)' de 0,5 g Ca(OH)₂ ilaveli sodyum karbonat numunesinin kristallerinin geri yansıyan elektron görüntüleri aynı büyütme değerinde (75x) sunulmuştur. 0,5 g Ca(OH)₂ ilaveli çözeltiden kristallenen Na₂CO₃ kristallerinin kristal şekilleri ve kristal boyutlarının işletmede üretilen Na₂CO₃ kristalleri ile büyük ölçüde benzer olduğu görülmektedir. Laboratuvar koşullarında katkı maddesi olmaksızın elde edilen Na₂CO₃ kristalleri ise, işletme

ortamında elde edilen kristallere oranla daha küçük boyutlu ve kristal şekillerinin farklı olarak çubuk şekilli olduğu görülmüştür. Buna göre 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesinin kristal büyümesini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesi olmaksızın elde edilen standart numunenin yüksek oranda çubuk şekilli kristaller içeriyor olduğu görülmüştür. Buna karşın $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilave edilen numunenin çubuk şekilli kristallerden daha çok monoklinik şekilli kristaller içerdiği belirlenmiştir. İşletme koşullarında üretilen monoklinik kristallere olan yakınlık artmıştır. Bu durum 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesinin kristal büyümesine olumlu yönde katkıda bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 8. a) İşletmede üretilen standart sodanın geri yansıyan elektron görüntüsü (Secondary electron image of standard soda produced in the process) b) 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklenerek üretilen sodanın geri yansıyan elektron görüntüsü (Secondary electron image of the sample produced with 0.5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$) c) Laboratuvarda üretilen standart sodanın geri yansıyan elektron görüntüsü (Secondary electron image of standard soda produced in the laboratory)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmanın sonucunda, kalsiyum içerikli katkı maddelerinin sodyum karbonat kristalizasyonu üzerine

etkileri belirlenmiştir. Katkı maddelerinin etkileri 3 temel özellik üzerinden incelenmiştir: kristal oluşum yüzdesi, saflık yüzdesi ve tane boyut dağılımı. Katkı maddeleri arasında CaO ' in kristalizasyon üzerine önemli bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. CaO ' in farklı miktarlarda ilave edilmesi pozitif veya negatif yönde büyük bir etki göstermemektedir. CaCO_3 ise olumsuz etkiler gösteren bir katkı maddesi olmuştur. CaCO_3 ' in düşük miktarlarda ilavesi kristal oluşum yüzdesinde düşüşe sebep olmuştur. Yüksek miktarda ilavesi kristal oluşum yüzdesini artırmış ancak saflığı büyük ölçüde düşürmüştü ve aynı zamanda aglomerasyona neden olmuştur. Bu analizler sonucunda, kalitesi ve üretim verimliliği yüksek Na_2CO_3 kristallerinin elde edilmesinde eklenen katkı maddeleri içerisinde $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sodyum karbonat kristalizasyonuna olumlu katkıda bulunan madde olmuştur. Artan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarıyla birlikte kristal oluşum yüzdesi artmıştır. Bu durum, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ' in çekirdeklenmeyi desteklediğinin bir göstergesidir. Çözeltide artan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesi saflıkta önemli olmayan bir miktar düşüşe sebep olmuştur. Kristalizasyon, saflık ve tane boyutu özellikleri bakımından en uygun numune olarak 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesi sonucu elde edilen kristaller ele alınmış ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçlarına göre; 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesi katkısız standart numune ile karşılaştırıldığında tronanın sodyum karbonata dönüşümünü artırmıştır. Bu durum $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ' in çekirdeklenmeyi desteklediğini doğrulamaktadır. SEM sonuçlarına göre; 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesi katkısız numuneye göre daha iri kristaller içermektedir. Katkısız numune ile olan bir diğer farklılık ise kristal şekilleridir. Katkısız olan standart numunede çubuk şekilli kristaller görülüyorken 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilave edilerek üretilmiş numunede monoklinik yapı oluşumu görülmektedir. SEM sonuçları tane boyut dağılımı sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde; 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesinin tane büyümesini artırdığı görülmektedir. CaO , CaCO_3 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karşılaştırıldığında CaCO_3 ' in diğer katkı maddelerine göre sudaki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle kristalizasyon ortamında etkileşimde bulunmadığı düşünülmektedir. Çözünürlük değerleri daha yüksek olan CaO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ise çözeltide adsorpsiyonda önemli rol oynayan OH^- iyonları nedeniyle farklılık göstermiştir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesiyle sisteme dağılan OH^- iyonları, aktif şekilde yüzeylerle etkileşerek ara yüzey gerilimini azaltma yoluyla kristalizasyona katkıda bulunmaktadır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesiyle, tronadan sodyum karbonat kristalizasyonunda yüksek kalitede ve yüksek verimlilikte ürün elde etmek mümkün olabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

14.HIZ.DES.83 nolu projeye vermiş oldukları destekten dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne teşekkür ederiz. ETİ SODA A.Ş.' ye ve çalışanlarına laboratuvar çalışmalarındaki desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Derya Yeşim HOPA: Deneysel tasarım, verilerin yorumlanması, yazım.

Zeynep TÜRKMEN BULCA: Deneysel çalışmaların yapılması, şekillerin oluşturulması, verilerin yorumlanması, yazım.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Saygılı G.N., Okutan H., "Application of the solution mining process to the Turkish trona deposit", *Hydrometallurgy*, 42: 103-113, (1996).
- [2] Gartner R.S., Witkamp G.J., "Wet calcining of trona (sodium sesquicarbonate) and bicarbonate in a mixed solvent", *Journal of Crystal Growth*, 237-239: 2199-2204, (2002).
- [3] Saygılı G.N., Okutan H., "Mechanism of the dissolution of Turkish trona", *Hydrometallurgy*, 43: 317-329, (1996).
- [4] Cho K. J., Keener T.J., Khang S.J., "A study on the conversion of trona to sodium bicarbonate", *Powder Technology*, 184: 58-63, (2008).
- [5] Gartner R.S., Witkamp G.J., "Mixed solvent reactive recrystallization of trona (sodium sesqui-carbonate) into soda (sodium carbonate anhydrate)", *Hydrometallurgy*, 88: 75-91, (2007).
- [6] Mersmann, A., "*Crystallization Technology Handbook*", Marcel Dekker, New York, (2001).
- [7] Y. Akay, "Çevre Dostu Polimerlerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2007).
- [8] Doğan, Ö., "Homopolimerler ve Kopolimerlerin Kalsiyum Sülfat Dihidrat Kristalizasyonuna Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, (1997).
- [9] A. Myerson, "*Handbook Of Industrial Crystallization*", Butterworth-Heinemann, London, UK, (2002).
- [10] Saygılı G.N., "Effect of temperature on dissolution of Turkish trona", *Hydrometallurgy*, 68: 43-49, (2003).
- [11] Raditladi Z.S., Ngila J.C., Kgarebe B.V., "Effect of habit modifiers on the morphology and purity of soda ash", *Journal of Crystal Growth*, 257: 344-349, (2003).
- [12] Smith B.R., Alexander A.E., "The effect of additives on the process of crystallization II. Further studies on calcium sulphate", *Colloid Interface Sci.*, 13: 81-88, (1970).
- [13] Ozcan O., Miller J.D., "Flotation of sodium carbonate and sodium bicarbonate salts from their saturated brines", *Minerals Engineering*, 15: 577-584, (2002).
- [14] Doğan Ö., "Kalsiyum Karbonat Polimorflarının Oluşumuna Yaşlandırma Süresinin Etkisi", *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der. / Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech.* 8(3): 227-236, (2018).
- [15] Jones, A.G., "*Crystallization Process Systems*", Butterworth-Heinemann, London, UK, (2002).
- [16] Nyvlt, J. ve Ulrich, J., "*Admixtures in Crystallization*", Weinheim, New York, (1995).
- [17] Cotoa B., Martosa C., Penab J.L., Rodriguez R., Pastora G., "Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description", *Fluid Phase Equilibria*, 324: 1-7, (2012).
- [18] Committee on Water Treatment Chemicals, Food and Nutrition Board, Assembly of Life Sciences, National Research Council, "*Water Chemicals Codex*", National Academy Press Washington, D.C., (1982).
- [19] Mullin, J.W., "*Crystallization*", Butterworth-Heinemann, Oxford, England, (1993).
- [20] Judge, R.A., Jacobs, R.S., Frazier T., Snell E.H., Pusey M.L., "The effect of temperature and solution pH on the nucleation of Tetragonal Lysozyme crystals", *Biophysical Journal*, 77: 1585-1593, (1993).
- [21] Al-Jibbouri S., "*Effects of Additives in Solution Crystallization*", Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Doktora Tezi, (2002).
- [22] Reza K.M., Mahmood H., Navid R., Reza Z. A., "Determination of Crystal Growth Rate and Morphology of Barium Carbonate Crystals in a Semi-batch Crystallizer", *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 29 (1): 13-20, (2010).
- [23] Salvatori F., Muhr H., Plasari E., Bossoutrot J. M., Determination of Nucleation and Crystal Growth Kinetics of Barium Carbonate, *Powder Technology*, 128: 114-123, (2002).
- [24] Myerson, A.S., "*Handbook of Industrial Crystallization*", Butterworth-Heinemann, USA, (2002)