



**TRONA CEVHERİNDEN SODA KÜLÜ ÜRETİMİNDE
KRİSTALİZASYON EVRESİNDE EKLENEN KATKI MADDELERİNİN SON
ÜRÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep ÖREN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Derya Yeşim HOPA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2016

Bu tez çalışması 14.HIZ.DES.83 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

TC

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TRONA CEVHERİNDEN SODA KÜLÜ ÜRETİMİNDE
KRİSTALİZASYON EVRESİNDE EKLENEN KATKI MADDELERİNİN SON
ÜRÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEYNEP ÖREN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Derya Yeşim HOPA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2016

TEZ ONAY SAYFASI

Zeynep ÖREN tarafından hazırlanan “TRONA CEVHERİNDEN SODA KÜLÜ ÜRETİMİNDE KRİSTALİZASYON EVRESİNDE EKLENEN KATKI MADDELERİNİN SON ÜRÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışması, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 29/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Derya Yeşim HOPA

Başkan : Yrd. Doç. Dr. İbrahim BULDUK İmza
Uşak Üniversitesi, Sağlık Yüksekokulu

Üye (Danışman) : Yrd. Doç. Dr. Derya Yeşim HOPA İmza
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Meltem DİLEK İmza
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Enstitü Müdürü

Prof.Dr. Hüseyin ENGİNAR

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

29/06/2016

İmza

Zeynep ÖREN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TRONA CEVHERİNDEN SODA KÜLÜ ÜRETİMİNDE KRİSTALİZASYON EVRESİNDE EKLENEN KATKI MADDELERİNİN SON ÜRÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

Zeynep ÖREN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Derya Yeşim HOPA

Trona cevherinden soda külü üretiminde kristalizasyon evresinin önemi büyüktür. Burada prosese verilen çözeltiden kristal halde sodyum karbonat üretilmektedir. Bu evrede önemli olan, elde edilen ürünün yani sodyum karbonatın kalitesinin yüksek olmasıdır. Aynı zamanda, çözeltiden en verimli şekilde kristal elde edilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, kristalizasyon işlem koşullarının soda külü (Na_2CO_3) kristal özellikleri üzerine etkilerinin araştırılmasıdır. Yapılan çalışmalarda farklı kimyasal katkı maddeleri ilaveleriyle birlikte, kristallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler irdelenmiştir. Kristal saflığı, tane boyutu, morfolojisi belirlenerek; farklı miktarlarda katılan katkı maddelerinin bu özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. 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 ürünlerin % saflıkları (toplam alkalite), % kristal miktarı, ürün miktarı ve elek boyutları belirlenmiştir. Bu analizler ETİ SODA A.Ş.'de kullanılan ASTM E 359 2010 metotlarına göre yapılmıştır. Aynı zamanda XRD ve SEM

analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek saflığa sahip sodyum karbonat, 0,1 g Mg(OH)₂ ilave edilen üründür. 1,0 g KOH eklenen numune en fazla kristale sahip olan üründür. Tane boyutu en uygun olan ürünler ise, katkı maddesi olarak KOH eklenen numunelerdir.

2016, xiii + 65 sayfa

Anahtar kelimeler: Trona, Sodyum karbonat, Kristalizasyon, Katkı maddeleri



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

DETERMINATION OF SODA ASH FROM TRONA ORE
EFFECT OF RECENT PRODUCT FEATURES ADDED IN THE PRODUCTION
OF ADDITIVES IN THE CRYSTALLIZATION STAGE

Zeynep ÖREN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assistant Prof. Derya Yeşim HOPA

In the production of soda ash from trona ore, the crystallization stage is important. Wherein this solution is produced in a crystalline sodium carbonate process. In this stage the importance is quality of the product obtained which is sodium carbonate should be high. Also, most efficient solution is required to obtain crystals.

The purpose of this study is the crystallization process conditions, soda ash (Na_2CO_3) to examine the effects on the crystal properties. Changes in physical and chemical properties of the crystals are analyzed with study is performed in different chemical additives. Crystal purity, grain size and morphology were specified then the effects on these features were investigated by adding different amounts of materials. The crystallization process performed under the Eti Soda A.Ş.'s laboratory conditions was designed to be appropriate for the Eti Soda A.Ş.'s operating conditions.

As a result of experiments, the percentage of purity, the percentage of crystal amounts, the product amounts of product obtained and sieve size were designated. These analyses were performed according to ASTM E 359 2010 methods which are

used in ETİ SODA A.Ş. Also the XRD and SEM analyses were performed. According to results, the high-purity sodium carbonate, the added product is 0,1 g $Mg(OH)_2$. 1.0 g KOH is added to the samples having a maximum crystalline product. The grain size most suitable products, samples are added KOH as an additive.

2016, xiii + 65 pages

Keywords: Trona, sodium carbonate, crystallization, additives



TEŐEKKÖR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, görüő ve önerileriyle beni yönlendiren, tüm çalışmam boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen çalışmama büyük katkı sağlayan değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Derya Yeşim HOPA hocama sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma 14.HIZ.DES.83 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi BAP tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne ve Afyon Kocatepe Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim.

Her konuda olduğu gibi bu çalışmamın tüm süreçlerinde de bana sonsuz destek ve cesaret veren, eşim Mustafa ÖREN, annem Ayşe TÜRKMEN, babam Tamer TÜRKMEN, ağabeylerim Mehmet ve Levent TÜRKMEN' e teőekkürlerimi sunarım.

Zeynep ÖREN

AFYONKARAHİSAR, 2016

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
RESİMLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Tronanın Oluşumu.....	4
2.2 Tronanın Kullanım Alanları	4
2.3 Türkiye’ de ve Dünyada Trona.....	6
2.4 Soda Külü.....	7
2.5 Soda Külü Üretim Yöntemleri.....	8
2.6 Trona Cevherinden Soda Üretim Yöntemleri	9
2.6.1 Seskikarbonat Prosesi	9
2.6.2 Monohidrat Prosesi.....	10
2.6.3 Karbonatlaştırma Prosesi	14
2.7 Kristalizasyon.....	15
2.7.1 Kristaller ve Çökme Kinetiği.....	15
2.7.2 Çekirdeklenme	16
2.7.2.1 Birincil Çekirdeklenme.....	17
2.7.2.2 İkincil Çekirdeklenme	19
2.7.3 Kristal Büyüme ve Kristal Büyüme Teorileri.....	19
2.7.3.1 Yüzey Enerji Teorisi.....	21
2.7.3.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorisi	22
2.7.3.3 Kinematik Teori.....	25

2.7.3.4 Difüzyon-Reaksiyon Teorisi	25
2.7.4 Doygun Çözelti – Çözünürlük – Aşırı Doygunluk	26
2.7.5 Katkı Maddeleri ve Safsızlıkların Etkisi	28
2.7.6 Kristalizasyon Sonucu Oluşan Katı Maddelerin Yapısı.....	30
3. MATERYAL VE METOT.....	33
3.1 Ağır Soda Külünde Toplam Alkalite Tayini.....	36
3.1.1 Deneyin Yapılışı	36
3.1.2 Deney Sonucunun Değerlendirilmesi.....	37
3.2 Ağır Soda Külünde Tane Boyutu Tayini	38
3.2.1 Deneyin Yapılışı	38
3.2.2 Deney Sonucunun Değerlendirilmesi.....	38
3.3 Kristal (Ürün) Miktarının Tayini	39
3.4 XRD (X-Işınları Difraktometresi) Tayini.....	39
3.5 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) tayini.....	39
4. BULGULAR.....	40
4.1 Standart Numunenin Üretimi.....	40
4.2 Katkı Maddeleri İlavesinin Ürün Üzerine Etkileri	43
4.2.1 Magnezyum Bileşiklerinin Ürün Verimi Üzerine Etkileri	44
4.2.2 Magnezyum Bileşiklerinin Ürün Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkileri .	46
4.2.3 Kalsiyum Bileşiklerinin Ürün Verimi Üzerine Etkileri.....	48
4.2.4 Kalsiyum Bileşiklerinin Ürün Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkileri	51
4.2.5 Potasyum Bileşiklerinin Ürün Verimi Üzerine Etkileri	53
4.2.6 Potasyum Bileşiklerinin Ürün Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkileri	56
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	59
5.1 Tartışma.....	59
5.2 Sonuç	61
6. KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Al	Alüminyum
Ca	Kalsiyum
HCl	Hidroklorik asit
Na ₂ O	Sodyum oksit
MgO	Magnezyum oksit
Mg(OH) ₂	Magnezyum hidroksit
(Na ₂ CO ₃)(NaHCO ₃) ₂ (H ₂ O)	Trona
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat, soda külü
CO ₂	Karbondioksit
H ₂ O	Su
NaHCO ₃	Sodyum bikarbonat
NaOH	Sodyum hidroksit, kostik soda
Na ₂ CO ₃ .H ₂ O	Sodyum karbonat monohidrat
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	Sodyum karbonat dekahidrat
NaCl	Sodyum klorür, tuz
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
CaO	Kalsiyum oksit
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
KOH	Potasyum hidroksit

Kısaltmalar

MTA	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
Atm	Atmosfer Birimi
Ppm	Milyonda Bir Birim
XRD	X-Işınları Difraktometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Birliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Seskikarbonat prosesi	13
Şekil 2.2 Monohidrat prosesi	13
Şekil 2.3 Karbonatlaştırma prosesi.....	14
Şekil 2.4 Kristalizasyon şematik gösterimi	16
Şekil 2.5 Çekirdeklenme mekanizması	17
Şekil 2.6 Büyüyen kristal-çözelti ara yüzeyi.....	20
Şekil 2.7 Kristal gelişim yüzeylerinin hızları, değişmez kristal	22
Şekil 2.8 Kristal gelişim yüzeylerinin hızları, üst üste birikme	22
Şekil 2.9 Bir büyüme ünitesinin köşelere eklenmesi.....	23
Şekil 2.10 Kossel modeli	24
Şekil 2.11 Vida şeklindeki yer değiştirmeden oluşan spiral gelişimi	25
Şekil 2.12 Kristal yüzeydeki basamakların iki boyutlu gösterimi.....	25
Şekil 2.13 Doygunluk-aşırı doygunluk grafiği	27
Şekil 2.14 Soda külü-su sisteminin faz diyagramı.....	28
Şekil 3.1 Eti Soda A.Ş. trona çözültisinden sodyum karbonat eldesi akış şeması	33
Şekil 4.1 İşletmede üretilen ve laboratuvarında üretilen standart sodanın XRD paternleri	41
Şekil 4.2 a) İşletmede üretilen standart sodanın SEM görüntüsü.....	42
b) Laboratuvarında üretilen standart sodanın SEM görüntüsü	43
Şekil 4.3 Magnezyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarı (ağ. %).....	45
Şekil 4.4 Standart sodanın ve 0,5 g MgO eklenerek elde edilen sodanın XRD paternleri	46
Şekil 4.5 a) 0,5 g MgO eklenerek elde edilen sodanın SEM görüntüsü.....	47
b) 0,5 g MgO eklenerek elde edilen sodanın SEM görüntüsü	48
Şekil 4.6 Kalsiyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarı (ağ. %).....	50
Şekil 4.7 Standart sodanın ve 0,5 g Ca(OH) ₂ eklenerek elde edilen sodanın XRD paternleri.....	51

Şekil 4.8 0,5 g Ca(OH)_2 eklenerek elde edilen sodanın SEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.9 Potasyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarı (ağ. %)	55
Şekil 4. 10 Standart sodanın ve 1,0 KOH eklenerek elde edilen sodanın XRD paternleri	56
Şekil 4.11 0,2 g K_2CO_3 eklenerek elde edilen sodanın SEM görüntüsü	58
Şekil 4.12 1,0 KOH eklenerek elde edilen sodanın SEM görüntüsü	58



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Soda külünün kullanım alanlarına göre dağılımı	5
Çizelge 2.2 Çeşitli ülkelerdeki doğal soda rezervleri	7
Çizelge 2.3 Kristal sistemleri	31
Çizelge 4.1 İşletmeden temin edilen 1301 numunesinin kristalizasyon sonrası analiz sonuçları ve işletme numunesi analiz sonuçları	40
Çizelge 4.2 Standart numunenin elek boyutları ve işletme numunesinin analiz sonuçları	42
Çizelge 4.3 Magnezyum bileşikleri eklenen ürünlerin kristal yüzdeleri	44
Çizelge 4.4 Magnezyum bileşikleri eklenen ürünlerin saflık yüzdeleri	44
Çizelge 4.5 Magnezyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarları (ağ.)	45
Çizelge 4.6 Mg(OH) ₂ katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek boyutları	46
Çizelge 4.7 MgO katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek boyutları	47
Çizelge 4.8 Kalsiyum bileşikleri eklenen ürünlerin kristal yüzdeleri	49
Çizelge 4.9 Kalsiyum bileşikleri eklenen ürünlerin saflık yüzdeleri	49
Çizelge 4.10 Kalsiyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarları (ağ.)	49
Çizelge 4.11 CaO katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek boyutları	51
Çizelge 4.12 Ca(OH) ₂ katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek boyutları	52
Çizelge 4.13 CaCO ₃ katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek boyutları	52
Çizelge 4.14 Potasyum bileşikleri eklenen ürünlerin kristal yüzdeleri	54
Çizelge 4.15 Potasyum bileşikleri eklenen ürünlerin saflık yüzdeleri	54
Çizelge 4.16 Potasyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarları (ağ.)	55
Çizelge 4.17 KOH katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek boyutları	56

Çizelge 4.18 K_2CO_3 katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek boyutları 57



RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 2.1 Beypazrđ trona rezervine genel bakış	7
Resim 3.1 Kristalizasyon dűzeneđi	34
Resim 3.2 Kristalizatűr balonu ve kuş yuvası ısıtıcı	34
Resim 3.3 Vakum pompası ile sűzme işlemi.....	35
Resim 3.4 Elde edilen kristaller	35



1. GİRİŞ

Bilindiği üzere ülkemiz jeolojik yapının bir sonucu olarak önemli sayıda maden çeşitliliğine sahip ve maden kaynakları yönünden zengin bir ülkedir. Bu kaynaklardan bir tanesi de önemi ve gerekliliği son yıllarda anlaşılan “Trona” cevheridir.

Tronanın kimyasal formülü; $(\text{Na}_2\text{CO}_3)(\text{NaHCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ 'dur. Trona sodyum karbonat, sodyum bikarbonat ve iki molekül su içeren bir mineraldir. Moleküler ağırlığı 226,03 gramdır.

Alkali bir mineral olan trona cevheri içerdiği organik maddelerin dağılışına bağılı olarak kahverengiden sarıya kadar değişen renklerde olabilir. Saf numunelerde genellikle beyaz renkli olan cevher, şeffaf kristalleşen tronanın Mohrs ölçeğine göre sertliği 2,5-3 ve yoğunluğu $2,1 \text{ g/cm}^3$ tür. Asitte köpürür, suda çözünmektedir ve ısının etkisi ile kalsinasyona uğrayarak soda külüne (Na_2CO_3) dönüşmektedir.

Trona cevheri, tabiatta doğal olarak bulunan soda minerallerinden en yaygın olanıdır. Doğal Soda Külü üretiminde kullanılan temel hammaddedir. Sodyum karbonat veya tabii soda olarak da adlandırılır. Suda çok kolay eridiği için yeryüzünün yüzey tabakalarında pek rastlanmaz ve genellikle başka madenler aranırken tesadüfen bulunan bir maden çeşididir.

İlk trona minerali ABD (Wyoming)' de petrol sondajları yapılırken bulunmuştur. Ülkemizde ise trona minerali 1979 yılında, Beypazarı'nın kuzeyinde MTA (Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü) Genel Müdürlüğü'nce yapılan kömür sondajları esnasında belirlenmiş ve 1980 yılında başlayan trona etütleriyle 23 050 metre sondaj yapılarak dünyanın bilinen ikinci büyük trona yatağı bulunmuştur. Saha işletilmek üzere 1985 yılında ETİBANK' a devredilmiştir.

Sodyum karbonat minerallerinden biri olan trona, doğal kaynaklardan yapılan soda külü (sodyum karbonat) üretiminde giderek artan bir hızla önem kazanmaktadır. Sentetik yöntemle yapılan soda külü üretiminin maliyetinin yüksek, üretim proseslerinin karmaşık olması ve çevre kirliliği yönünden yarattığı sorunlar dikkate alındığında, düşük enerjili basit üretim proseslerine dayanan doğal soda üretiminin önemi daha çok ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla bunun doğal hammaddesi olan trona mineralinin taşıdığı önem de günden güne artmaktadır.

Trona, doğal soda külü üretiminde kullanılan temel hammaddedir. Eski Mısır'da, doğal olarak oluşmuş tuzlu sular ve katı tuzlar cam üretiminde saf olmayan soda kaynağı olarak kullanılmıştır. 19. yüzyıla kadar da soda külü, bitki küllerinin liç edilmesi ile elde edilmiştir. 18. yüzyılda Avrupa'da yanmış yosun üzerine sıcak su dökülerek elde edilen kül suyu çamaşır yıkamada kullanılmıştır. İspanyolların bu yolla yaptıkları, barilla dedikleri hammadde %24-30 oranında Na_2CO_3 içermekteydi. Modern kimya sanayisinin, tuz, asit ve kireçten sodyum karbonat (Na_2CO_3) yapılmasını sağlayan Leblanch prosesi ile başladığı söylenebilir. Yöntem 1691'de Fransa'da keşfedilmekle birlikte, geniş olarak kullanımı İngiltere'de gerçekleşmiştir. 1856'da Ernest Solvey, amonyak-soda (Solvey) prosesini bulmuş, 1874'te ilk Solvey tesisi kurulmuştur. Bu yöntem günümüze kadar soda üretiminde önemini korumuştur.

Başlangıçta trona yatakları soda külü üretiminde Solvey sodasına (sentetik soda) destek niteliğinde görülmüş, ancak tronadan elde edilen sodanın ekonomik olmasından dolayı önem kazanmış ve ABD' de solvey metoduyla sentetik soda üreten fabrikaların birçoğu kapanmıştır.

Trona öncelikle cam üretiminde ve ayrıca kimya sanayinde sodyum silikat, sodyum kromit ve sodyum dikromat, sodyum bikarbonat, sodyum seskikarbonat gibi çeşitli maddelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Deterjan sanayiinde kullanımının yanı sıra; su tasfiyesinde, baca gazı desülfürizasyonunda, selüloz ve kağıt sanayinde, alümina üretiminde, sondaj çamurlarında, galvaniz kaplama banyolarında,

kurşun rafinasyonunda, bakır flotasyon konsantrelerinden telleryumun geri kazanılmasında, rafine edilmiş diatomitin üretiminde, fotoğrafçılıkta, brominin üretiminde, hidrojen sülfidin geri kazanılmasında, döküm kumlarında, tekstil sanayinde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, trona çözeltisinden soda külü üretiminde, ilave edilen katkı maddelerinin soda külü kristalizasyon verimliliği ve kristal özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık ve alıkonma süresi sabit tutularak ilave edilen farklı kimyasal katkı maddelerinin, farklı miktarlarda ilavesi ile birlikte; kristal oluşum verimliliği ve kristal özellikleri üzerine etkileri tespit edilmiştir. Kristalizasyon ortamına ilave edilen katkı maddeleri; kalsiyum bileşikleri (CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO), potasyum bileşikleri (K_2CO_3 , KOH) ve magnezyum bileşikleridir (MgO , Mg(OH)_2). 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 Eti Soda A.Ş. laboratuvarlarında yapılmıştır. Aynı zamanda kristallerin morfolojisi SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi ile ve kristallerin içerdiği fazların türleri XRD (X-ışınları difraktometresi) analizleri ile Afyon Kocatepe Üniversitesi bünyesindeki Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarlarında tespit edilmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Tronanın Oluşumu

Yapılan araştırmalar sonucunda trona yataklarının oluşumuna neden olan etkenler şu şekilde sıralanmıştır:

- Kapalı göl havzalarında, volkanik faaliyetlerden direkt olarak gelen sodyumca zengin küller ve göl civarında volkanik faaliyetler esnasında oluşan sıcak su kaynaklarının göle boşalması ve bol sodyum iyonu taşıması,
- Göl toplanma havzasına yayılan volkanizma ürünlerinden gelen yerüstü sularının sodyumca zengin birimlerden geçerken iyon alışverişi türünden meydana getirdikleri kimyasal tepkimeler,
- Bütün bu olaylar esnasında ortamdaki iklimin yarı kurak olması,
- Gölün içinde trona yataklanmasını sağlayacak fay ve kıvrımla oluşan, setlerin sağladığı paleocoğrafik çukurluğun olması,
- Tronanın çökmesi ve kristallenebilmesi için gerekli jeokimyasal şartların oluşması, bunlarda suyun pH'ının 12'den büyük olması, su derinliğinin az olması, su sıcaklığının ılık olması.
- Nemli iklimlerde gölde yaşayan alglerin çürümeleri ile CO₂ (karbondioksit) üretmeleri, gibi şartlardır (Anonim 2004).

2.2 Tronanın Kullanım Alanları

Trona esas olarak ticari alanda bazı yöntemler ve proseslerden geçirildikten sonra farklı dökme yoğunluklarında 'Doğal Soda Külü'ne dönüştürülür. Dökme yoğunluklarına göre de Doğal Soda Külü; 'Ağır Soda Külü' ve 'Hafif Soda Külü' olarak isimlendirilir.

Kullanım alanları şöyledir;

- Deterjan sanayinde,
- Su tasfiyesinde,
- Baca gazı desülfürizasyonunda,
- Selüloz ve kağıt sanayinde,

- Alümina üretiminde,
- Sondaj çamurlarında,
- Galvaniz kaplama banyolarında,
- Kurşun rafinasyonunda,
- Rafine edilmiş diatomitin üretiminde
- Fotoğrafçılıkta,
- Brominin üretiminde,
- Hidrojen sülfürün geri kazanılmasında,
- Döküm kumlarında,
- Tekstil sanayinde,
- Su arıtmada,
- Asit nötralizasyonunda,
- Parfümeride,
- Eczacılıkta,
- Reçinede,
- Tutkalda,
- Gıda imalatında.

Çizelge 2.1 Soda külünün kullanım alanlarına göre dağılımı.

Kullanım Alanı	Ağır Soda %	Hafif Soda %
Cam Kap	58	-
Düz Cam	29	-
Deterjan	4	15
Kimyasallar	7	50
Metal Rafinasyonu	-	25
Diğer	2	10

Başlıca kağıt ve tekstil sektörü olmak üzere daha pek çok sektörde de yan mamul olarak kullanılır. Trona topraktan çıkarıldığı şekliyle, sadece baca gazı desülfürizasyonunda ve bazı hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Genel olarak kullanım alanlarına bakıldığında ise doğal soda külünün yaklaşık %50'lik

bir oranla cam sanayinde, yaklaşık %27'lik bir oranla kimya sanayinde ve yaklaşık %11'lik bir oranla sabun ve deterjan sanayinde kullanıldığını görülmektedir. Örneğin, cam üretiminde her 1 ton cam üretimi için yaklaşık 200 kg ağır soda külü tüketimi gerekmektedir. Çizelge 2.1' de soda külünün kullanım alanlarına göre dağılımı verilmiştir.

2.3 Türkiye' de ve Dünyada Trona

Bugün dünyadaki işlenebilir trona rezervlerinin yaklaşık 40 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervin yaklaşık 38 milyar tonluk kısmı Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Türkiye, Ankara yakınlarında Beypazarı ilçesindeki yaklaşık 250 milyon ton rezerve ile dünyadaki en büyük ikinci trona rezervine sahiptir. Resim 2.1' de Beypazarı trona yatağı verilmiştir.

Dünyada bilinen trona yataklarının başlıcaları Amerika Birleşik Devletleri'nin Wyoming eyaletinde, Türkiye'de Beypazarı'nda ve Çin'deki Wusheng Gölü'nde bulunmaktadır. Bilinen en büyük trona yatakları dünya üzerindeki yatakların %95'ini temsil etmekte olan ABD'nin Wyoming eyaletindeki yataklardır. Toplam rezervi 114 milyar ton olup işletilebilir rezervi 52 milyar tondur. Bu eyalet aslında pek çok maden rezervini barındırması itibariyle zengin bir bölgedir.

Ankara ili Beypazarı ilçesinde bulunan trona rezervi Eti Soda A.Ş. tarafından işletilmekte olup, soda külü ve sodyum bikarbonat üretimi tesisi hammaddesi olan trona çözeltisinin elde edilmesi esnasında, madencilik yöntemi olarak "Çözelti Madenciliği" kullanılmaktadır. Çözelti madenciliği yöntemi; toprak yüzeyinde açılan bir sondaj kuyusu ile cevher yatağına ulaşarak, cevher karakteristiğine uygun bir çözücü, yani sıcak su ile çözündürme yapılması ve tronanın çözelti halinde yeryüzüne çıkartılması esasına dayanmaktadır.



Resim 2.1 Beypazarı trona rezervine genel bakış.

Beypazarı Trona rezervi, 1979 yılında Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü' nün yaptığı kömür sondaj çalışmaları sırasında tesadüfen tespit edilmiştir. Rezerv büyüklüğü ve tenör bakımından ABD ve Kenya'daki yataklardan sonra üçüncü sıradadır ancak fosil yataklar dikkate alındığında Wyoming- ABD'den sonra dünyanın en büyük ikinci trona yatağıdır. Çizelge 2.2' de doğal soda rezervleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 Çeşitli ülkelerdeki doğal soda rezervleri

Ülke	Rezerv (milyon ton)
ABD	23 300
Türkiye	842
Meksika	180
Botswana	363

2.4 Soda Külü

Soda külü; beyaz, kristalin, kuvvetli alkalın reaksiyonla higroskopik bir tozdur. Soğuk suda az miktarda çözünürken, (14 g/100 g çözücüde ve 15°C' de) 33 °C' de suda çözelti ağırlığının yaklaşık % 30' u (32 g/100 g) çözünebilir. Yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğü

azalır. Erime noktası 851°C' dir. Soda külü farklı iki yoğunlukta hafif soda külü ve ağır soda külü olarak satılır (Ataman 1985).

Ağır Soda Külü: Dökme yoğunluğu 0,96-1,06 g/cm³ arasında değişir. Ağır soda külü üretimi, hafif soda külünün hidratasyonu ile sağlanır. Ağır soda külü, düşük toz ihtiva eden serbest akışlı bir maddedir ve daha pahalı olmasına rağmen genel olarak toz oranının dezavantaj olarak kabul edildiği cam ve demir çelik endüstrilerinde kuru olarak kullanılmaktadır (Anonim 2004).

Hafif Soda Külü: Dökme yoğunluğu 0,51-0,62 g/cm³ arasında değişir, karbonasyon kulelerinden veya vakum kristalizatörlerinden kazanılan çökmüş sodyum külü daha ince taneli ve daha az serbest akışkanlıdır. Düşük ısılarda çabuk çözünme özelliğinden dolayı suda çözünme gerektiren durumlarda kullanılır (Deterjan ve çeşitli kimyasalların üretimi) (Anonim 2004).

2.5 Soda Külü Üretim Yöntemleri

Günümüzde soda külü üretiminin %70'i sentetik yoldan, %30'u da doğal yoldan yani trona cevherinden gerçekleştirilmektedir. Sentetik soda külü üretimi Solvey prosesi ile yapılmaktadır. Hammadde olarak tuz, amonyak ve kireçtaşı kullanılır. Sodyum klorür eriyiği, amonyak ve karbondioksit ile doymuşturarak amonyum bikarbonat elde edilir. Amonyum bikarbonat da tuz ile reaksiyona sokularak sodyum bikarbonat ve amonyum klorür üretilir. Sodyum bikarbonatın 177- 218 °C de kalsinasyonu ile hafif soda külü elde edilir. Amonyum klorür içeren sıvı amonyağın geri kazanılması için kireç ile reaksiyona sokulur. Bu arada ara ürün olarak kalsiyum klorür elde edilir.

Ağır soda külü üretimi hafif soda külünün sulandırılması ile sağlanır. Bunun sonucu daha büyük sodyum karbonat monohidrat kristalleri elde edilir. Daha sonra kurutma sonucu ağır soda külü üretilmiş olur.

Özetle tronadan elde edilen doğal soda külünün alternatifi 'Sentetik Soda Külü'dür. Sentetik soda külü üretimi için de; kaya tuzu, amonyak ve kireç kullanılmaktadır. Ancak sentetik soda külü üretimi için kullanılan yöntem ve proseslerde tesisten çıkan sıvı atıkların önemli miktarlarda klorür içermesi; deniz, göl, nehir gibi su yataklarını kirletmesi, ayrıca katı atıkların da zararlı maddeler içermesi nedeniyle önemli çevre kirliliği söz konusu olmaktadır. Bu nedenle de birçok ülkede sentetik soda külü üretim tesisleri kapatılmaktadır. Ayrıca, sentetik soda külü üretimi, tronadan elde edilen doğal soda külü üretiminden çok daha fazla bir maliyete neden olmaktadır. Tronadan elde edilen doğal soda külü, hem daha ucuza mal olması ve hem de çevreye hiçbir zararlı etkisi bulunmaması nedenleriyle çok daha fazla avantaj sağlamakta ve tüketiciler tarafından tercih edilmektedir (Anonim 2004).

2.6 Trona Cevherinden Soda Üretim Yöntemleri

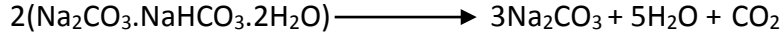
2.6.1 Seskikarbonat Prosesi

Seskikarbonat tuzu, tronanın bulunmasından önce de biliniyordu. Sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat içeren çözeltilerden, soğutmalı veya evaporitif kristalizasyon yöntemi ile elde edilebileceği de önceden bulunmuştur. Seskikarbonat prosesi bir saflaştırma prosesinden ibarettir ve çok geliştirilme ihtiyacı duyulmamıştır.

Tronayı sodaya dönüştürmek için kullanılan ilk yöntem olmuştur. Ancak verimi düşüktür ve yerini monohidrat prosesine bırakmaktadır.

Sodyum seskikarbonat suda inkongruent (uyumsuz) bir çözelti oluşturur. Bu durumda seskikarbonatın çözündürülüp safsızlıklardan arındırıldıktan sonra tekrar kristallendirilmesi problem oluşturmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çözündürme yapılırsa oluşan çözelti sodyum bikarbonatın kristalizasyon bölgesine düşer, bu nedenle direkt soğutma yapmak olanaksızlaşır (Anonim 2004).

Çözelti tamamen berraklaştırıldıktan sonra, kristal büyümesini kontrol eden bileşikler de ilave edilerek vakum kristalizatörlere beslenir. Çözelti 40-45°C'ye soğutularak iğne şeklinde seskikarbonat kristalleri elde edilir. Sonrasında santrifüjden geçirilen kristaller son olarak kalsinasyona gönderilir ve aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü şekilde soda külüne dönüştürülür.



Kalsinasyon, genellikle 200°C'de buhar borulu veya daha yüksek sıcaklıkta çalışan döner fırınlarda gerçekleştirilir.

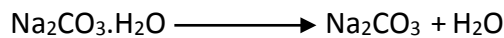
Seskikarbonat prosesinden elde edilen ürün "yarı ağır soda külü" adını alır ve döküm yoğunluğu 800 kg/m³'tür. Bu ürün ikinci bir kalsinasyona tabi tutularak yoğunluğu 960 kg/m³'e (ağır soda külü) çıkartılır (Anonim 2004).

2.6.2 Monohidrat Prosesi

Ankara ili Beypazarı ilçesinde Eti Soda A.Ş. tarafından işletilmekte olan tesiste soda külü üretiminde monohidrat prosesi kullanılmaktadır. Prosesin en önemli aşamalarından birisi kalsinasyondur. Kalsinasyon parametrelerinin iyi belirlenmesi gerekir. Bu aşama, daha sonra ürünün kalitesini etkileyecektir (Anonim 2004).

Beslenen cevherde nem miktarının fazla olması kalsinasyon verimini ve dolayısıyla enerji tüketimini arttıracaktır.

Buharlaştırmalı kristalizasyon 100°C'de gerçekleştirilir. 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.



Arıtma ünitesi: % 15 toplam alkaliteye sahip trona çözeltisi ana pompa istasyonundaki çözelti depolama tanklarından askıdaki katı maddelerin tutulması için öncelikle kum filtrelerle gönderilmektedir.

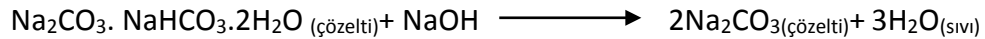
Daha sonra içeriğindeki toplam organik karbon, diğer safsızlıklar ve demir içeriğinden arındırılması için sırasıyla aktif karbon filtrelerinden ve α -selüloz filtrelerden geçirilmektedir.

Ön- ısıtma ünitesi: Arıtılmış çözelti, ön-ısıtma eşanjörlerinde, prosesten çıkan yüksek ısıli kondensatlar ile ön ısıtma işlemine tabii tutularak 80-95°C sıcaklığa getirilmektedir.

Yaş kalsinasyon (stripper)-buharlaştırma (evaporasyon) ünitesi: Sıcak trona çözeltisi yaş kalsinasyon-buharlaştırma birimlerine beslenmektedir. Yaş kalsinasyon ünitesinde, çözelti, içeriğindeki sodyum bikarbonatın (NaHCO_3) sodyum karbonata (Na_2CO_3) dönüştürülmesi için aşağıdaki reaksiyon uyarınca buharla muamele edilmektedir.



Çözelti konsantrasyonunu arttırmak amacıyla, 1. ve 2. kademe buharlaştırıcılarda, çözeltiliye sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilip buharlaşma işlemi yapılmaktadır. Reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Yaş kalsinasyon-buharlaştırma sisteminde çözeltildeki NaHCO_3 içeriği %5-6' dan, %1' e kadar düşürülmektedir. Buharlaştırmalar sonucu çözeltilinin toplam alkalitesi %15-17' den, %26-27' ye yükseltilmektedir.

Bu üniteden kazanılan buhar, buhar kompresörleri ile sıkıştırılıp enerjisi yükseltilerek tekrar yaş kalsinasyon ve buharlaştırıcıya geri verilerek, ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Bu ünite de sodyum bikarbonatın, sodyum karbonata dönüştürülmesi sonucu açığa çıkan gazlar soğutularak, içerdiği su yoğunlaştırılmakta ve elde edilen karbondioksit gazı, sodyum bikarbonat üretiminde değerlendirilmektedir.

Monohidrat kristalizasyon ünitesi: NaHCO_3 içeriği azaltılan ve toplam alkalitesi yükseltilecek çözelti, kristalizasyon ünitesine beslenmektedir. Çözelti bu ünite de buharlaştırılarak kristalize edilmektedir.

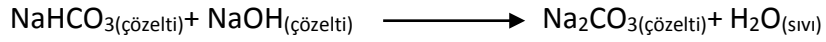
Buharlaştırma işleminden açığa çıkan kondensatlar ($95\text{-}103^\circ\text{C}$) ise, ön ısıtma işleminde ve çözelti madenciliği kuyularına sıcak su sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Ön ısıtma işleminden çıkan soğuk kondensatlar ($45\text{-}50^\circ\text{C}$) buhar kazanlarına su temini amacıyla demineralizasyon ünitesine gönderilmektedir (Anonim 2004).

Monohidrat santrifüj ünitesi: Kristalizasyon ünitesinde elde edilen ve sodyum karbonat monohidrat ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) kristalleri içeren (kristal+çözelti karışımı) santrifüjleme ünitesine gönderilmektedir. Burada, yoğun çözelti ve $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalleri birbirinden ayrılmaktadır. Yoğun çözelti kristalizasyon ünitesine geri beslenirken, diğer bölüm ise kurutma ünitesine gönderilmektedir.

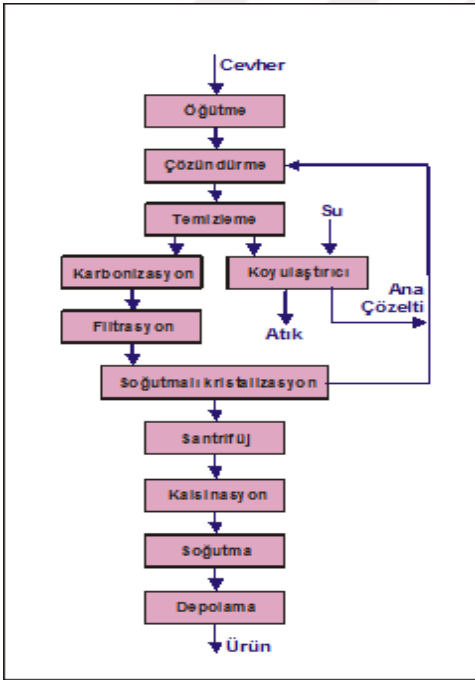
Ağır soda kurutma ünitesi: Santrifüjleme ünitesinden alınan $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalleri (maksimum %5 serbest nemli), kurutulmak amacıyla kurutma ünitesine beslenmektedir. Burada, akışkan yataklı kurutucularda kristal suyu, parçalanmış ve nemsizleştirilen kristaller susuz sodyum karbonat (ağır soda) olarak elde edilmektedir. Elde edilen ağır soda kristalleri depolama silolarına gönderilmektedir. Ağır soda kristalleri ambalajlarda veya dökme olarak pazara sunulmaktadır.

Dekahidrat ve purge hattı: Ağır soda külü üretimi ünitesindeki santrifüjden (monohidrat santrifüj) çıkan purge (alt çözelti), geri kazanılmak amacıyla, dekahidrat prosesine gönderilmektedir.

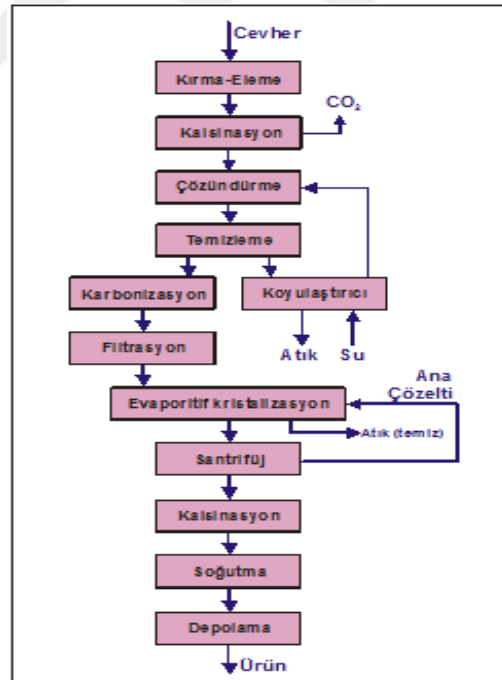
Purge çözeltisine %50' lik sodyum hidroksit (kostik soda) çözeltisi ilavesi yapılarak içeriğindeki sodyum bikarbonat tamamıyla sodyum karbonata çevrilmektedir.



Dekahidrat kristalinin, yapı olarak bünyesinde safsızlıkları barındırmama özelliğinden dolayı oldukça saf olan nemli sodyum karbonat dekahidrat kristalleri, eritme ünitesinde ısıtılarak eritilmektedir. Böylece elde edilen yoğun sodyum karbonat çözeltisi monohidrat kristalizasyon ünitesine geri beslenmektedir. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2' de seskikarbonat ve monohidrat prosesleri gösterilmektedir (Anonim 2004).



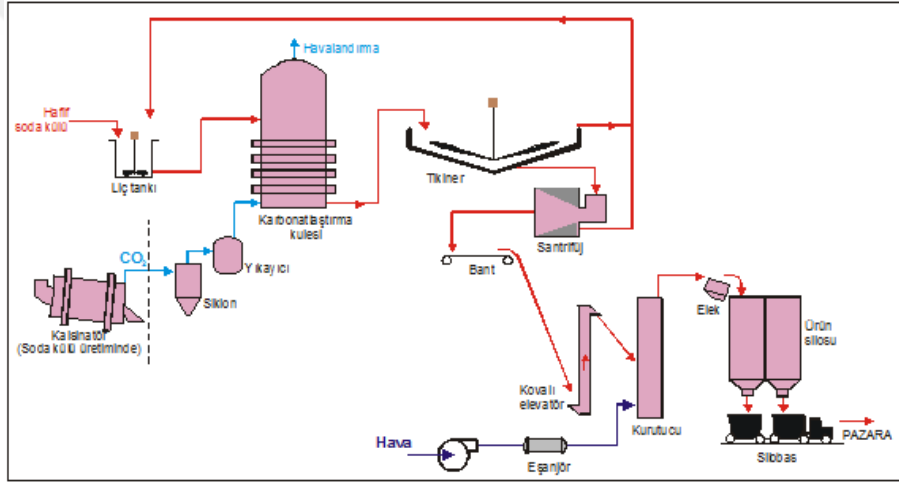
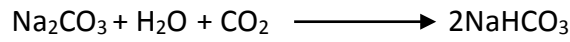
Şekil 2.1 Seskikarbonat prosesi.



Şekil 2.2 Monohidrat prosesi.

2.6.3 Karbonatlaştırma Prosesi

Ankara ili Beypazarı ilçesinde Eti Soda A.Ş. tarafından işletilmekte olan tesiste üretilen bir diğer ürün sodyum bikarbonattır. Karbonatlaştırma prosesi, karbonat içerikli çözeltiliye karbondioksit beslemesi yapılarak aşağıdaki tepkime uyarınca bikarbonata dönüştürme yapmak ve buradan sodyum bikarbonat kristalleri elde etmeyi kapsar. Karbonatlaştırma yaklaşık 15 atm basınç altında gerçekleştirilir. Şekil 2.3' de karbonatlaştırma prosesi gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Karbonatlaştırma prosesi.

Üretilen sodyum bikarbonat kristallerinin kalsinasyonu ile hafif soda elde etmek mümkün olmaktadır. Aksi halde elde edilen bikarbonat keki, kalsinasyonun gerçekleşmeyeceği düşük sıcaklıklarda kurutularak, sodyum bikarbonat kristalleri nihai ürün olarak üretilir.

Karbonatlaştırma prosesinde ihtiyaç duyulan CO₂ gazının bir kısmı baca gazlarından, bir kısmı ise bikarbonatın kalsinasyon ürünü olarak sağlanmaktadır. Trona kalsinasyonundan sağlanan CO₂, 2:1 oranında bikarbonat üretmek için yeterli olur. Örneğin, 100 ton toplam trona çözeltisi varsa, bu girdiden 50 ton sodyum bikarbonat

üretilmesi mümkündür. Daha fazla üretim arzu edilirse diğer bir CO₂ kaynağı daha sağlamak gereklidir.

Amaç hafif soda külü elde etmek ise sodyum bikarbonatın buharlı kurutucularda bozundurulmasıyla elde edilir. Çıkan su buharı yoğunlaştırılırken CO₂ gazı da tekrar karbonatlaştırma ünitesine geri gönderilir.

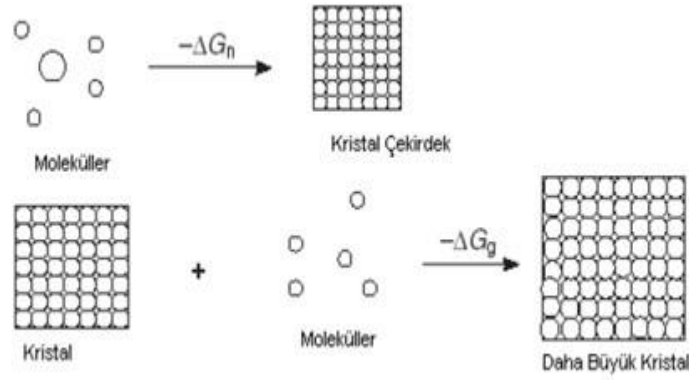
Karbonatlaştırmada önemli parametrelerden birisi sıcaklıktır. Tronanın inkongruent (uyumsuz) şekilde çözünmesi sırasında, özellikle 25°C-60°C arasındaki izotermlerde NaHCO₃ faz bölgesine direk olarak düşülebilmesi, çözme sıcaklığını belirlemede değişik seçenekler sağlamaktadır. Ancak en uygun sıcaklığın 50°C olduğu izlenmiştir.

Karbonatlaştırma sıcaklığı nihai ürün kalitesinin belirlenmesinde çok önemlidir. 50°C sıcaklıktaki çözeltiye aynı sıcaklıkta karbondioksit beslenerek bu çözeltilerin 20°C' ye yavaşça soğutulması sonucu %99 saflıkta NaHCO₃ kristalleri elde edilebildiği tespit edilmiştir (Anonim 2004).

2.7 Kristalizasyon

2.7.1 Kristaller ve Çökme Kinetiği

Atomları periyodik olarak tekrarlanan bir sıra ile düzenlenmiş, üç boyutlu katılara kristal denir. Bütün kristaller katı iken, bütün katılar kristal değildir. Kristal olmayan katılara genelde amorf katılar denir. Birçok madde, büyüme koşullarına bağlı olarak kristal veya amorf şeklinde katılaşabilir. Buna ek olarak, bazı maddeler aynı kompozisyonla fakat değişen atom dizilişleriyle farklı üç boyutlu kristal yapılar oluşturabilir. Farklı maddeler aynı üç boyutlu yapıya sahip olsalar da mikroskop altında incelendiği zaman şekil olarak farklı görünebilirler. Kristallerin doğasını ve sınıflandırılmasını anlamak için kristaller ve yapıları hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Kristal yapıyı inceleyen bilim dalına kristalografi denir (Myerson 2001).



Şekil 2.4 Kristalizasyonun şematik gösterimi (Jones 2002).

Kristalizasyon çekirdeklenme ve kristal büyüme olmak üzere iki basamaktan oluşan ve serbest enerji gerektiren bir prosestir. Şekil 2.4' de bu proses gösterilmektedir.

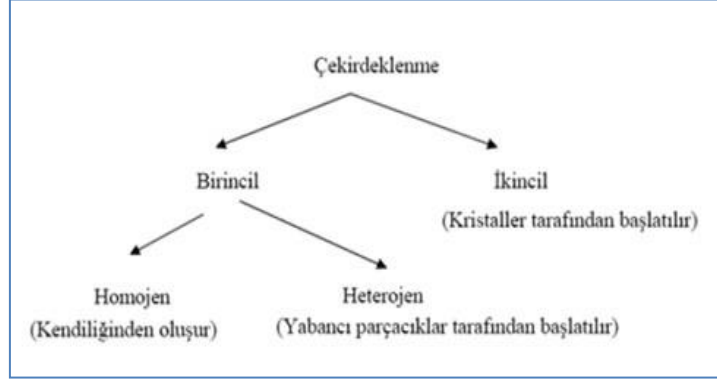
Hem çekirdeklenme hem de kristal büyümesi aşırı doyumluğun derecesine bağlıdır, fakat çekirdeklenme kristal büyümeye göre aşırı doyumluk derecesinden daha çok etkilenir ve daha fazla serbest enerji gereksinimi duyar. Bunu takiben kristaller dağılılabılır veya topaklanır, buna bağlı olarak tanecik boyutu ve sayıları değişir (Jones 2002).

Endüstriyel kristalizasyonda, kristal görünümünü ve ürünün akış karakteristiğini bozması, malzemenin işlenmesi ve paketlenmesinde zorlaştırıcı özellikler vermesinden dolayı bazı kristal türleri istenmez. Granül ve prizmatik kristal en çok tercih edilen kristal şeklidir. İğne ve levha şeklindeki kristaller bazı özel durumlar için istenebilir (Mullin 2001).

2.7.2 Çekirdeklenme

Çekirdek (nüklei) embriyoların şekillenen ilk halleridir, birkaç nanometre boyutunda oluşur, zamanla büyüyerek gözle görülebilir büyüklükteki kristal haline gelir. Çekirdeklenme, katı fazın ilk oluşumdur. Aşırı doyum çözeltilerde moleküllerin veya

iyonların kümeleşmesi ve topaklanmasıyla oluşur, oluşan tanecikler tekrardan çözünmek yerine giderek büyürler (Jones 2002).



Şekil 2.5 Çekirdeklenme mekanizması (Mullin 2001).

Çekirdeklenme birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil 2.5’ te çekirdeklenme mekanizması verilmiştir.

Bu sınıflandırma için temel kriter, bir katı fazın varlığı yada yokluğudur. Birincil çekirdeklenme kristalize olmuş madde yokluğunda olurken, ikincil çekirdeklenme kristal varlığına bağlıdır. Heterojen çekirdeklenme, herhangi yabancı bir yüzey tarafından başlatılırken, homojen çekirdeklenme için katı faz istenmez (Nyvlt and Ulrich 1995).

2.7.2.1 Birincil Çekirdeklenme

Birincil çekirdeklenme, çekirdeklenmenin “klasik” şeklidir. Çoğunlukla yüksek aşırı doymunluk seviyelerinde oluşur ve bu yüzden aşılı olmayan kristalizasyon veya çökme proseslerinde yaygın olarak görülür. Birincil çekirdeklenme; berrak çözeltide kendiliğinden gözlenen “homojen çekirdeklenme” ve yabancı taneciklerin, çözeltide süspansiyon halinde veya katı yüzeylerde bulunduğu durumda gözlenen “heterojen çekirdeklenme” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Jones 2002).

Homojen çekirdeklenme prosesi, aşırı doymun çözeltide kararlı çekirdekçiklerin oluşmasıyla açıklanmaktadır (Jones 2002).

Moleküllerin kritik kümeye eklenmesi çekirdeklenmeyle sonuçlanır ve bunu takiben de çekirdekler oluşur. Benzer olarak bir çözelti içindeki iyon ya da moleküller kısa ömürlü moleküller oluşturmak için etkileşimde bulunurlar. İlk başta kısa zincirler ya da düz tek tabakalar meydana gelir ve kristalin küme yapısı oluşturulur. Hızlı bir şekilde oluşan proseste çekirdeklenme, sadece aşırı doymunluğun fazla olduğu bölgelerde devam eder ve pek çok embriyo ya da çekirdek olgunlaşmadan kalır. Bunların yapısı kararsız olduğundan, tekrar çözünebilme özelliğine sahiptirler. Büyümekte olan çekirdek kritik büyüklüğü aşarsa, yukarıda da anlatıldığı gibi, akışkanın aşırı doymunluğundan dolayı kararlı hale geçer. Kritik çekirdek adını verilen moleküllerin ya da iyonların yapısı bilinmemektedir ve doğrudan inceleme yapılabilmesi için çok küçüktürler. Bunlar neredeyse mükemmel şekle sahip minyatür kristaller olabilirler (Hoare and McInnes 1976).

Çekirdeklenme prosesinin klasik teorileri, Gibbs ve Volmer' in termodinamiğe ait görüşlerinden, Becker' in modifikasyonlarından, Döring ve diğerlerinden esinlenerek tartışılmıştır. Bu teorilerin kritik noktası, yüzeyler arası gerilime dayanıyor olmasıdır. Homojen çekirdeklenme teorisine göre, çekirdeklenme hızı ara yüzeydeki yüzey gerilimi azaldığında artmaktadır. Yüzey aktif maddeler azaldıklarında, çözeltideki varlıkları çekirdeklenme hızını önemli miktarda arttırmaktadır. Koordinasyon kompleksi oluşturmaya eğilimli çok aktif inorganik katkı maddeleri, çekirdeklenme hızını düşürürler, ayrıca etkileri daha kuvvetlidir ve kompleks kararlılığı daha yüksektir (Nyvlt ve Ulrich 1995).

Heterojen çekirdeklenme, çözelti içindeki yabancı çekirdekçiklerin veya fazların varlığıyla gerçekleşir ve düşük aşırı doymunluk seviyelerinde kayda değer hale gelir. Ancak, homojen ve heterojen çekirdeklenmeyi birbirinden ayırmak çoğunlukla zordur (Jones 2002).

Heterojen çekirdeklenmede, yabancı maddeler bir bakıma katalizör görevindedir. Katalizör etkisi çekirdeklenmedeki enerji sınırını düşürür ve buna bağlı olarak ara yüzey gerilimi azalır.

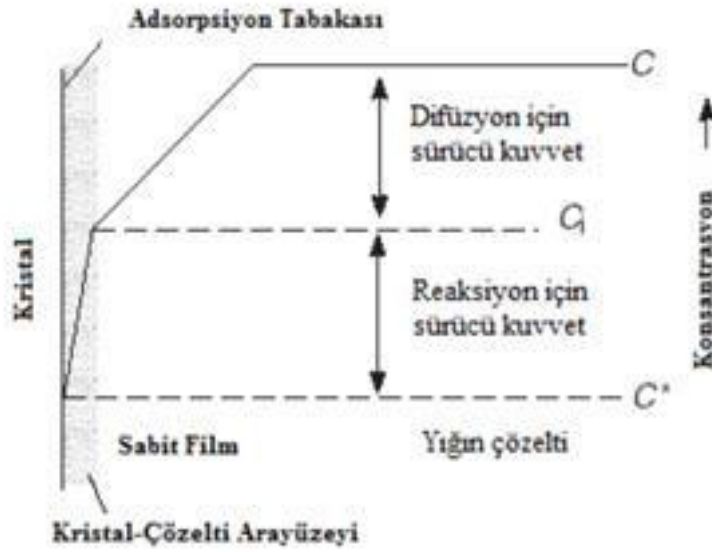
2.7.2.2 İkincil Çekirdeklenme

İkincil çekirdeklenme, bir kristalizatör içinde çekirdeklenme neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanabilir (Doğan, 1997). İkincil çekirdeklenmenin mekanizmalarından biri de ara faz tabakasının mekanizmasıdır. Katı yüzeyde, akışkanın kesme kuvvetleri nedeniyle çözeltiliye geçen daha az veya çok bir araya toplanmış gruplar mevcuttur. Bu gruplar, kritik büyüklüğe ulaşırsa yeni çekirdekler oluşturabilirler (Nyvlt ve Ulrich 1995).

Kristal-karıştırıcı temasları kristalizatör içindeki ikincil çekirdeklenme için önemli bir sebeptir. Böyle bir etki için olasılık, doğrudan karıştırıcının hızıyla orantılıdır. Temas halindeki maddelerin relatif sertlikleri de düşünülmesi gereken bir faktördür; metal bir itici, polietilen gibi yumuşak bir maddeyle kaplı bir iticiden daha yüksek çekirdeklenme hızı verir. Aşı kristal büyüklüğünün ikincil çekirdeklenme üzerinde etkili olmasının birçok sebebi vardır. Örneğin karıştırmalı sistemlerde, daha büyük temas olasılıkları ve çarpışma enerjileri nedeniyle büyük tohumlar, küçük tohumlara göre çok daha fazla ikincil çekirdek oluştururlar (Mullin 2001).

2.7.3 Kristal Büyüme ve Kristal Büyüme Teorileri

Kristal büyüme, Şekil 2.6' da görüldüğü gibi katı fazların sebep olduğu difüzyon ve birleşme prosesidir. Çözünen moleküller/iyonlar sıvı fazda difüzyon ile kristalin büyüyen yüzeyine ulaşırlar. Yüzeydeki adsorpsiyon katmanı sayesinde uzay kafesi içinde düzenlenirler (Jones 2002).



Şekil 2.6 Büyüyen kristal-çözelti ara yüzeyi (Jones 2002).

Difüzyon basamağı ve ara yüzey basamağı çözelti aşırı doymun olmadıkça gerçekleşmemektedir. Kristal büyüme hızı, bir kristalin yüzeye dik doğrultuda kristal yüzeydeki yer değiştirme hızı olarak ifade edilebilir. Kristallerin farklı yüzlerinin farklı lineer büyüme hızları vardır. Özgün yüzeylerin büyümesi farklı hızlarda olduğu zaman kristal şekillerinde çeşitlilikler oluşur, kristalin doğası en yavaş büyüyen yüzleyle belirlenir. Bu yüzden çözültide kristallerin büyümesi iki temel prosesi gerektirir:

1. Çözeltiden kristal yüzeye difüzyon, konveksiyon veya bu iki mekanizmanın kombinasyonu ile kütle aktarımı.
2. Maddenin kristalin kafes bölgelerine yüzey birleşmesiyle dahil olması yüzey reaksiyon prosesi olarak tanımlanmaktadır.

İkinci basamak birkaç aşamaya bölünebilmektedir:

- i. İlk olarak büyüme ünitesinin kristal yüzey üzerine adsorplanması.
- ii. Çözünme kabuğunun bırakılması, takiben büyüme ünitesinin kafese dahil oluncaya veya adsorpsiyon katmanını terk ederek çözültiye dönünceye kadar adsorpsiyon katmanının içine difüze olması.

iii. Büyüme ünitesinin kafeste tutabileceği bir noktaya ulaşması halinde, son kafes birleşmesinden önce kalan çözünme kabuğunu kaybeder.

Kinetik proses ardışık olarak gerçekleştiği için çözelti konsantrasyonu kendini ayarlar ve böylece yatışkın halde, iki basamağın da hızları eşit olur. Birçok durumda, birden fazla mekanizma, kristal büyüme hızını etkiler. Eğer farklı mekanizmalar paralel olarak gerçekleşirse, hızlı olan mekanizma toplam büyüme hızını kontrol eder. Eğer prosesler yüzey reaksiyonunu takip eden yığın difüzyon durumundaki gibi seri olarak gerçekleşirse, yavaş olan mekanizma toplam büyüme hızını kontrol eder.

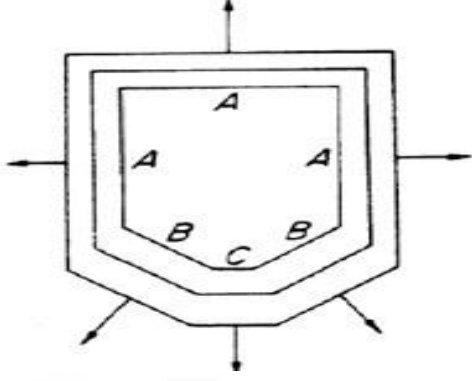
2.7.3.1 Yüzey Enerji Teorisi

Gibbs tarafından 19. yüzyıl sonlarında ortaya konulmuş olan teori, kristal büyümesini açıklamak için ortaya atılmış ilk teorilerdendir (Doğan 1997). Eğer bir kristalin aşırı doymun bir çözelti içerisinde gelişmesine izin verilirse, değişik yüzeylerin gelişmesi denge şeklinde yani, verilen bir hacim için tüm kristalin toplam yüzey serbest enerjisi minimum olacak şekilde sağlanmalıdır.

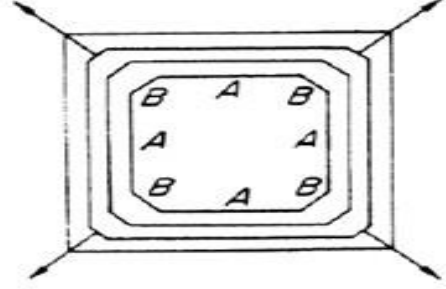
Yüzey enerjisi ile yüzeyin büyüme hızı, kendi kafes düzleminin ağ veya kafes yoğunluğuyla ters orantılıdır. Diğer bir deyişle yüksek indeksli yüzeyler, düşüklerden daha hızlı büyümektedirler.

Geometrik olarak düzenli kristallerin özel durumları hariç büyüme hızı bir yüzeyden diğer yüzeye değişmektedir. Şekil 2.7 büyürken geometrik şeklini koruyan bir kristalin ideal durumunu göstermektedir. Bu tür bir kristale değişmez kristal denir. Üç eşit A yüzeyi eşit hızda büyür, daha küçük B yüzeyi daha hızlı büyür, en küçük C yüzeyi ise hepsinden hızlı büyür. Benzer fakat tersine bir davranış bu tip bir kristal bir çözücü içerisinde çözüldüğünde de gözlenebilmektedir. C yüzeyi diğer yüzeylerden daha hızlı çözünür fakat kristalin keskin hatları çözünme başladığında hemen kaybolmaktadır. Pratikte kristal, büyüme esnasında geometrik benzerliğini daima korumaz; daha küçük, hızlı gelişen yüzeyler çoğu kez elenir ve kristal gelişiminin bu şekli, üst üste birikme

olarak bilinir. Şekil 2.8' de bu çeşit bir kristalin değişik kademelerini gösterir. A yüzeyinden daha hızlı gelişen daha küçük B yüzeyi yavaş yavaş şekilden kaybolur.



Şekil 2.7 Kristal gelişim yüzeylerinin hızları, değişmez kristal.



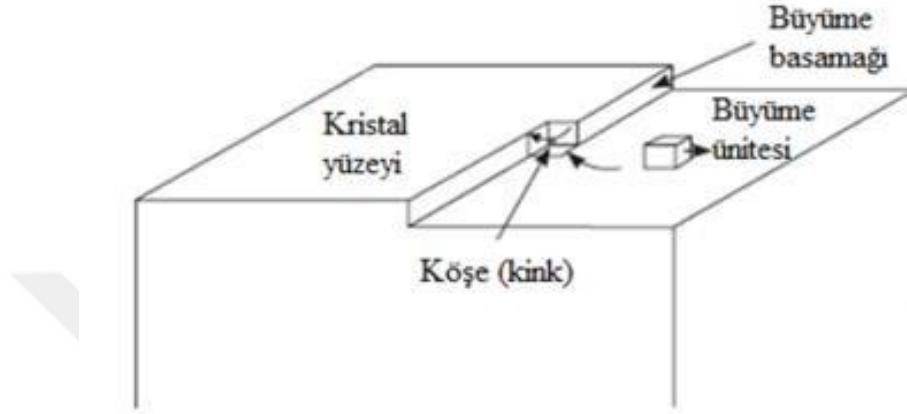
Şekil 2.8 Kristal gelişim yüzeylerinin hızları, üst üste birikme.

2.7.3.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorisi

Kristal büyüme mekanizması kavramı, kristal yüzeyi üzerinde çözünen atom veya moleküllerin adsorplanmış bir tabakasının varlığı temeline dayanır ve ilk olarak Volmer tarafından ileri sürülmüştür. Diğer birçok çalışanlar da buna katılmış ve Volmer' in orijinal tezini geliştirmişlerdir.

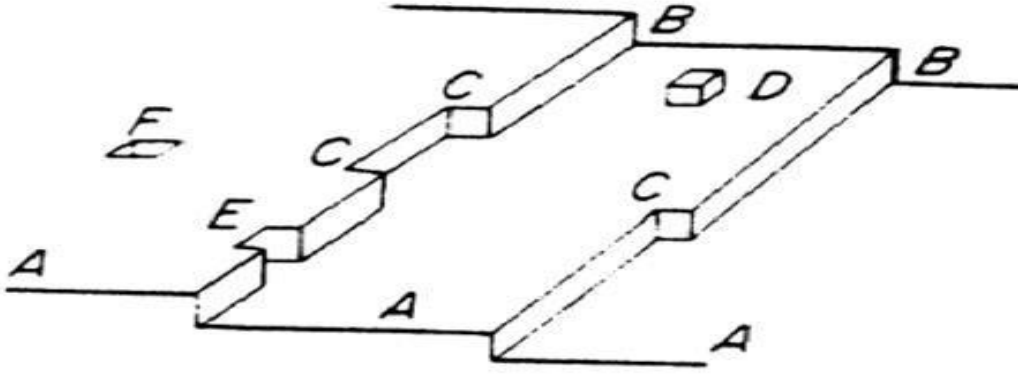
Volmer' in teorisi veya Gibbs-Volmer teorisi termodinamik nedenler temeline dayanır. Kristallenen madde birimleri kristal yüzeyine ulaştıklarında hemen kristal kafesine yerleşmezler, buna karşılık serbestlik derecelerinden birini kaybeder ve kristal yüzeyi üzerine serbestçe göç ederler (yüzey difüzyonu). Böylece, ara yüzeyde bütünleşen birimlerin gevşek olarak bir adsorplanmış tabakası oluşur ve dinamik denge bu tabaka ve çözelti arasında kurulur. 1 nm (nanometre) ve 10 nm arasında bir kalınlığa sahip olan bu adsorpsiyon tabakası veya diğer adıyla üçüncü faz, kristal gelişmesi ve ikincil çekirdeklenmede önemli bir rol oynar.

Şekil 2.9' da gösterildiği gibi atomlar, iyonlar ve moleküller kristal kafesi üzerindeki çekim kuvvetinin en fazla olduğu aktif merkezlerden yapıya bağlanırlar. İdeal şartlar altında, bu yapı oluşturucu adımlar tüm yüzeyi kaplayıncaya kadar devam edecektir (Mullin 2001).



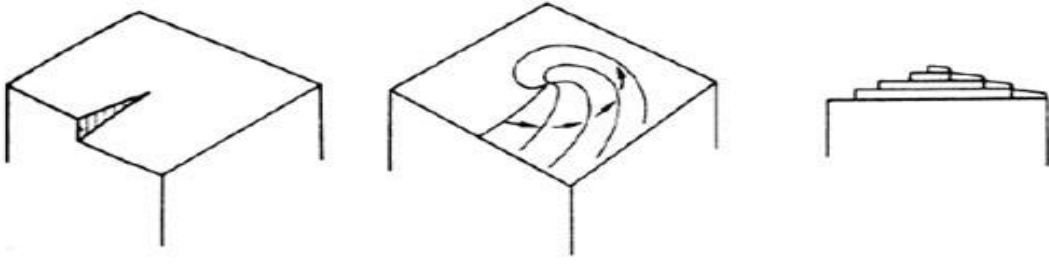
Şekil 2.9 Bir büyüme ünitesinin köşelere eklenmesi (Jones 2002).

Bir kristalin büyüme hızı, adsorpsiyon tabakasının oluşum hızına ve katı madde birimlerinin kristal kafesi tarafından yakalanma hızına bağlıdır (Doğan, 1997). Büyüyen kristal yüzeyleri için Kossel Modeli Şekil 2.10' da gösterilmektedir. Bu modele göre, bir düz kristal yüzeyinin bir veya daha fazla köşe (kink) içeren tek bir atom yüksekliğinde hareket eden tabakalar tarafından meydana geldiği düşünülmüştür. Buna ek olarak, kristal yüzeyi üzerinde gevşekçe adsorplanmış büyüme birimleri (atomlar, moleküller ve iyonlar), yüzeylerde ve kenarlarda boşluklar olacaktır. Büyüme birimleri, köşelerde kristal içerisine en kolay katılanlardır; köşeler basamak boyunca hareket eder ve sonunda yüzey tamamlanır.



Şekil 2.10 Kossel modeli: (A) düz yüzey, (B) basamaklar, (C) köşeler (kinkler), (D) yüzeye adsorplanan büyüme ünitesi, (E) kenar boşlukları, (F) yüzey boşlukları (Mullin 2001).

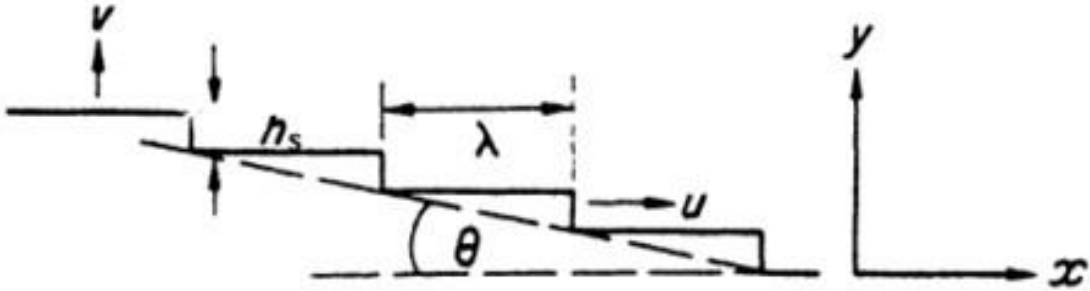
Kristal, en hızlı tamamen köşelerle kaplandığında büyür ve maksimum gelişme hızı kuramsal olarak hesaplanabilir. Herhangi bir zaman diliminde birkaç köşenin yüksek bir değerde kalması olası değildir, mesela, kırılmış kristal yüzeylerinin hızlıca iyileştiği ve sonra daha yavaş bir hızla gelişmeye devam ettiği iyi bilinir. Bununla birlikte bir çok kristal yüzeyleri birlikte oldukça hızlı gelişebilir. Buradan da Kossel Modeli' nin ve modelin yüzey çekirdeklenmesine olan bağlılığı düşük aşırı doygunlukta gelişme için gerçekçi olmadığı sonucu çıkarılmalıdır. Bu ikileme bir çözüm Frank tarafından, birkaç kristalin ideal tabaka modeliyle bile kristal şeklinde kusurlar meydana gelmeksizin büyüdüğünü kabul ettiği zaman gelmiştir. Birçok kristal, tabakaların yüzeyde şekillenmesi ve büyümeyi ilerletmesine sebep olan değişimler içerir. Vida şeklindeki yer değiştirmeler oluştuğunda, kristal yüzeyi sürekli olarak bir merdiven gibi gelişebilir. Şekil 2.11' de vida şeklindeki yer değiştirmeden başlayarak art arda gelen rafların spiral şeklinde gelişmesini göstermektedir. Spiralin bu kavislenmesi belli bir maksimum değer üzerine çıkamaz (Mullin 2001).



Şekil 2.11 Vida şeklindeki yer değiştirmeden oluşan spiral gelişimi (Mullin 2001).

2.7.3.3 Kinematik Teori

Kristallerin tabaka olarak büyümesini iki proses sağlanmaktadır; kristal yüzeyde tabakaların oluşması ve bunu takiben yüzey boyunca tabakaların hareketidir. Basamakların eşit olmayan mesafeleri, Frank'ın kristal büyümesinde kinematik teoriyi geliştirmesine neden olmuştur. Şekil 2.12' de kristal yüzeydeki basamakların iki boyutlu gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12 Kristal yüzeydeki basamakların iki boyutlu gösterimi (Mullin 2001).

2.7.3.4 Difüzyon-Reaksiyon Teorisi

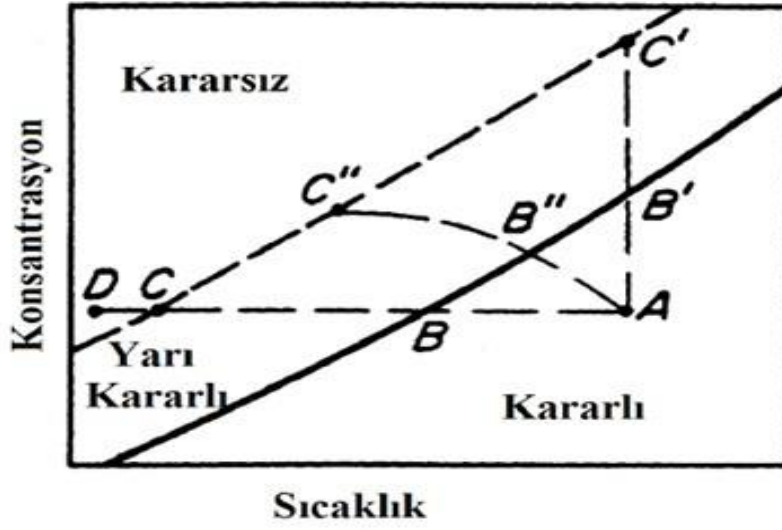
Bu teori hakkındaki çalışmalar Noyes ve Whitney tarafından yapılmıştır. Bunlar, gelişen bir kristal yüzeyinde toplanan katının önemli bir difüzyonel proses olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca kristallenmenin çözünmenin tersine bir proses olduğunu ve her iki

prosesinde hızlarının katı yüzeyindeki ve çözelti yığını içerisindeki konsantrasyon farklarından ileri geldiğini kabul etmişlerdir.

Kristalizasyon mutlaka çözünmenin tersidir diye bir şey yoktur. Aynı sıcaklık ve konsantrasyon şartlarında, bir madde kristallenme hızından daha hızlı çözünür. Sulu bir çözeltide büyüyen sodyum klorat kristallerinin yüzeyleri yakınında çözelti konsantrasyonlarının tespit edilmiş olmasıdır (Miers 1904).

2.7.4 Doygun Çözelti – Çözünürlük – Aşırı Doygunluk

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere doygun çözelti denir. Çoğunlukla denge doygunluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltiler hazırlamak mümkündür. Bu tür çözeltiler aşırı doygun çözelti olarak adlandırılır. Bütün kristalizasyon işlemleri için aşırı doygunluk durumu önemli bir gerekliliktir. Ostwald 1897 yılında, kendi kendine birincil çekirdeklenmenin gerçekleştiği veya gerçekleşmediği aşırı doygun çözeltileri sınıflandırmak amacıyla kararsız ve yarı kararlı terimlerini ortaya koymuştur. Miers ve Isaac' ın 1906 ve 1907 yıllarındaki aşırı doygunluk ve kendi kendine çekirdeklenme arasındaki ilişkiyle ilgili çalışmaları, doygunluk ve aşırı doygunluk grafiğinde yarı kararlı bölgenin grafiksel olarak gösterilmesini sağlamıştır. Şekil 2.13' te altta bulunan devamlı eğri, çözünürlük eğrisidir. Üstteki kesikli eğri ise, kontrolsüz kendi kendine kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve konsantrasyonları gösteren süper çözünürlük eğrisidir. Süper çözünürlük eğrisinin grafikteki yeri, aşırı doygunluğun meydana geldiği hızdan, karıştırma şiddetinden, safsızlıkların varlığından ve çözeltinin termal doğasından oldukça etkilenir (Erdemir 2011).



Şekil 2.13 Doymunluk-aşırı doymunluk grafiği (Mullin 2001).

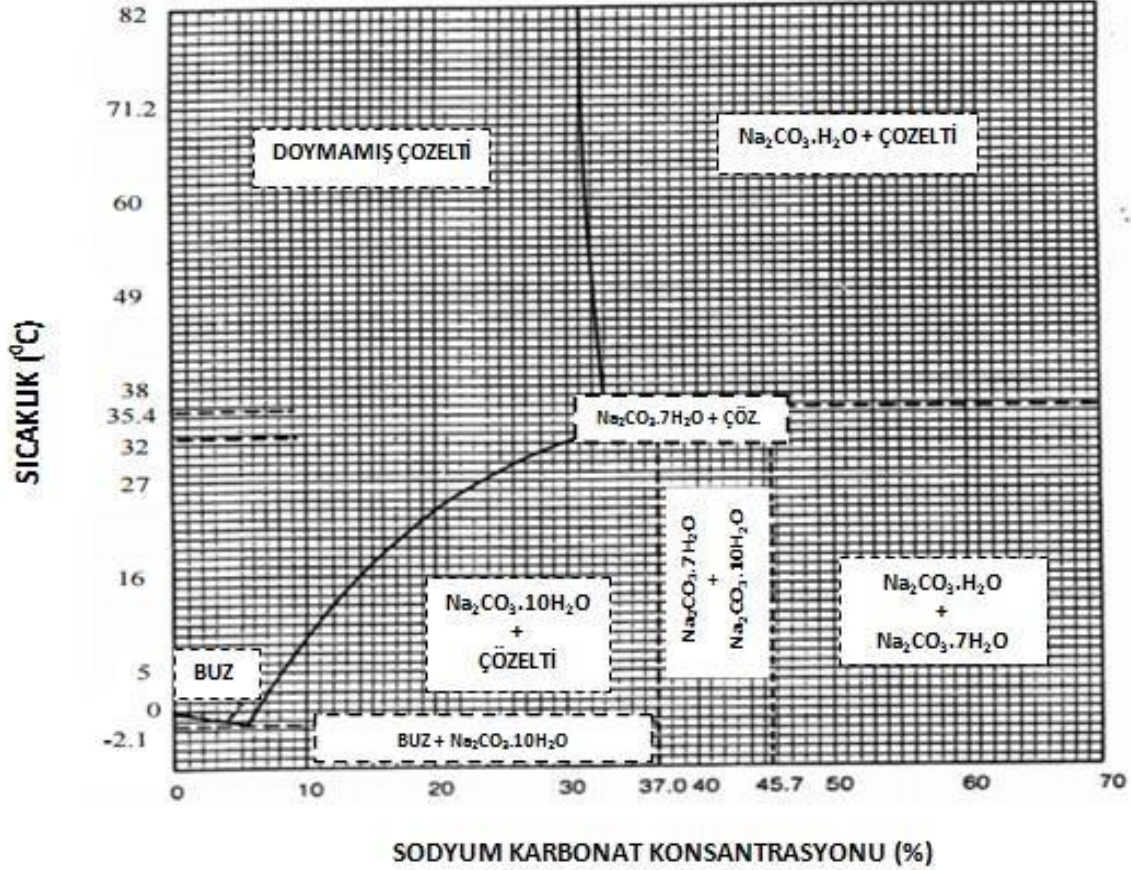
Süper çözünürlük eğrisi iyi tanımlanmamış olmakla birlikte, süper çözünürlük bölgesi içinde yarı kararlı bölge bulunduğu ile ilgili hiçbir şüphe bulunmamaktadır. Böylelikle grafik üç bölgeye ayrılmaktadır:

1. Kristalizasyonun imkansız olduğu kararlı (doymamış) bölge.
2. Çözünürlük eğrisi ve süper çözünürlük eğrisi arasındaki kalan alanda kendi kendine kristalizasyonun mümkün olmadığı, yarı kararlı (aşırı doymun) bölge. Buna rağmen yarı kararlı çözelti içine aşırı kristal yerleştirilirse, bunun üzerinde büyüme meydana gelir.
3. Kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu fakat kaçınılmaz olmadığı, kararsız veya aşırı doymunluk bölgesi.

Şekil 2.14' de soda külü-su sisteminin faz diyagramı verilmiştir. Bu faz diyagramında, sıcaklık ve sodyum karbonat konsantrasyonu parametreleri baz alınarak sıvı faz ile katı sodyum karbonatın denge hali gösterilmektedir. Bu diyagramda, eğri çözünürlüğü izleri, $-2,1^{\circ}\text{C}$ ve 82°C arasındaki sıcaklıklar için, yüzde Na_2CO_3 olarak ifade edilir.

Faz diyagramının sol üst tarafı tam çözünürlüğün elde edildiği doymamış çözelti bölgesini göstermektedir. Eğrinin altında kalan kısmın sağında katı madde, çözelti ile birlikte bulunmaktadır ya da sıvı faz tamamen kaybolmaktadır. $35,4^{\circ}\text{C}$ ' nin üzerinde doymuş sulu çözülden küçük kristaller ayrılmaktadır. 32°C ve $35,4^{\circ}\text{C}$ arasında % 45,7

Na_2CO_3 ve % 54,3 su içerir. $32\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin altında $-2,1\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde çamaşır sodası olarak adlandırılan sodyum karbonat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) oluşur (Örgül 2003).



Şekil 2.14 Soda külü- su sisteminin faz diyagramı (Soda Ash 1992).

2.7.5 Katkı Maddeleri ve Safsızlıkların Etkisi

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. İstemedi 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 (Mersmann 2001).

Kristal saflığını etkileyen en önemli iki fiziksel olay adsorpsiyon ve inklüzyondur. Bazı özel durumlar haricinde (örneğin porlu yapıya sahip zeolitler) inorganik kristaller, bu temel özelliği gösterir. Bu nedenle adsorpsiyonla oluşan safsızlık genelde yüzeye adsorbe olan çözelti nedeniyle meydana gelir. Su ile yıkama ile giderilebilen bu safsızlık, yıkama etkinliği düştükçe artan konsantrasyonlarda üründe kalır. Bu tip safsızlıkta kristalin içi oldukça safken dış yüzeyi daha kirlidir (Myerson 2001).

Kristalizasyonda görülen bir diğer önemli sorun kristallerin fiziksel nedenlerle birleşerek aglomeralar oluşturmasıdır. Birden çok kristal kümesinin birleşmesi sadece yapısal bozukluğunun artmasına neden olmaz aynı zamanda bu kümelerin arasına sıkışan çözelti nedeniyle önemli saflık problemine de neden olur. Genel olarak inklüzyon (içe kapatma) veya oklüzyon (dışta kapatma) olarak tanımlanan bu yapılar kristal ürünlerin en önemli safsızlık kaynağıdır. Kristal yapı içinde aglomerasyon dolayısıyla boşluklar oluşursa bu boşluklara yerleşen çözelti kristal ürünün önemli bir safsızlık kaynağını oluşturur. Bu tip safsızlık oluşumu inklüzyon (çözeltinin içe kapatılması) olarak adlandırılmakta olup inklüzyonla oluşan safsızlığın giderilmesi yüzeye adsorbe olan kadar kolay değildir. Safsızlık giderilmesi için çözeltiyi içinde tutan cebin delinmesi gerekir. Bu delinme kristalin önemli ölçüde çözülmesi anlamına geldiği için ekonomik değildir. Bu nedenle çözelti depolama özellikli bu tip ceplerin oluşumu önlenmelidir. Ayrıca zayıf yapıli aglomeralar, depolama ve taşıma esnasında kırılarak içe kapatılan ana çözelti serbest hale gelir ve ürünün kekleşmesine neden olur. Aglomeraların akış davranışlarının serbest kristallerden daha kötü olması nedeniyle silolardan serbest akışta da sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle aglomerasyon önlenmesi gereken bir olaydır (Bulutcu 2009).

Kristalizasyon prosesini etkileyen birçok faktör arasında (örneğin sıcaklık, aşırı doygunluk, karıştırma) katkı maddeleri en çok etkiye sahiptir. Katkı maddelerinin çok az miktarı 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 ayrılıp çökmeyen, kristalizasyon

sisteminde bulunan bir madde olarak tanımlanabilir. Bu kadar geniş bir tanımlama katkı maddesini olduğu kadar çözücüyü de kapsar. Katkı maddeleri, ürün kalitesini ve kristalizasyon prosesinin parametrelerini etkilemek amacıyla çözeltiye eklenir (Doğan 1997).

Raditladi vd. (2003), soda külü morfolojisi ve saflığı üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmalarında, çözeltiye alüminyum (Al) , silikat, triton x-100, ve kalsiyum (Ca) ekleyerek çöktürme gerçekleştirmişlerdir. %10 silikat eklenen numuneden elde edilen kristaller silindir şeklinde, 796 ppm alüminyum eklenen numuneden elde edilen kristaller ince uzun iğne şeklinde, %4,24 triton x-100 eklenen numuneden elde edilen kristaller pirinç şeklinde ve son olarak 193 ppm kalsiyum eklenen numuneden elde edilen kristaller inçe uzun iğne şeklinde elde edilmiştir. XRD ve SEM sonuçlarına göre kristal morfolojisine üç değerlikli Al^{+3} , ve iki değerlikli Ca^{+2} katkı maddelerinin pozitif etki gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır (Raditladi *et al.* 2003).

2.7.6 Kristalizasyon Sonucu Oluşan Katı Maddelerin Yapısı

Hangi tip kristalizatör kullanılırsa kullanılsın kristalizatörden çıkan kristal ürünlerin boyutları belirli bir dağılım gösterir. Bu boyut dağılımının karakterize edilmesi gerekmektedir. Partikül boyut dağılımı en az iki parametre ile tanımlanabilir. Birincil parametre tanımlanan ortalama partikül boyutu olup ikinci parametre bu tanımlı boyuta göre diğer boyutların dağılımının nasıl olduğu ile ilgilidir (Bulutcu 2009).

Kristal ürünlerin boyut dağılımları, ürünün en önemli özelliğidir ve diğer bazı özellikleri (örneğin döküm yoğunluğunu) dolaylı olarak etkiler. Endüstride genellikle belirli bir elek boyutundan küçük olanların (örneğin 100 μm altı) %' si, büyük olanların (örneğin 1 mm üstü) %' si ve ortalama boyut sınırlamaları ile yetinilir.

İyonik kristaller: Pozitif ve negatif yük taşıyan iyonların elektrostatik kuvvetlerle kristal şebeke içine yerleşmesi ve iyonik yük dengesinin sağlanması ile oluşur. İnorganik tuz kristalleri (NaCl, CuSO₄.5H₂O, Na₂B₄O₅(OH)₄.8H₂O gibi) bu tipe örnektir (Bulutcu 2009).

Kovalent kristaller: Kristal şebekesi iyonik olmayan yapılı atomların serbest elektronlarını paylaşması ile oluşur. Örneğin, paylaşılacak dört elektronu olan karbon, elektron paylaşımı ile elmas kristallerini oluşturur (Bulutcu 2009).

Moleküller kristaller: Organik maddelerde olduğu gibi, moleküllerin oldukça zayıf çekim kuvvetleri (örneğin hidrojen köprüsü üzerinden) ile bir araya geldikleri durumdur (Bulutcu 2009).

Metalik kristaller: Aynı atomların dış yörüngelerindeki elektronlarını paylaşarak düzen oluşturmasıdır. Paylaşılan elektron oldukça gevşek bir şekilde paylaşılır ve bu elektronlar kristal şebekesi içinde serbestçe hareket ederler. Bu nedenle metalik kristaller çok iyi elektrik ileticisidirler. Buna karşın iyonik, kovalent ve moleküler kristaller, elektronlar daha sıkı tutulduğu için, bu özelliği taşımazlar (Bulutcu 2009).

Çizelge 2.3 Kristal sistemleri (Bulutcu 2009)

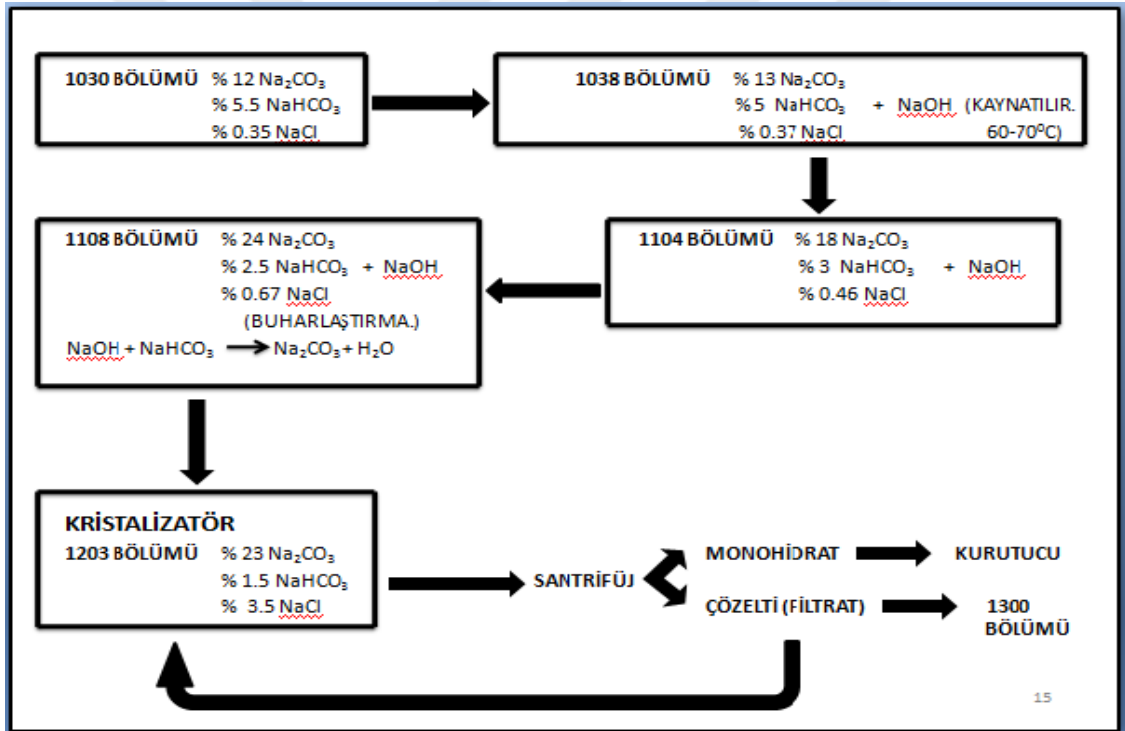
Kristal sistemi	Eksenler arasındaki açı	Eksen uzunlukları	Örnek
Kübik	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$a = b = c$	NaCl
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$a = b \neq c$	NiSO ₄ .7H ₂ O
Ortorombik	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$a \neq b \neq c$	Cd(BO ₃) ₂ .H ₂ O
Monoklinik	$\alpha = \beta = 90^{\circ}$ $\gamma \neq 90^{\circ}$	$a \neq b \neq c$	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O CaSO ₄ .2H ₂ O, Kolemanit
Triklinik	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$	$a \neq b \neq c$	H ₃ BO ₃ , NaBO ₂ .4H ₂ O, NaBO ₃ .4H ₂ O, Üleksit Meyerhofferit
Rombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$	$a = b = c$	NaNO ₃
Heksagonal	$\alpha = \beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 120^{\circ}$	$a = b \neq c$	Grafit, Buz

Kristal yapılı maddeler, atom, molekül veya iyonların üç boyutlu bir iskelet üzerindeki belirli noktalara yerleşmesi ile oluşur. Bu iskeletin ana yapısı o maddeye özgüdür ama her zaman yedi temel kristalografik yapıya uymaktadır (Myerson 2001). Çizelge 2.3' te kristal sistemler gösterilmektedir (Bulutcu 2009).



3. MATERYAL VE METOT

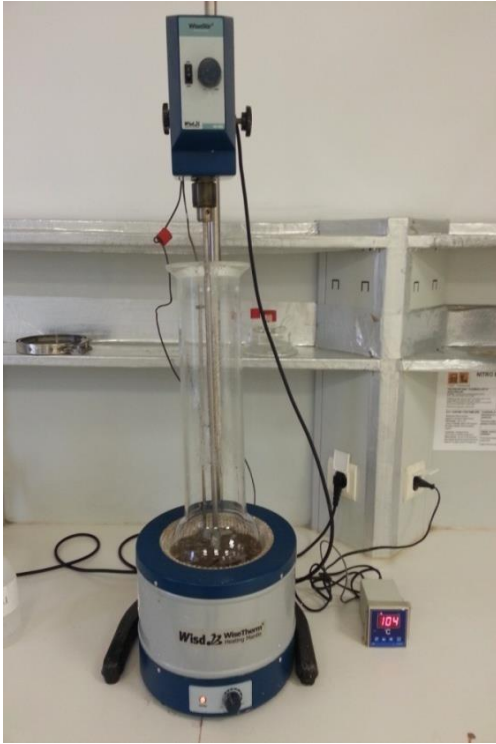
Bu tez çalışmasının amacı, kristalizasyon sırasında ilave edilen farklı türde katkı maddelerinin farklı miktarlarının soda külü (Na_2CO_3) kristal özellikleri üzerine etkilerinin araştırılmasıdır. Yapılan çalışmalarda farklı kimyasal katkı maddeleri ilaveleriyle birlikte, kristallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler irdelenmiştir. Kristal saflığı, tane boyutu, morfolojisi belirlenerek; farklı miktarlarda katılan katkı maddelerinin bu parametreler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Eti Soda A.Ş.' de laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen kristalizasyon işlemi, yine Eti Soda A.Ş. işletme koşullarına uygun olacak şekilde tasarlanarak yapılmıştır.



Şekil 3.1 Eti Soda A.Ş. trona çözeltisinden sodyum karbonat eldesi, akış şeması.

Şekil 3.1' de Eti Soda A.Ş.' de trona çözeltisinden ürünün elde edilmesine kadar olan aşamaların akış şeması gösterilmektedir. Bu bilgiler ışığında laboratuvar da kristalizasyon deney düzeneği tasarlanmıştır. Bu düzenek Resim 3.1 ve Resim 3.2' de gösterilmektedir.

Bunun için Eti Soda A.Ş. üretim prosesinden trona çözeltisi temin edilmiştir. Şekil 3.1' de gösterilmekte olan; ön arıtma ve yaş kalsinasyon işlemlerinden geçirilmiş 1108-A ve 1108-B çözeltilerinden numune alınmıştır. Eti Soda A.Ş.' de sodyum karbonat üretimi üretim kapasitesini arttırmak amacıyla iki hattan yapılmaktadır. Bu hatlar A ve B hatlarıdır. 1108-A ve 1108-B çözeltilerinin karıştırılmasının nedeni ise üretimden sonra paketlenirken bu iki hattan gelen sodyum karbonatın karıştırılarak paketlenmesidir. Ön deneme yapılmak üzere A ve B çözeltileri karıştırılarak 1000 ml alınmıştır.



Resim 3.1 Kristalizasyon düzeneği.



Resim 3.2 Kristalizatör balonu ve kuş yuvası ısıtıcı.

Çözeltinin kristalizasyon işlemi, işletmedeki vakum kristalizatörün çalışma koşullarına uygun şekilde hazırlanan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinde kristalizasyon; bir kuş yuvası ısıtıcı yardımıyla, sürekli karıştırılarak yapılmıştır. Resim 3.1' de kristalizasyon düzeneği verilmiştir. Resim 3.2' de kristalizatör balonu ve kuş yuvası ısıtıcı gösterilmektedir.

Termokupl kullanılarak sıcaklık artışı sürekli gözlemlenmiş ve 104 °C de sabit tutulmuştur. Kristallendirme işlemi için, buharlaştırma yapmak amacıyla çözelti 104 °C 'ye geldikten sonra 4 saat kaynatılmıştır.

4 saat sonunda numuneler alınarak 60 °C' ye kadar soğutulmuştur. Soğuduktan sonra kristallerin ayrılması için süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi Nuçe erleni ve vakum pompası yardımıyla yapılmıştır. Resim 3.3' te vakum pompası ile süzme işlemi görülmektedir. Resim 3.4' te kurutma öncesi çözültiden ayrılan kristaller gösterilmiştir. Son olarak elde edilen kristaller 110 °C' de, etüvde iki saat kurutulmuştur.



Resim 3.3 Vakum pompası ile süzme işlemi.



Resim 3.4 Elde edilen kristaller.

Laboratuvar koşullarında 1108 hattında alınan çözeltinin kristalizasyonu için yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin % saflığı çok düşük bulunmuştur (% 88). Bu nedenle bu defa işletmeden 1301 hattından alınan çözelti ile kristalizasyon denemeleri yapılmasına karar verilmiştir. 1301 hattının 1108 hattından farkı, çözeltiye NaOH (sodyum hidroksit) eklemesi yapılmış olması ve % 1,5 oranında NaHCO₃ bulundurmasıdır. Çözeltiye NaOH eklemesinin nedeni trona çözeltisi içinde bulunan NaHCO₃' ı olabildiğince Na₂CO₃' a dönüştürmektir. 1301 çözeltisinde % 1,5 oranında NaHCO₃ kalmasının nedeni ise kristal boyutunu olumlu olarak etkilemesidir.



Kristalizasyona hazır 1301-A ve 1301-B kodlu çözeltilerin numuneleri karıştırılmıştır ve karışımdan 1000 ml alınarak laboratuvarında kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur. 1301 kodlu çözeltinin kullanımıyla laboratuvar koşullarında elde edilen Na_2CO_3 kristallerinin saflık değerinin yeterli ölçüde yüksek olduğu görülmüştür (% 98,73). Bu nedenle, deneysel çalışmalarda 1301 kodlu çözeltinin katkı maddesi olmaksızın kristalizasyonu ile elde edilen Na_2CO_3 kristalleri standard olarak adlandırılmıştır. Kristalizasyon işlemleri farklı katkı maddeleri ve bu katkı maddelerinin farklı miktarlarda eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , K_2CO_3 , KOH , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ katkı maddelerinin herbirinden 0,1 g, 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g eklenerek denemeler yapılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin % saflıkları (toplam alkalite), % kristal miktarı, ürün miktarı ve tane boyutları belirlenmiştir. Bu analizler ETİ SODA A.Ş.' de kullanılan ASTM E 359 2010 metotlarına göre yapılmıştır. Aynı zamanda kristallerin XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.1 Ağır Soda Külünde Toplam Alkalite Tayini

Bu deney ASTM E 359/ 2010 standardına uygun olarak yapılır.

3.1.1 Deneyin Yapılışı

- 0,1 mg hassasiyetle $2,2 \pm 0,1$ g numune tartılır ve 500 mL konik erlene konulur. Üzerine 100 mL saf su eklenir ve çalkalayarak numune çözülür.
- Erlen içerisinde çözülmüş deney numunesine, üç damla metil oranj indikatör çözeltisi eklenir.
- Çözelti standart 1,0 N HCl (hidroklorik asit) asit ile turuncu-kırmızı bitiş noktasına kadar titre edilir.

- 0,02 mL hassasiyetle, kullanılan asidin hacmi ve sıcaklığı not edilir.
- 20 °C ile 30 °C arasında geçerli olan $\Delta N / ^\circ C = 0,00035$ faktörü ile asit normalitesinin standardizasyon sıcaklığından farkı düzeltilir. Kullanılan HCl' nin sıcaklığı standardizasyon sıcaklığından düşük ise düzeltme faktörü eklenir, yüksek ise düzeltme faktörü çıkartılır.

Bu işlem,

$$Nt_2 = Nt_1 + (t_1 - t_2) \times f \quad (3.1)$$

Nt_2 = Analizi yapıldığı andaki çözeltinin normalitesi

Nt_1 = Ayarlama yapıldığı andaki çözeltinin normalitesi

t_1 = Ayarlama yapıldığı andaki sıcaklık

t_2 = Analizi yapıldığı andaki sıcaklık

f = Düzeltme faktörü, $\Delta N / ^\circ C = 0,00035$ şeklinde yapılır.

3.1.2 Deney Sonucunun Değerlendirilmesi

Sodyum oksit (Na_2O) yüzdesi olarak belirtilen toplam alkalite aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$X_1 = \frac{(A \times B \times 0,03099) \times 100}{W} \quad (3.2)$$

$$X_2 = 1,7101 \times X_1 \quad (3.3)$$

Burada:

X_1 = % Na_2O

X_2 = % Na_2CO_3

A = Numunenin titrasyonu için gerekli asit, mL

B = Düzeltmiş asit normalitesi, N

W = Kullanılan numune ağırlığı, g

Tüm deney sonuçlarında verilen saflık değerleri Na₂O cinsindedir.

3.2 Ağır Soda Külünde Tane Boyutu Tayini

Bu deney ASTM E 359 /2010 standardına uygun olarak yapılır.

3.2.1 Deneyin Yapılışı

- ASTM E 11 standardına uygun 1mm, 600 µm, 150 µm, 75 µm gözenek çapına sahip elekler ve elek alt tabla kullanılır.
- Elekler yukarıdan aşağıya sırasıyla gözenek çapı en büyükten küçüğe olacak şekilde elek alt tablası üzerine konularak elek sarsma cihazına yerleştirilir.
- 100,0 ± 0,1 g numune plastik beher içerisinde tartılır. Numune en üst eleğin (1 mm) içine konur ve cihazın üst kapağı kapatılır. Cihaz 10 dakika çalıştırılır.
- Tartım eleğinin darası alınır.
- Cihaz durunca, cihazın üst kapağı açılır ve en üst elek, tartım eleğine boşaltılır, 0,1 g hassasiyetle tartılır.
- Diğer elekler için aynı işlem uygulanır.

Tane boyutu deneyinde ek olarak Eti Soda A.Ş.' de proses elek biriminde kullanılan silikon toprak kullanılmıştır.

3.2.2 Deney Sonucunun Değerlendirilmesi

Elek testi yaparak tanecik boyutu deneyinin sonuçları ağırlıkça % olarak aşağıdaki hesaplamaya göre verilir:

$$\% \text{Tanecik boyutu tayini sonucu} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (3.4)$$

A= Analiz sonrası elek ve üzerinde kalan numunenin toplam ağırlığı (g)

B= Alınan numune miktarı (g)

3.3 Kristal (Ürün) Miktarının Tayini

$$\% \text{ Kristal} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (3.5)$$

m_1 = Analiz öncesi çözelti miktarı

m_2 = Elde edilen kristal miktarı

$$\text{Ürün miktarı (\%)} = (\% \text{ kristal} \times \% \text{ saflık})/100 \quad (3.6)$$

3.4 XRD (X-Işınları Difraktometresi) Tayini

Oluşturulan kristallerin içerdiği fazlar Afyon Kocatepe Üniversitesi' nde TUAM' da bulunan 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.

3.5 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) tayini

Oluşturulan kristallerin yüzey özelliklerini ve morfolojik yapılarını incelemek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM bünyesinde yer alan SEM (Leo 1430 VP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler analiz öncesinde yüksek vakumda altın ile kaplanmıştır. Analizler, 20 kV' luk voltajda ve farklı yakınlık değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1 Standart Numunenin Üretimi

Öncelikle, herhangi bir katkı maddesi ilave etmeden, standart numunenin laboratuvar koşullarında üretilmesi amaçlanmıştır. Kristalizasyona hazır 1301-A ve 1301-B çözeltileri kullanılmaya karar verilmiştir. 1301-A ve 1301-B numuneleri karıştırılmış ve 1000 ml alınmıştır. Numuneye herhangi bir katkı maddesi eklenmeden sürekli karıştırılarak, termokupl yardımıyla sıcaklık artışı sürekli gözlemlenmiştir ve sıcaklık 104 °C de sabit tutuldu. Kristallendirme işlemi için, buharlaştırma yapmak amacıyla çözeltili 104 °C' ye geldikten sonra 4 saat kaynatılmıştır. 4 saat sonunda numuneler alınarak 60 °C ye kadar soğutulmuştur. Soğuduktan sonra süzme işlemi, vakum pompası yardımıyla yapılmıştır. Son olarak 110°C' de, etüvde iki saat kurutularak üretilen üründe % kristal, % saflık, elde edilen ürün miktarı ve elek analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de verilmiştir.

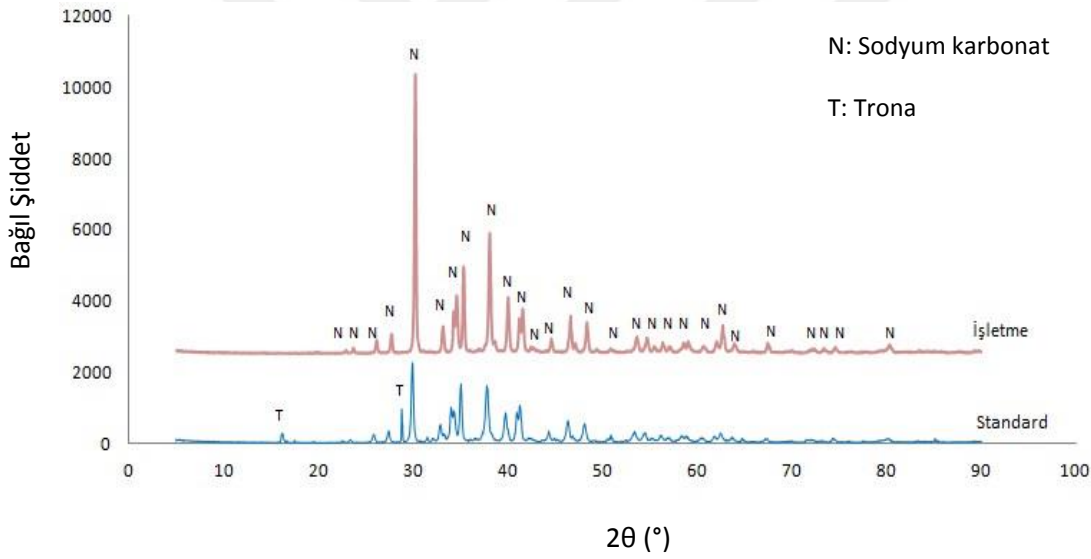
Çizelge 4.1' de yer alan sonuçlara göre; laboratuvar ortamında üretilen standart numunenin yüzde kristal miktarı, işletme koşullarında üretilen numuneden daha fazladır. Buna karşın standart numunenin yüzde saflık değeri, işletme numunesine göre daha düşüktür. Ancak her iki numunenin yüzde ürün miktarı aynıdır. Bu durum, laboratuvarda üretilen standart numunenin işletme koşullarını temsil etmede yeterli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1 İşletmeden temin edilen 1301 numunesinin kristalizasyon sonrası analiz sonuçları ve işletme numunesi analiz sonuçları.

	%KRİSTAL	%SAFLIK	% ÜRÜN MİKTARI
STANDART NUMUNE	15,12	98,73	14,93
İŞLETME NUMUNESİ	15,00	99,50	14,93

Laboratuvarda üretilen standart sodyum karbonat ile işletmede üretilen sodyum karbonatın içerdikleri fazlar XRD analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 4.1). XRD paternlerine

göre, laboratuvarda üretilen sodyum karbonat işletmede üretilenden farklı olarak az miktarda trona kristali içermektedir (JCPDS kart no'ları; Sodyum karbonat 00-055-0503 ve Trona 01-072-0628). Trona kristalinin varlığı aynı zamanda sodyum bikarbonat (NaHCO_3) kristallerinin varlığını da göstermektedir. Sodyum bikarbonatın yüksek olması saflığın, bir başka deyişle toplam alkalitenin düşük olması anlamına gelmektedir. Laboratuvarda üretilen standart numunenin saflık değerinin, işletme numunesinin saflık değerinden daha düşük olması, içerisinde bulundurduğu tronadan kaynaklanmaktadır. XRD paternlerinde gözlemlenen bir diğer farklılık, pik şiddetlerinin laboratuvar numunesinde işletme numunesine göre daha düşük olmasıdır. Bu durum, düşük alkaliteden kaynaklanan bir diğer sonuçtur.



Şekil 4.1 İşletmede üretilen ve laboratuvarda üretilen standart sodanın XRD paternleri.

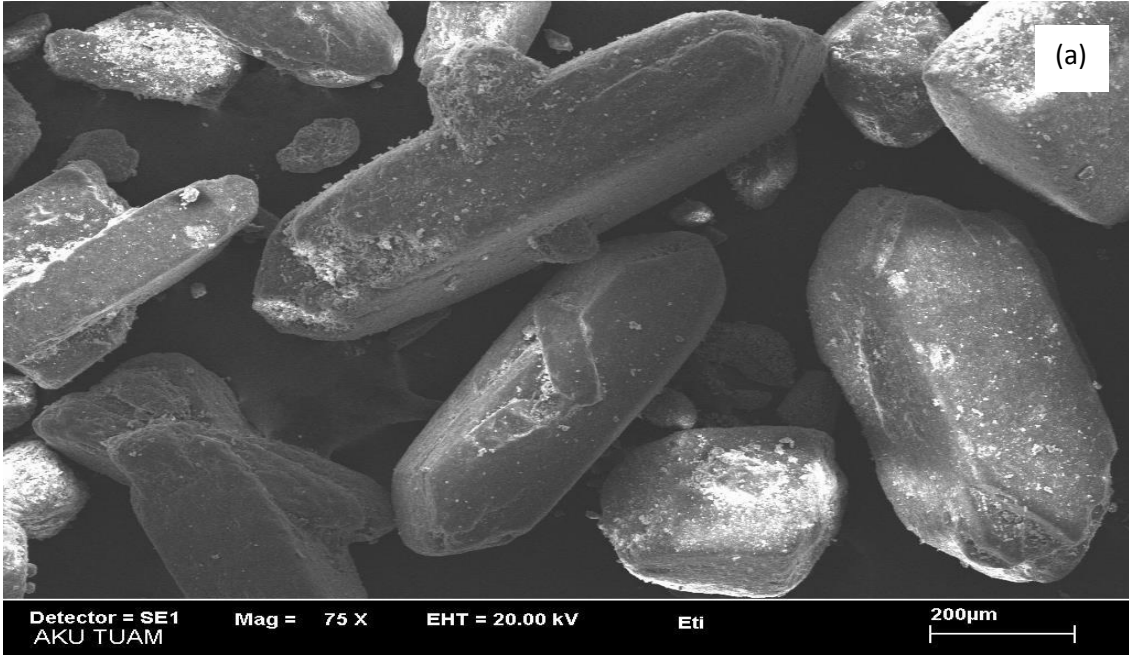
Eti Soda' da uygulanan kalite standartlarına göre $150 \mu\text{m}$ ve üstünde kalan ürün miktarının en az % 88 olması gerekmektedir. Aynı zamanda $600 \mu\text{m}$ ' lik elek üzerinde kalan miktarın % 5' in üstünde olmaması gerekmektedir. Standartlara göre alt tablanın elek üstü tartımı maksimum % 5 olmalıdır.

Çizelge 4.2' de laboratuvar koşullarında üretilen standart numune ile işletme numunesinin karşılaştırmalı olarak tane boyut analiz sonuçları verilmektedir. Standart

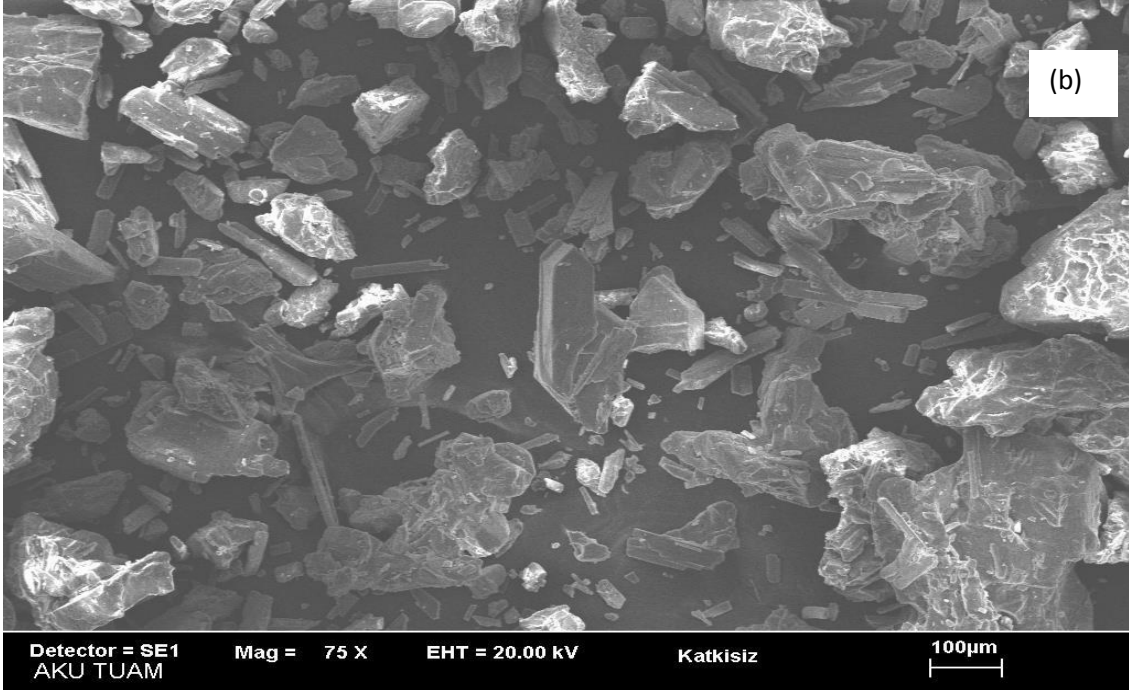
numune, alt tabla için gerekli koşula uymakla birlikte 150 ve 600 µm üzeri için gerekli miktarları sağlamamaktadır. Bu durumun işletme ortamındaki şartların laboratuvar ortamında tam olarak sağlanamıyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İşletme de vakum kristalizatör ve kapalı sistem kullanılması sonuçları etkilemektedir.

Çizelge 4.2 Standart numunenin ve işletme numunesinin tane boyutu analiz sonuçları (%).

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



Şekil 4.2 a) İşletmede üretilen standart sodanın SEM görüntüsü.



Şekil 4.2 b) Laboratuvarıda üretilen standart sodanın SEM görüntüsü.

İşletmede üretilen sodyum karbonat tanecikleri, laboratuvarıda üretilen sodyum karbonat taneciklerine göre daha büyük ve daha düzgün şekillidir (Şekil 4.2 a-b). Standart numunede ayrıca, küçük taneli kristallerin aglomerasyonu gözlenmektedir. Laboratuvarıda elde edilen ürünün daha farklı boyutta olmasının nedeni laboratuvar ortamında kurulan düzeneğin tam olarak işletme şartlarını sağlayamamasıdır.

Elde edilen bu sonuçlar, farklı miktarlarda katkı maddesi eklendiğinde elde edilen ürünün nasıl etkilendiğini görmek amacıyla kullanılacaktır. Bu kıyaslama yoluyla, farklı katkı maddelerinin değişen miktarlarda eklenmesinin; ürünün miktarı ve kalitesi üzerindeki etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

4.2 Katkı Maddeleri İlavesinin Ürün Üzerine Etkileri

Katkı maddelerinin elde edilen ürün üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla kullanılan katkı maddeleri şunlardır: CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO , K_2CO_3 , KOH , MgO , Mg(OH)_2 katkı maddeleri 0,1 g, 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g eklenerek denemeler yapılmıştır.

4.2.1 Magnezyum Bileşiklerinin Ürün Verimi Üzerine Etkileri

Magnezyum bileşiklerinin farklı miktarlarda eklenmesi sonucu elde edilen veriler aşağıdaki çizelge ve grafiklerde verilmiştir. Çizelge 4.3' te elde edilen ürünlerin kristal yüzdeleri görülmektedir. Bu çizelgedeki veriler ışığında standart numune ile karşılaştırma sonucu genel olarak yüksek sonuçlar verdiği görülmektedir. En olumlu sonuç veren numunenin 0,2 g magnezyum oksit (MgO) olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 Magnezyum bileşikleri eklenen ürünlerin kristal miktarları (%).

STANDART NUMUNE		MgO	Mg(OH) ₂
15,12	+0,1 g	16,85	16,86
	+0,2 g	19,52	15,57
	+0,5 g	17,94	18,42
	+1,0 g	17,95	14,06

Çizelge 4.4' te magnezyum bileşikleri eklenen numunelerden elde edilen ürünlerin saflık yüzdeleri verilmiştir. Sonuçlar standart numune ile karşılaştırıldığında en iyi sonuç veren numunenin 0,1 g magnezyum hidroksit (Mg(OH)₂) olduğu görülmektedir. Devamında 0,5 g MgO eklenen numune gelmektedir. Bu katkı maddelerinin eklendiği kristallerde topaklanma gözlenmiştir. Birden çok kristal kümesinin birleşerek oluşturduğu aglomeralar sadece yapısal bozukluğa değil aynı zamanda bu kümelerin içine sıkışan çözelti nedeniyle saflık problemine de neden olmaktadır.

Çizelge 4.4 Magnezyum bileşikleri eklenen ürünlerin saflık değerleri (%).

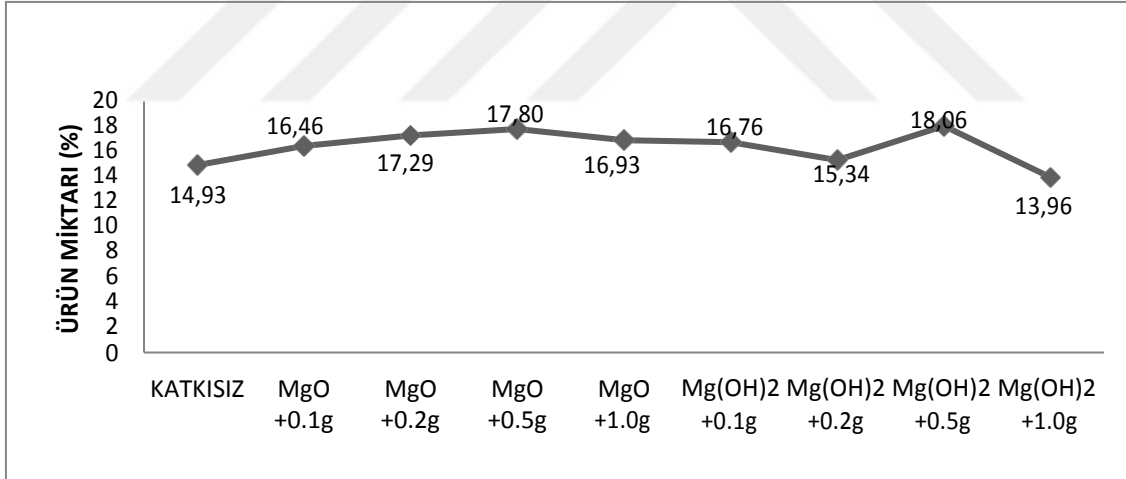
STANDART NUMUNE		MgO	Mg(OH) ₂
98,73	0,1 g	97,69	99,42
	0,2 g	88,59	98,54
	0,5 g	99,24	98,03
	1,0 g	94,30	99,30

Çizelge 4.5' te farklı miktarlarda magnezyum oksit ve magnezyum hidroksit eklenen numunelerin ağırlıkça ürün miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.5 Magnezyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarları (ağ. %).

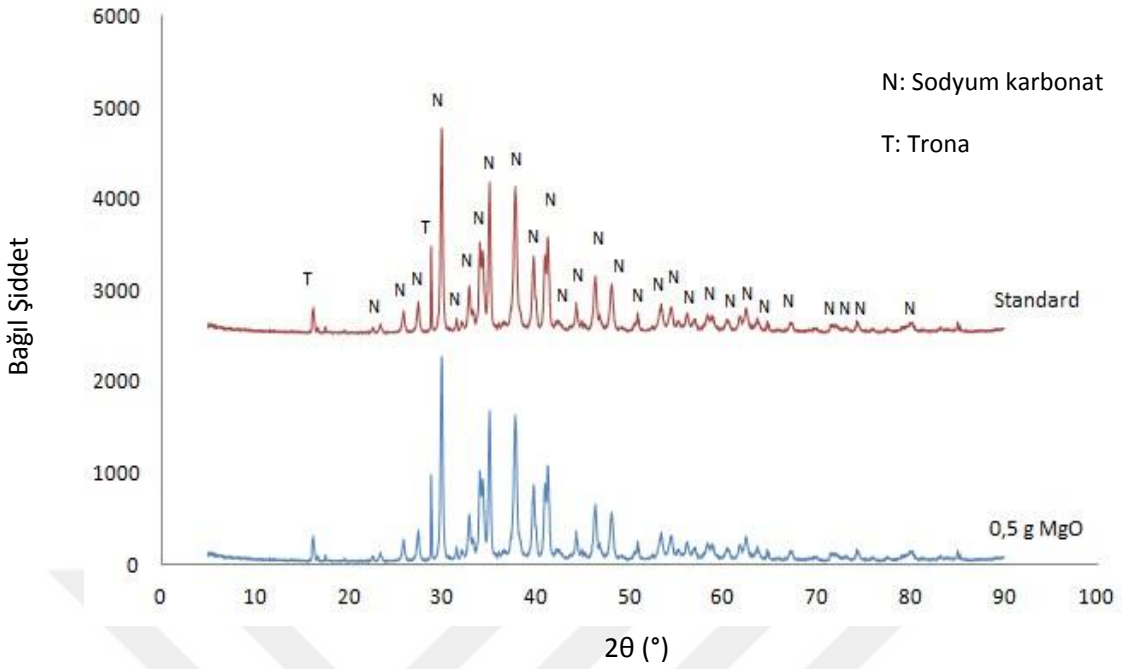
STANDART NUMUNE		MgO	Mg(OH) ₂
14,93	0,1 g	16,46	16,76
	0,2 g	17,29	15,34
	0,5 g	17,80	18,06
	1,0 g	16,93	13,96

Şekil 4.3'e bakıldığında 0,5 g Mg(OH)₂ eklenen numunenin olumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Devamında 0,5 g MgO eklenen numune takip etmektedir.



Şekil 4.3 Magnezyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarları (ağ. %).

Laboratuvarda üretilen standart sodyum karbonat ile 0,5 g MgO eklenerek üretilen sodyum karbonatın içerdikleri fazlar XRD analizi ile tespit edilmiştir ve Şekil 4.4' te gösterilmektedir. XRD paternlerine göre 0,5 g MgO eklenen numune standart numune ile benzerlik göstermektedir. Aynı şekilde sodyum karbonat kristallerinin yanında az miktarda trona kristalleri içermektedir.



Şekil 4.4 Standart sodanın ve 0,5 g MgO eklenerek elde edilen sodanın XRD paternleri.

4.2.2 Magnezyum Bileşiklerinin Ürün Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkileri

Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7' de magnezyum bileşiklerinin farklı miktarlarının eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin tane boyutları verilmiştir.

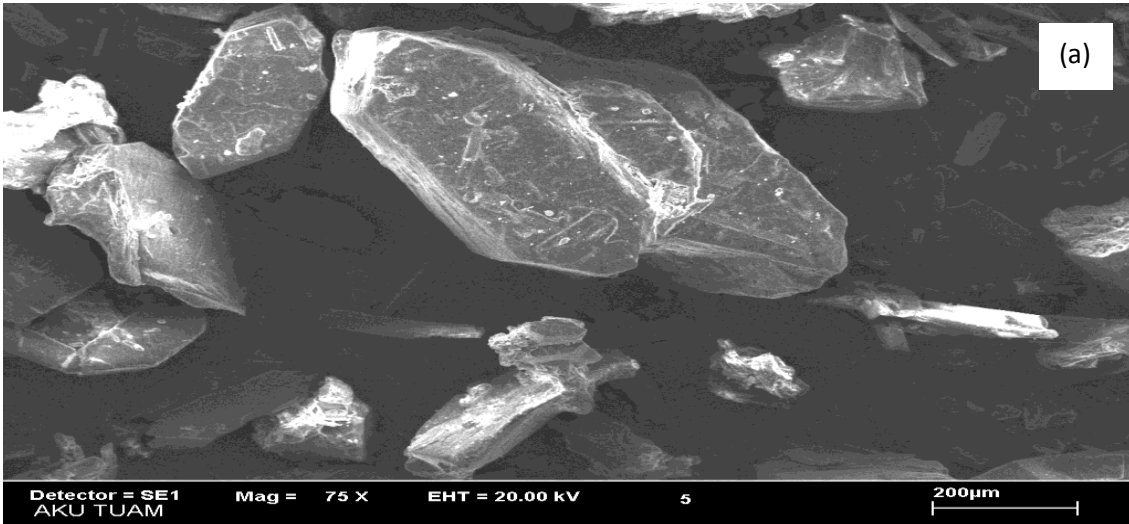
Çizelge 4.6 Mg(OH)₂ katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%) .

ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	0,1 g Mg(OH) ₂	0,2 g Mg(OH) ₂	0,5 g Mg(OH) ₂	1,0 g Mg(OH) ₂
600	8,0	16,4	11,1	38,9	13,8
150	79,8	63,5	65,0	46,0	65,4
125	4,5	3,6	4,8	2,4	4,6
75	4,6	7,0	8,7	4,2	7,9
45	2,1	4,4	5,1	2,9	4,1
ALT TABLA	1,0	4,4	5,4	5,0	4,3

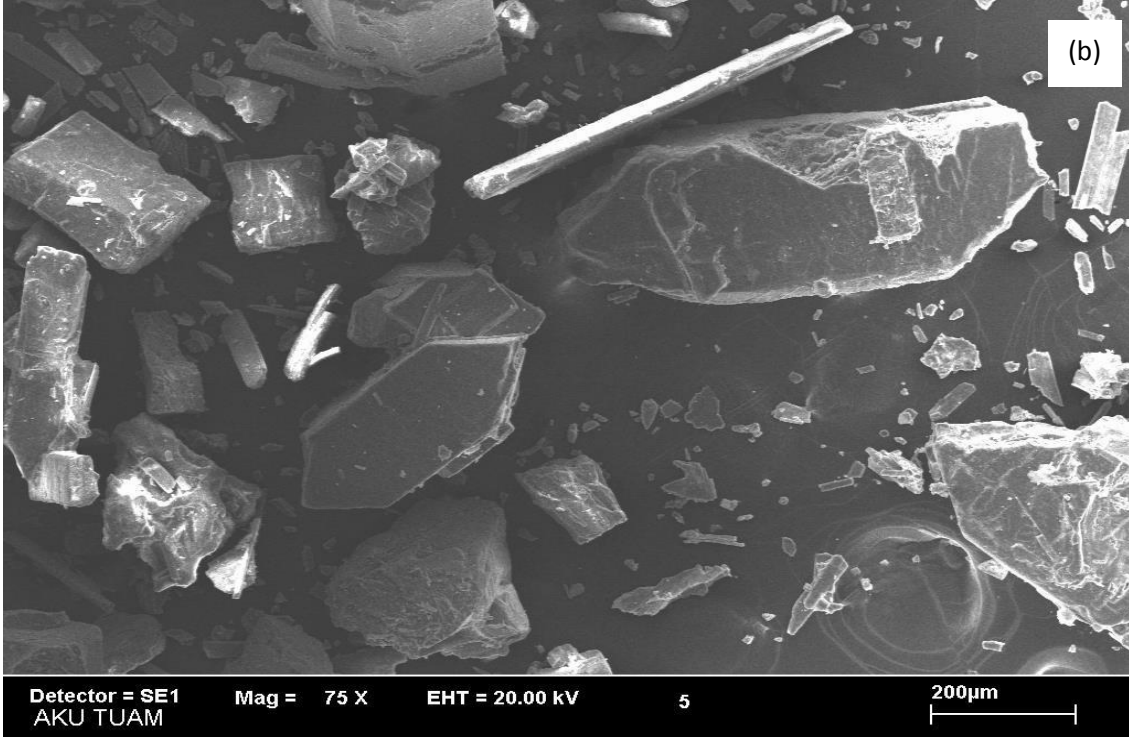
Elek analizi sonuçlarına bakıldığında magnezyum bileşikleri eklenen numunelerin topaklanma olması nedeniyle olumlu sonuçlar vermediği görülmektedir. Bu sonuçlar arasında en uygun çıkan sonuçların; 0,5 g MgO eklenen numune ve 0,2 g Mg(OH)₂ eklenen numune olduğu görülmüştür. Topaklanan kristallerin akış davranışlarının serbest kristallerden kötü olması nedeniyle silolardan akışta sorunlar ortaya çıkmaktadır ve bu yüzden dezavantaj olmaktadır.

Çizelge 4.7 MgO katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%).

ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	0,1 g MgO	0,2 g MgO	0,5 g MgO	1,0 g MgO
600	8,0	19,9	61,4	14,7	51,7
150	79,8	58,3	22,3	72,3	34,8
125	4,5	3,8	1,6	1,9	2,5
75	4,6	6,4	4,0	3,8	3,8
45	2,1	5,1	3,8	3,0	2,7
ALT TABLA	1,0	5,9	6,5	3,9	3,6



Şekil 4.5 a) 0,5 g MgO eklenerek üretilen sodanın SEM görüntüsü.



Şekil 4.5 b) 0,5 g MgO eklenerek üretilen sodanın SEM görüntüsü.

Şekil 4.5 (a-b)' de 0,5 g MgO eklenerek elde edilen numunenin farklı kristal tanelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu SEM görüntülerine bakılarak işletmede üretilen standart soda numunesiyle benzer şekillere sahip olduğu görülmektedir. Ancak bu kristallerin birçoğu aglomeralar oluşturmuştur.

4.2.3 Kalsiyum Bileşiklerinin Ürün Verimi Üzerine Etkileri

Kalsiyum içeren bileşiklerin farklı miktarlarda eklenmesi ile elde edilen ürünün analiz sonuçları aşağıdaki çizelge ve grafiklerde verilmiştir. Çizelge 4.8' de bu ürünlerin kristal yüzdeleri verilmiştir. Bu çizelgedeki verilere bakıldığında standart numune ile karşılaştırma sonucu en olumlu sonuç veren numunenin 1,0 g kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) olduğu belirlenmiştir. Bu sonucu takip eden ürün ise 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ olduğu görülmektedir. Elde edilen diğer sonuçlar ise standart numune ile kıyaslandığında çok düşük kalmıştır.

Çizelge 4.8 Kalsiyum bileşikleri eklenen ürünlerin kristal miktarları (%).

STANDART NUMUNE		CaO	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
15,12	+0,1 g	14,66	17,09	14,13
	+0,2 g	13,18	16,91	14,93
	+0,5 g	15,96	19,29	11,55
	+1,0 g	13,19	20,48	18,57

Çizelge 4.9' da kalsiyum bileşikleri eklenen çözeltilerden elde edilen ürünlerin saflık yüzdeleri verilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında 0,1 g Ca(OH)₂ olduğu ve 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g CaO eklenen numunelerin takip ettiği görülmüştür.

Çizelge 4.9 Kalsiyum bileşikleri eklenen ürünlerin saflık değerleri (%).

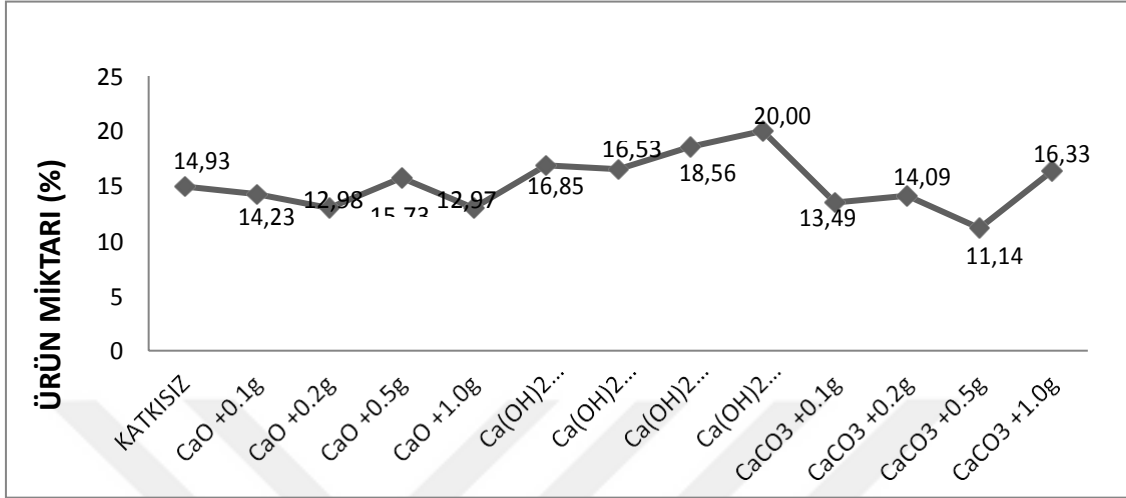
STANDART NUMUNE		CaO	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
98,73	+0,1 g	97,04	98,62	95,45
	+0,2 g	98,53	97,71	94,36
	+0,5 g	98,53	96,19	96,52
	+1,0 g	98,40	97,66	87,96

Çizelge 4.10 Kalsiyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarları (ağ.).

STANDART NUMUNE		CaO	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
14,93	+0,1 g	14,23	16,85	13,49
	+0,2 g	12,98	16,53	14,09
	+0,5 g	15,73	18,56	11,14
	+1,0 g	12,97	20,00	16,33

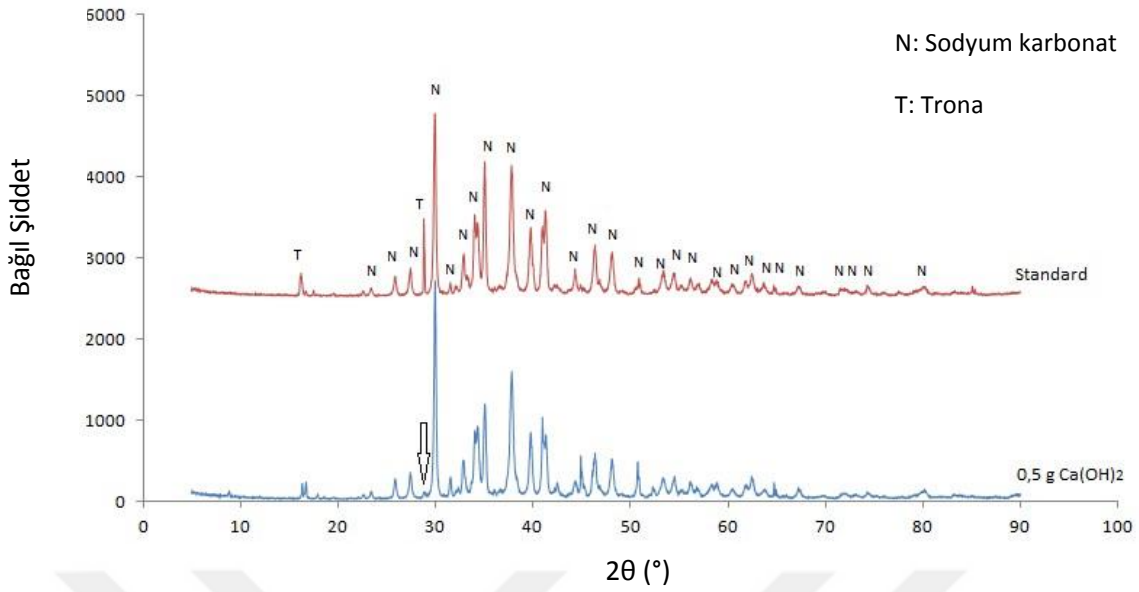
Çizelge 4.10 ve Şekil 4.6' da kalsiyum bileşiklerinin eklendiği numunelerin ürün elde edildikten sonra hesaplanan ürün miktarları verilmiştir. Verilen bu sonuçlara göre 1,0 g

Ca(OH)₂ ve 0,5 g Ca(OH)₂ eklenen numunelerin ürün miktarı sonuçları olumlu olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6 Kalsiyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarları (ağ. %).

0,5 g Ca(OH)₂ ilave edilen numuneden elde edilen sodyum karbonat ile laboratuvarında üretilen standart sodyum karbonat içerdikleri fazlar XRD analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 4.7). XRD paternlerine bakıldığında 0,5 g Ca(OH)₂ eklenen numune, sodyum karbonat içeriğinin yanı sıra standart numuneden farklı olarak çok daha az miktarda trona içermektedir. Trona miktarındaki bu düşüş, sodyum karbonat saflığında bir artışa sebep olamamıştır. Beklenenin aksine; 0,5 g Ca(OH)₂ ilavesi, standart numuneye göre bir miktar daha düşük saflığa sahiptir. Bu durum, XRD paternlerindeki ikincil derecede yüksek sodyum karbonat piklerinin şiddetlerinin, standart numunedekinden daha düşük olması ile gözlemlenebilmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Standart sodanın ve 0,5 g Ca(OH)₂ eklenerek elde edilen sodanın XRD paternleri.

4.2.4 Kalsiyum Bileşiklerinin Ürün Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkileri

Çizelge 4.11’ de kalsiyum oksit (CaO) eklenen numunelerin elek boyutları verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında 1,0 g CaO ve 0,1 g CaO eklenen numunenin neredeyse uygun sonuçlar verdiği görülmektedir. 0,2 g CaO eklenen numune de topaklanma olması nedeniyle 600 µm’ lik eleğin üzerindeki miktarın çok yüksek çıktığı ve bu yüzden standart dışı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.11 CaO katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%).

ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	0,1 g CaO	0,2 g CaO	0,5 g CaO	1,0 g CaO
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
ALT TABLA	1,0	3,0	1,5	3,0	2,4

Çizelge 4.12 Ca(OH)₂ katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%).

ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	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
ALT TABLA	1,0	4,7	6,3	5,6	5,2

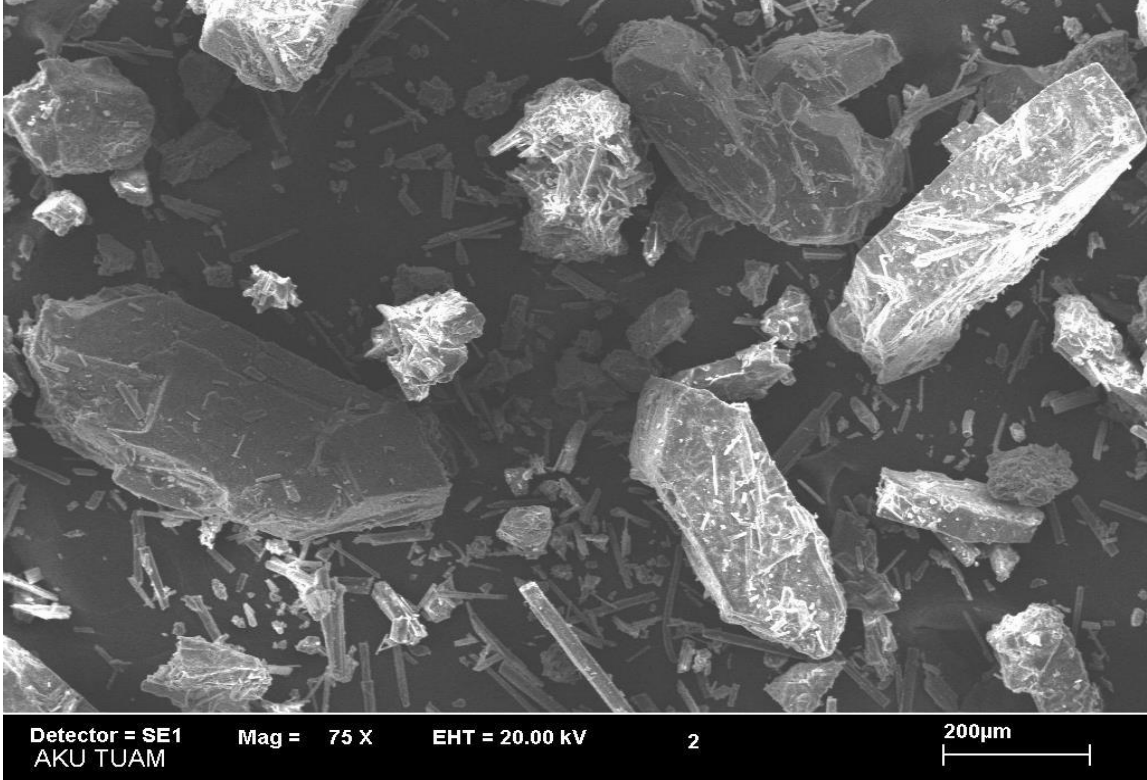
Kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ilave edilmesi sonucu elde edilen kristallerin elek boyutları çizelge 4.12' de verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında aglomera olması nedeniyle 1,0 g Ca(OH)₂ dışında sonuçların birbirine yakın ve yaklaşık olarak standartlara uygun çıktığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.13 CaCO₃ katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%).

ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	0,1 g CaCO₃	0,2 g CaCO₃	0,5 g CaCO₃	1,0 g CaCO₃
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
ALT TABLA	1,0	6,4	5,4	4,6	5,1

Çizelge 4.13' te kalsiyum karbonat (CaCO₃) ilave edilen çözeltilerin ürün elde edildikten sonra yapılan elek boyutu tayini sonuçları verilmiştir. 0,5 g CaCO₃ eklenen numunenin

sonuçlarının olumlu olduğu belirlenmiştir. Devamında ise 0,1 g CaCO_3 ilave edilen numune takip etmektedir.



Şekil 4.8 0,5 g Ca(OH)_2 eklenerek üretilen sodanın SEM görüntüsü.

Şekil 4.8' de 0,5 g Ca(OH)_2 ilaveli sodyum karbonat numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. İşletmede üretilen standart soda numunesi ile karşılaştırıldığında şekil olarak yakın kristaller oluştuğu gibi, çubuk şeklinde daha küçük kristaller de görülmektedir. Bu küçük kristallerin yer yer aglomeralar oluşturduğu belirlenmiştir.

4.2.5 Potasyum Bileşiklerinin Ürün Verimi Üzerine Etkileri

Aşağıdaki çizelge ve grafiklerde potasyum bileşiklerinin farklı miktarlarda eklenmesiyle elde edilen ürünlere yapılan analizlerin sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.14' de potasyum bileşiklerinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin kristal yüzdeleri verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında standart numune ile karşılaştırma

yapıldığında 0,5 g potasyum karbonat (K_2CO_3) ilave edilen numune dışında diğer sonuçların standart numunenin sonucundan yüksek çıktığı görülmektedir.

Çizelge 4.14 Potasyum bileşikleri eklenen ürünlerin kristal miktarları (%).

STANDART NUMUNE		KOH	K_2CO_3
15,12	+0,1 g	19,63	16,85
	+0,2 g	18,78	19,37
	+0,5 g	18,64	14,91
	+1,0 g	21,10	18,58

Çizelge 4.14' de en iyi sonuç veren numunenin 1,0 g potasyum hidroksit (KOH) olduğu belirlenmiştir. 0,1 g KOH ve 0,2 g K_2CO_3 ilave edilen numunelerin de sonuçlarının diğer sonuçlara göre yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.15 Potasyum bileşikleri eklenen ürünlerin saflık değerleri (%).

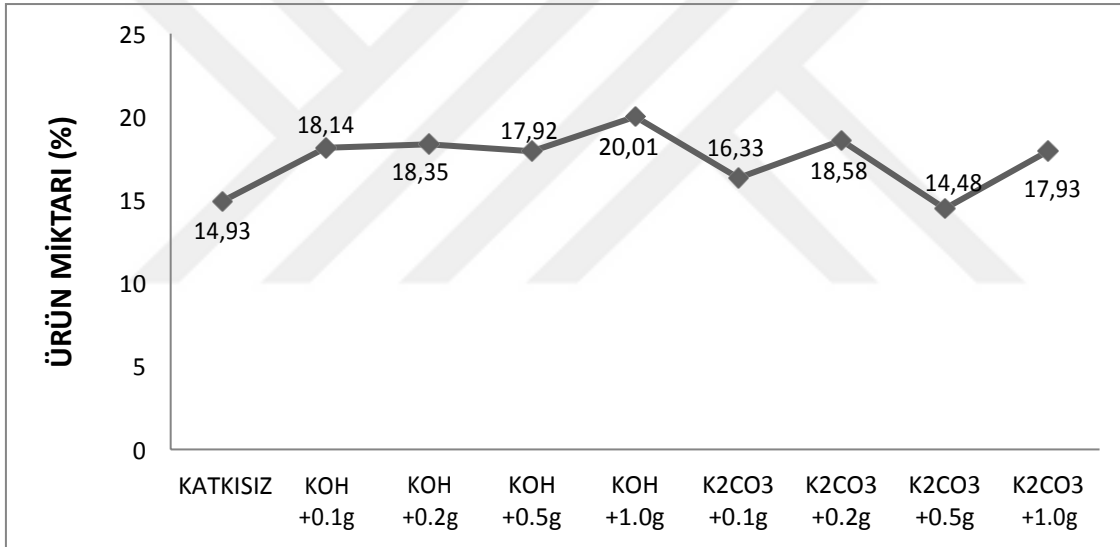
STANDART NUMUNE		KOH	K_2CO_3
98,73	+0,1 g	92,41	96,88
	+0,2 g	97,72	95,92
	+0,5 g	96,14	97,14
	+1,0 g	94,81	96,49

Çizelge 4.15' de potasyum bileşiklerinin ilave edildiği ürünlerin saflık yüzdeleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan en yüksek sonuçları veren numuneler; 0,2 g KOH, 0,5 g K_2CO_3 eklenen numunelerdir. Ancak standart numune ile karşılaştırıldığında saflık yüzdelerinin hepsi standart numunenin saflık yüzdesinden düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.16 Potasyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarları (ağ.).

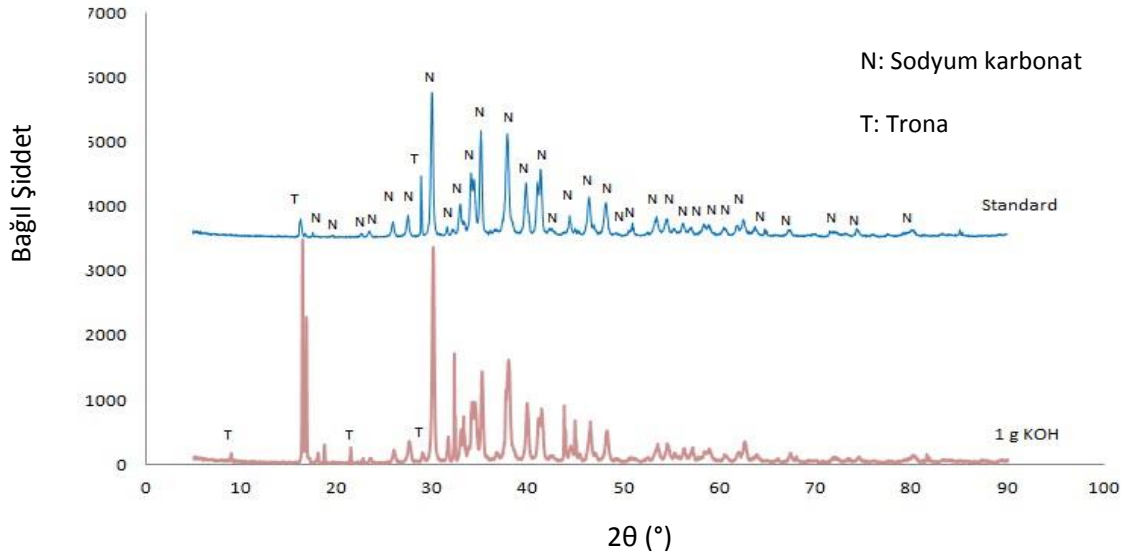
STANDART NUMUNE		KOH	K ₂ CO ₃
14,93	+0,1 g	18,14	16,33
	+0,2 g	18,35	18,58
	+0,5 g	17,92	14,48
	+1,0 g	20,01	17,93

Çizelge 4.16 ve şekil 4.9’ da potasyum bileşikleri eklenen numunelerin ağırlıkça yüzde ürün (kristal) miktarları verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında en yüksek verime sahip numune 1,0 g KOH eklenen numune olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9 Potasyum bileşikleri eklenen ürünlerin ürün miktarları (ağ. %).

1,0 g KOH ilave edilen numuneden elde edilen sodyum karbonat ile laboratuvarında üretilen standart sodyum karbonat içerdikleri fazlar XRD analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 4.10). XRD paternlerine bakıldığında 1,0 g KOH eklenen numune, sodyum karbonat ve trona içermektedir. Trona içeriğinin, standart numunenin içerdiği tronadan fazla olduğu görülmektedir. Trona miktarındaki bu artış, sodyum bikarbonat miktarındaki artışı göstermektedir. Sodyum bikarbonatın artmasının, 1,0 g KOH ilave edilen numunenin saflığındaki düşüşe sebep olduğu düşünülmektedir (Çizelge 4.15).



Şekil 4.10 Standart sodanın ve 1,0 g KOH eklenerek elde edilen sodanın XRD paternleri.

4.2.6 Potasyum Bileşiklerinin Ürün Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkileri

Aşağıda verilen çizelgelerde potasyum bileşiklerinin yani KOH ve K_2CO_3 eklenmesiyle elde edilen ürünlerin tanecik boyutu dağılımı yüzde olarak verilmiştir.

Çizelge 4.17 KOH katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%).

ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	0,1 g KOH	0,2 g KOH	0,5 g KOH	1,0 g KOH
600	8,0	5,8	2,3	5,8	1,5
150	79,8	84,7	83,1	79,5	85,4
125	4,5	2,7	2,6	4,0	2,6
75	4,6	3,1	4,8	4,0	4,3
45	2,1	2,5	3,4	3,3	2,8
ALT TABLA	1,0	1,2	3,7	3,3	3,5

Çizelge 4.17' de verilen elek boyutlarına göre genel olarak aglomerasyon görülmemiştir. En iyi sonuç veren numunenin 1,0 g KOH eklenen numune olduğu

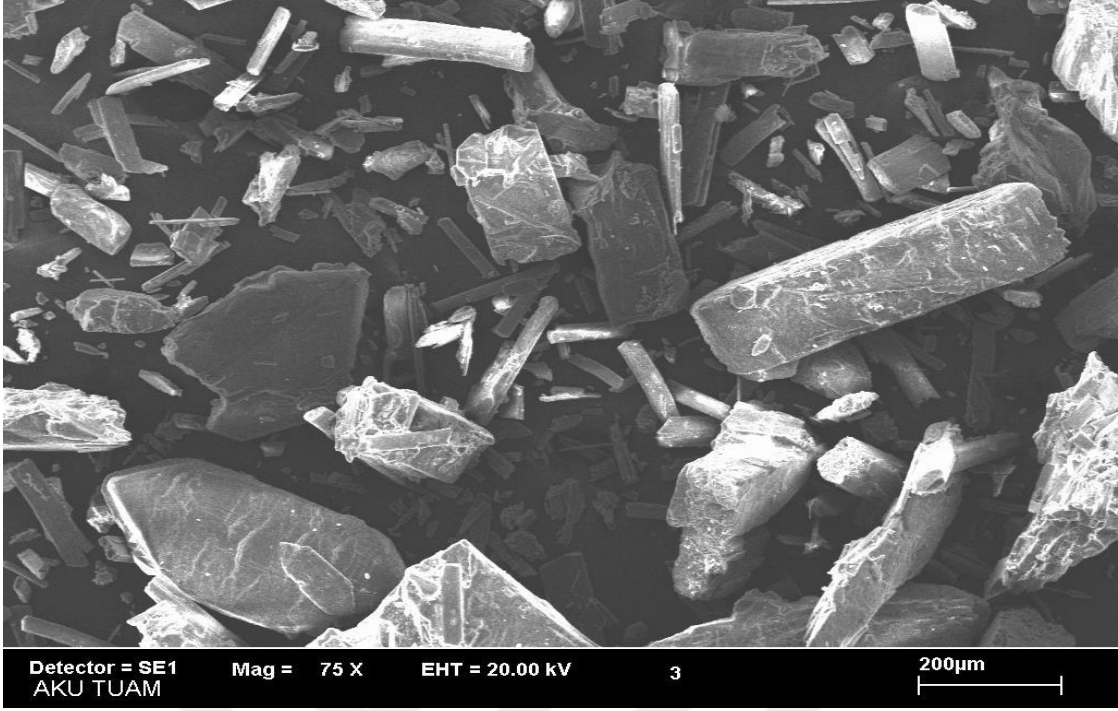
belirlenmiştir. Bu numunede 600 µm' lik elek üzerindeki miktar standart numuneye göre daha yüksek bir yüzdeye sahiptir.

Çizelge 4.18 K₂CO₃ katkı maddesinin eklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları (%).

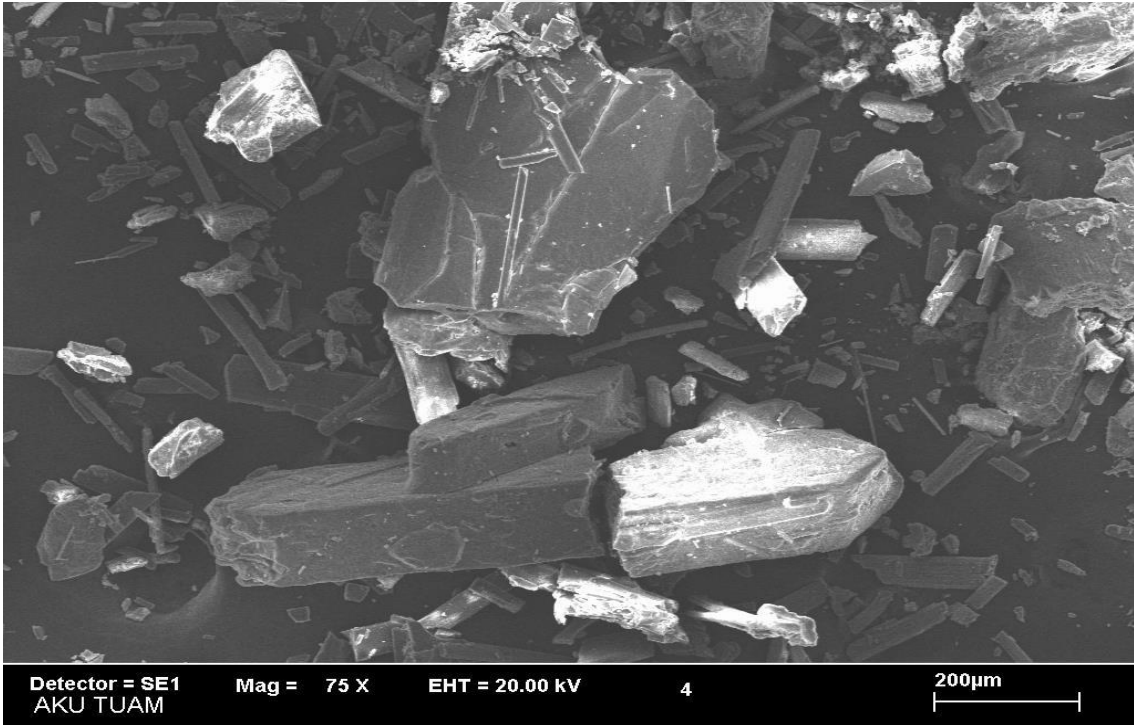
ELEK BOYUTLARI (µm)	STANDART NUMUNE	0,1 g K₂CO₃	0,2 g K₂CO₃	0,5 g K₂CO₃	1,0 g K₂CO₃
600	8,0	6,3	2,1	9,6	65,3
150	79,8	78,4	81,5	79,6	30,2
125	4,5	3,3	3,2	1,9	0,9
75	4,6	5,8	5,3	3,0	1,7
45	2,1	3,2	3,7	2,5	1,2
ALT TABLA	1,0	3,0	4,2	3,3	0,7

K₂CO₃ katkı maddesinin farklı miktarlarda ilave edilmesiyle elde edilen ürünlerin elek boyutları çizelge 4.18' da verilmiştir. 1,0 g K₂CO₃ eklenen numune dışında genel olarak topaklanma görülmemiştir. En olumlu sonuç veren numune ise 0,2 g K₂CO₃ eklenen numunedir.

Şekil 4.11' de 0,2 g K₂CO₃ ilave edilen sodyum karbonat numunesinin, Şekil 4.12' de ise 1,0 g KOH eklenen numunenin SEM görüntüleri verilmiştir. Genel olarak Şekil 4.12' de aglomeralar oluşturduğu görülmektedir. Ancak aglomerelar dışında iki numunede de şekil olarak işletmede üretilen sodyum karbonata benzer olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.11 0,2 g K_2CO_3 eklenerek üretilen sodanın SEM görüntüsü.



Şekil 4.12 1,0 g KOH eklenerek üretilen sodanın SEM görüntüsü.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Tartışma

Bu çalışmada, kristalizasyon işlem koşullarında sisteme ilave edilen katkı maddelerinin soda külü kristal özellikleri üzerine etkilerinin araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda farklı kimyasal katkı maddeleri ilave edilerek, kristallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler irdelenmiştir.

Kristalizasyon işlemi için Eti Soda A.Ş.' den temin edilen 1301-A ve 1301-B çözeltileri kullanılmıştır. 1301-A ve 1301-B numuneleri karıştırılmış ve bu karışımdan 1000 ml alınmıştır. Numuneye önce herhangi bir katkı maddesi eklenmeden laboratuvar ortamında kristalizasyon gerçekleştirilerek standart numune elde edilmiştir. Laboratuvar ortamında aynı kristalizasyon işlemleri farklı miktarlarda farklı kimyasal katkı maddeleri eklenerek tekrarlanmış ve üretilen sodyum karbonatta % kristal, % saflık, elde edilen ürün miktarı ve elek analizleri yapılmıştır. Ayrıca, kristalizasyon sonrası elde edilen kristallerin türünü tespit etmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Oluşan kristallerin şekilleri yapılan SEM analizleri ile gözlemlenmiştir.

Bu analizler sonucu elde edilen veriler ışığında en iyi saflık yüzdesine sahip olan bileşiğin % 99,42 ile 0,1 g Mg(OH)₂ olduğu belirlenmiştir. Bunun devamında gelen saflık yüzdeleri ise şöyledir; % 99,30 ile 1,0 g Mg(OH)₂, %99,24 ile MgO, %98,62 ile Ca(OH)₂, %98,54 ile Mg(OH)₂ eklenen numunelerdir. Mc Cartney ve Alexander' ın (1970) yaptığı çalışmada katkı maddelerinin yüksek pH' larda daha etkili olduğu bulunmuştur. Bu doğrultuda, bu çalışmada hidroksit iyonu içeren bileşiklerin daha etkili olduğu görülmüştür.

Bulutcu (2009) tarafından yapılan çalışmada, birden çok kristalin birleşmesi sadece yapısal bozukluğa değil aynı zamanda bu kümelerin içine sıkışan çözelti nedeniyle saflık problemine neden olduğu görülmüştür. %88,59 saflığa sahip olan 0,2 g MgO eklenen

numunenin saflığının düşmesinin oluşan yüksek miktardaki aglomerlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Farklı katkı maddeleri eklenen çözeltilerden elde edilen sodyum karbonat örneklerinin tane boyutlarına bakıldığında standartlara en uygun sonuçları veren bileşiğin KOH olduğu belirlenmiştir.

Farklı miktarlarda eklenen potasyum hidroksitin herhangi bir aglomerasyona neden olmadığı görülmüştür. Ayrıca 1,0 g KOH bileşiği ilaveli ürün, ağırlıkça % 20,01 oranında kristale sahiptir. Mullin tarafından yapılan araştırmalarda, yüzey enerjisi ile yüzeyin büyüme hızı, kendi kafes düzleminin ağ veya kafes yoğunluğu ile ters orantılıdır. Bir başka deyişle; yüksek indeksli yüzeyler, düşüklerden daha hızlı büyürler. Bu bilgilere dayanarak hacim merkezli kübik sisteme sahip potasyumun daha fazla miktarda kristal oluşturduğu gözlenmiştir. Kristallerin eklenen katkı maddelerinin üzerinde kümelenildiği düşünüldüğünde eğer atom çapının büyük olması etki alanını arttıracığı için kalsiyum, magnezyum ve potasyum arasında atom çapı en büyük olan atom potasyumdur. Buna bağlı olarak potasyum bileşiklerinin fazla kristal oluşturduğu söylenebilir.

Kristal maddelerin depolandıkları kaplardan (silo, torba vs) serbestçe akma özelliği olması istenir. Ancak suda çözünebilir madde partiküllerinin çoğu depolanma süresince değişik nedenlerle bir araya gelerek aglomera olur ve akışa direnç göstermeye başlarlar. Katkı maddesi ilave edilmesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntülerine bakılarak en çok aglomera olan ürünün 0,5 g Ca(OH)₂ eklenen numune olduğu görülmüştür. Aglomerasyonun en az olduğu sodyum karbonat numunesi ise 0,2 g K₂CO₃ ilave edilen ürün olduğu görülmüştür. Çubuk şeklinde, daha ince ve küçük olan kristallerin aglomera olma eğiliminin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sodyum karbonat örnekleri arasında en fazla ürün miktarına sahip olan ürünler şöyledir; 1,0 g KOH, 1,0 g Ca(OH)₂, 0,2 g K₂CO₃, 0,5 g Ca(OH)₂, 0,2 KOH, 0,1 KOH, 0,5 g Mg(OH)₂ olarak devam etmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında hidroksit

kökünün ve potasyum atomunun sodyum karbonat kristalizasyonu üzerinde olumlu yönde etkili olduğu görülmektedir.

Yapılan XRD analizlerinin sonuçları değerlendirildiğinde, sistemde eklenen katkı maddelerini içeren kristallere rastlanmamıştır. Bir başka deyişle, seçilen katkı maddeleri çalışılan koşullarda kristalize olmamakta ve dolayısıyla sistemde safsızlığa yol açacak yabancı kristal oluşumlarına sebep olmamaktadır. Sistemde yalnızca, sodyum karbonat kristallerinin olduğu görülmüştür. Bazı sistemlerde, sodyum karbonata dönüştürülmeden kalan trona kristallerinin varlığı tespit edilmiştir. Genel olarak beklenildiği üzere, XRD faz analizlerinde yüksek pik şiddetine sahip trona kristallerinin varlığında; saflık yüzdeleri daha düşük ürünler elde edilmiştir.

Elde edilen sodyum karbonat kristallerinin tane şekilleri, yapılan SEM analizleriyle gözlemlenmiştir. SEM analizlerinin sonuçlarına bakılarak Eti Soda' da üretilen ürün taneciklerine en benzer olan taneciklere sahip olan numuneler, 0,5 g MgO ve 0,2 g K₂CO₃ ilaveli olanlardır.

5.2 Sonuç

Bu analizler sonucu elde edilen veriler ışığında en iyi saflık yüzdesine sahip olan bileşiğin % 99,42 ile 0,1 g Mg(OH)₂ olduğu belirlenmiştir. Bunun devamında gelen saflık yüzdeleri ise şöyledir; % 99,30 ile 1,0 g Mg(OH)₂, % 99,24 ile MgO, % 98,62 ile Ca(OH)₂, % 98,54 ile Mg(OH)₂ eklenen numuneler olduğu belirlenmiştir.

Yapısal bozukluğa sahip kümelerin içine sıkışan çözelti nedeniyle saflık problemine neden olduğu görülmüştür. % 88,59 saflığa sahip olan 0,2 g MgO eklenen numunenin saflığının düşmesini oluşturan yüksek miktardaki aglomerlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Farklı katkı maddeleri eklenen çözeltilerden elde edilen sodyum karbonat örneklerinin elek boyutlarına bakıldığında standartlara en uygun sonuçları veren bileşiğin KOH olduğu belirlenmiştir.

SEM analiz sonuçlarına göre işletmede elde edilen kristallere en benzer kristaller, 0,5 g MgO ve 0,2 g K₂CO₃ ilaveli olan sodyum karbonat kristalleri olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen sodyum karbonat örnekleri arasında en fazla ürün miktarına sahip olan ürünler şöyledir; 1,0 g KOH, 1,0 g Ca(OH)₂, 0,2 g K₂CO₃, 0,5 g Ca(OH)₂, 0,2 KOH, 0,1 KOH, 0,5 g Mg(OH)₂ olarak devam etmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında hidroksit kökünün ve potasyum atomunun etkili olduğu görülmektedir.

İşletmede 1,0 g KOH kullanılarak kristallerin iyileştirilmesi amaçlanırsa bunun için gerekli maliyet şöyledir: Eti Soda proses birimine günde 27 000 ton çözelti girişi olmaktadır. Bunun yaklaşık olarak % 14-15' i sodyum karbonata dönüşmektedir. Başka bir deyişle yaklaşık 3700 ton sodyum karbonat üretilmektedir. Analizlerde kullanılan katkı maddeleri arasından, ürün miktarının en fazla olduğu sodyum karbonat, 1,0 g KOH ilaveli olmaktadır. Bu numune de elde edilen ürün miktarı % 20,01' dir. Ürün miktarındaki % 5-6' lık artış üretilen ürün miktarının 5400 tona çıkması demektir. Ürün miktarındaki artış, birim satış fiyatı yaklaşık 400 TL olan sodyum karbonattan günde 670 000 TL kar edilmesi anlamına gelir. Üretimde ürün miktarını artırmak amacı ile kullanılan KOH maliyeti ise günlük 62 000 TL' dir. Kullanılan KOH maliyetini çıkarttığımızda günlük karın yaklaşık 600 000 TL arttığı görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Alexander, A.E., Smith, B.R., (1970), J. Colloid and Interface Sci.
- ASTM E 359-2010, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Soda Ash (Sodium Carbonate)
- Ataman, G., Tuncer, S., ve Güngör, N.,, (1985), Trona ve Soda Örneklerinin Analiz Yöntemlerinin İrdelenmesi
- Bulutcu, N., (2009), Endüstriyel kristalizasyon ders notları, İTÜ Kimya Mühendisliği, İstanbul
- Ceyhan, A., Şahin, Ö. ve Bulutcu, N., (2007), Crystallization kinetics of the borax decahydrate, Journal of Crystal Growth
- Doğan, Ö., (1997), "Homopolimerler ve Kopolimerlerin Kalsiyum Sülfat Dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ", YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Doğan, Ö., (1997), "Homopolimerler ve Kopolimerlerin Kalsiyum Sülfat Dihidrat Kristalizasyonuna Etkisi", YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Doğan, Ö., (2005), "Nano Boyutlu Hidroksiapatit Kristalizasyonunun Polielektrolitlerle Kontrolü", YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Erdemir, Ç.Ş., (2011) "Kalsiyum Sülfat Dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Kristalizasyonuna Fosfonik Asit İçerikli Polimerlerin Etkisi", YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- ETI SODA, (2006), "Beypazari Trona Sahası – İşletme Projesi", Beypazari
- Garrett, D.E., (1992), Soda Ash, New York
- Göcen, Ü., (2010), Boraks Dekahidratın kristalizasyon özelliklerinin İncelenmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- İlhan, Y., (2012), Baca Gazı Kükürt Gidermede Doğal Soda Külü Üretim Süreci Atığının Kullanımının Araştırılması
- Jones, A.G., (2002), Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann, London, UK.
- Küçükyılmazlar, A., (2004), İstanbul Ticaret Odası Sektör Profil Araştırması, Trona
- Mersmann, A., (2001), Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, New York.

- Myerson, A.S., (2001), Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann, USA.
- Mullin, J.W., (2001), Crystallization, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Nyvt, J. and Ulrich, J., (1995), Admixtures in Crystallization, Weinheim, New York.
- Oosterhof H., Witkamp G.J., van Rosmalen, G.M., (1998), Some antisolvents for crystallisation of sodium carbonate
- Öner, M., Doğan, Ö. ve Öner, G., (1998), "The Influence of Polyelectrolytes Architecture on Calcium Sulfate Dihydrate Growth Retardation", Journal of Crystal Growth
- Örgül, S., (2003), Evaluation of Soda Ash Production Parameters From Beypazarı Trona Ore
- Sangun, İ.T., (2005), Computer Modelling of the Initial Caverb For Beypazarı Trona Ore on the Basis of Leaching Rates, Insoluble Content and Thickness of Trona Layeri, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Saygılı, G.N., Okutan, H., (1995), Application of the solution mining process to the Turkish trona deposit
- Saygılı, G.N., Okutan, H., (1995), Mechanism of the dissolution of Turkish trona
- Saygılı, G.N., (2002), Effect of temperature on dissolution of Turkish trona
- Zukiswa S.R., Jane C.N., Boitumelo V.K., (2003), Effect of habit modifiers on the morphology and purity of soda ash

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zeynep ÖREN
Doğum Yeri ve Tarihi : Altındağ/ 13.08.1990
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0544 948 02 22 / zeyneporen@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : 75. Yıl Lisesi(Yabancı dil ağırlıklı)– Ankara / 2004-2008

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği / 2008-2013

Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans / 2014- 2016

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Eti Soda Üretim Pazarlama Nakliyat ve Elektrik
Üretim San. Ve Tic. A.ş. Beypazarı/Ankara
Kimya mühendisi (Laboratuvar) Kalite Kontrol
Laboratuvarı / 2013- Devam etmekteyim.