



Nano Kalsit (CaCO₃) Üretimi

Proje No: 110M104

Doç.Dr. Ekrem ÖZDEMİR
Yard.Doç.Dr. Sevgi KILIÇ ÖZDEMİR

Nisan 2013
İZMİR

Önsöz

Kalsiyum karbonat (CaCO_3), kağıt, mürekkep, plastik, elektronik, optik, seramik, metalurji, eczacılık gibi çeşitli endüstrilerde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi kullanılması, ürünün fiyatını düşürmekte ve kompozit malzemelerin bazı fiziksel ve mekanik özelliklerini artırmaktadır. Özellikle, tanecik boyutu nano boyutlara küçüldükçe, kompozit malzemelerin fiziksel özelliklerinde bir iyileşme olmaktadır. CaCO_3 doğada bol miktarda bulunmakla birlikte, nano kalsit üretimi ezme, öğütme ve eleme yöntemleriyle yapılmaya çalışılmaktadır. Ancak, doğal kaynaklardan üretilen kalsit istenen kalite ve saflıkta değildir. Bu nedenle yeniden kristallendirme yöntemleriyle elde edilmesi gerekmektedir. CaCO_3 kristalizasyonu literatürde çok çalışılmış olmasına rağmen, nano CaCO_3 üretimi için standard bir prosedür ortaya konulamamıştır. Bu çalışmada, nano boyutta, homojen boyut dağılımında, ve farklı morfolojilerde CaCO_3 üretmek, ve büyük ölçekte ve istenen özelliklerde nano CaCO_3 üretebilmek üzere prosesler geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Türkiye Bilimsel Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen bu proje ile, nano CaCO_3 taneciklerinin oluşum mekanizması incelenmiş ve karbonizasyon yöntemiyle farklı prosesler geliştirilerek homojen boyut dağılımında, delikli yapıda, ve farklı morfolojilerde, nano CaCO_3 üretilmesi başarılmıştır.

Bu projenin gerçekleşmesinde mali destek veren TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU (TUBİTAK)'a, deneylerin gerçekleştirildiği İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ'ne, projenin gerçekleştirilmesinde emeği geçen Yüksek Lisans öğrencileri, Görkem TOPRAK, Sezen Duygu ALICI, Eda ÜLKERYILDIZ, ve Murat MOLVA'ya teşekkür ederiz.

İçindekiler

Önsöz.....	i
İçindekiler.....	ii
Tablo Listesi.....	iv
Şekil Listesi.....	v
Özet.....	xiv
Abstract.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Kalsiyum Karbonat Formları.....	4
2.2. CaCO ₃ 'ün Dolgu Malzemesi Olarak Kullanımı.....	5
2.3. CaCO ₃ 'ün Üretimi.....	6
2.4. CaCO ₃ Kristalizasyonunda Kütle Transferi Olayları.....	9
2.5. CaCO ₃ Kristalizasyon Mekanizmaları.....	18
2.6. Nano CaCO ₃ Üretiminde Önemli Dönüm Noktaları.....	21
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	27
3.1. Kimyasal Malzemeler.....	27
3.2. Kimyasal Yöntem ile CaCO ₃ Sentezi.....	27
3.3. Ca(OH) ₂ ve CaCO ₃ 'ün Çözünürlüklerinin Belirlenmesi.....	28
3.4. CaCO ₃ 'ün Ca(OH) ₂ İçerisindeki Stabilizasyonu.....	29
3.5. Karbonizasyon Yöntemi ile CaCO ₃ Sentezi.....	29
3.5.1. Mini Reaktör Yöntemi.....	30
3.5.2. CaCO ₃ Oluşumunun İzlenmesi.....	31
3.6. Nano CaCO ₃ Üretimi İçin Yeni Yöntem Geliştirilmesi: Kısa Penetrasyon Yöntemi.....	31
3.7. Geliştirilen Kısa Penetrasyon Yöntemi ile Büyük Ölçekte Nano CaCO ₃ Üretimi.....	34
3.8. Karıştırılmalı Tank ile Nano CaCO ₃ Üretimi İçin Yöntem Geliştirme.....	35
3.9. Ürün Karakterizasyonu.....	36
3.9.1. SEM Analizleri.....	37
3.9.2. XRD Analizleri.....	37
3.9.3. Tanecik Boyut Dağılım Analizleri.....	38
3.9.4. Zeta Potansiyeli Ölçümleri.....	38

4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1.	Kimyasal Yöntemle CaCO ₃ Sentezi:	39
4.2.	Ca(OH) ₂ ve CaCO ₃ Çözünürlüğü	47
4.3.	CaCO ₃ 'ın Ca(OH) ₂ Çözeltisi İçerisinde Stabilizasyonu	51
4.4.	CaCO ₃ 'ın Kolloid Stabilitesi.....	59
4.5.	Taneciklerin ve Topaklaşmış Kümelerin Çökme Hızları.....	60
4.6.	Karbonizasyon Yöntemiyle CaCO ₃ Sentezi	61
4.6.1.	Mini Reaktör İle CaCO ₃ Sentezi	62
4.6.2.	Yüzeyden Difüzyon Yöntemi ile CaCO ₃ Oluşumunun İzlenmesi.....	65
4.7.	Nano CaCO ₃ Üretimi İçin Yeni Yöntem Geliştirilmesi: Kısa Penetrasyon Yöntemi	69
4.8.	Kısa Penetrasyon yöntemiyle Küçük Ölçekte Nano CaCO ₃ Üretimi	72
4.8.1.	Karıştırma Hızı Etkisi.....	73
4.8.2.	Kısa Penetrasyon Yönteminde Kristalizasyon Mekanizması.....	78
4.8.3.	Kısa Penetrasyon Yönteminde Dönüşüm	79
4.8.4.	Üretilen Nano CaCO ₃ Taneciklerinin Yüzey Alanı	80
4.8.5.	Nano CaCO ₃ Taneciklerinin TGA Analizi	81
4.8.6.	Nano CaCO ₃ Oluşumunun İncelenmesi: Kesikli Yöntem	82
4.8.7.	Ca(OH) ₂ Çözeltisi Sıvı Faz Akış Hızı Etkisi	91
4.8.8.	CO ₂ Gaz Faz Akış Hızı Etkisi	95
4.8.9.	Ca(OH) ₂ Konsantrasyonu Etkisi	97
4.8.10.	Sıvı Faz Akış Boru Çapının Etkisi	105
4.8.11.	CO ₂ Konsantrasyonu Etkisi	108
4.8.12.	Stabilizasyon Tankı Hacmi Etkisi	111
4.9.	Büyük Ölçekte Nano CaCO ₃ Üretimi.....	113
4.10.	Karıştırmalı Tank ile Nano CaCO ₃ Üretimi İçin Yöntem Geliştirme.....	125
5.	SONUÇLAR.....	140
	KAYNAKLAR.....	153

Tablo Listesi

Tablo

Sayfa

Tablo 1. CaCO₃ kristalizasyonu için temel reaksiyonlar ve reaksiyon sabitleri..... 16

Şekil Listesi

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. Polypropilen-kalsit kompozit malzemesinin gerilme verimi mukavemeti(Fu ve ark., 2008).....	2
Şekil 2. Piyasalarda bulunan ticari CaCO ₃ (Sant'Anna ve ark., 2008)	3
Şekil 3. CaCO ₃ 'ün dolgu malzemesi olarak kullanımı (a) Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) (Osman ve ark., 2004) ve (b) Polipropilen (PP) (Lin ve ark., 2008)	6
Şekil 4. Karbonizasyon yöntemi ile CaCO ₃ üretimi için bir çeşit reaktör şeması(Carmona ve ark., 2003; Carmona ve ark., 2004; García-Carmona ve ark., 2003; Garcla-Carmona ve ark., 2003). (1) gaz injeksiyon túbünü sağlayan ceketli reaktör, (2) sıcaklık ölçüm ucu, (3) iletkenlik ölçüm ucu, (4) iletkenlik ölçer, (5) data edinim sistemli bilgisayar, (6) çalkalayıcı, (7) peristaltik pompa, (8) debi ölçer, (9) gaz besleme şişesi, (10) ceketli besleme tankı.	8
Şekil 5. Ca(OH) ₂ bulamacı içinde CO ₂ absorpsiyonu için iki film modeli (C _{Bi} : Gaz-sıvı arayüzeyindeki OH ⁻ iyonlarının konsantrasyonu; C _B : sıvı fazdaki OH ⁻ iyonlarının konsantrasyonu; C _{BS} : Ca(OH) ₂ (katı) ile dengede bulunan sulu çözeltideki OH ⁻ iyonlarının doymuş konsantrasyonu)(Lin ve ark., 2006).	11
Şekil 6. pH 9.0 ve 10.0'da elde edilen vaterit'in değişik çözelti doygunluklarında deneysel kristalizasyon hızı. "c" ve "b" eğrileri büyüme ve çekirdekleşmenin toplam kristalizasyon hızına (a eğrisi) olan katkılarını göstermektedir(Spanos ve Koutsoukos, 1998).	15
Şekil 7. CaCO ₃ üretiminde farklı iyonlar için önerilen konsantrasyon profilleri (Lin ve ark., 2006).....	17
Şekil 8. Klasik ve güncel kristalizasyonun şematik gösterimi (Xu ve ark., 2007).....	19
Şekil 9. Gebauer ve arkadaşları, (Gebauer ve ark., 2008), tarafından önerilen klasik ve güncel mekanizmalar.	20
Şekil 10. Kalıp-kontrollü kalsiyum karbonat formasyonunun değişik aşamaları (Pouget ve ark., 2009).....	21
Şekil 11. Mikro gözenek membran kullanılarak CaCO ₃ üretimi: Mikro gözenek Dağıtma Metodu (Wu ve ark., 2007)	22
Şekil 12. Mikro membran reaktöründe CaCO ₃ üretimi (a) Prosesin şematığı (b) Reaktör giriş ve çıkış akımlarında zamanla ölçülen pH değerleri. (c)	

minireaktör ile üretilen CaCO ₃ taneciklerinin TEM görüntüsü (Wang ve ark., 2007).....	22
Şekil 13. Yüksek yerçekim etkisi altında CaCO ₃ üretimi (Chen ve ark., 2000). 1, karıştırma tankı; 2, pompa; 3, vana; 4, akış ölçer; 5, dağıtıcı; 6, dolgulı kolon santrifüj ; 7, sıvı çıkışı; 8, vana; 9, akış ölçer; 10, gaz girişi.	23
Şekil 14. Monoethanol Amin ihtiva eden çözeltide CaCO ₃ kristalizasyon model sonuçları (Vucak ve ark., 2002).	24
Şekil 15. Farklı yüzey araçizgilerinin şematik özeti ile pH fonksiyonu olarak kalsit yüzey türleşmesinin tahmin edilen değişimi, ve kalsit-su dengesinde (P _{CO₂} = 5 .10 ^{-3.5} atm; T = 25°C) tahmin edilen en çok yüzey türleşmesi (Wang ve ark., 1998).....	25
Şekil 16. İki farklı aşırı doygunluk derecesinde farklı [Ca ⁺⁺]/[CO ₃ ⁻] oranına göre kristal büyüme hızları (Nehrke ve ark., 2007).....	26
Şekil 17. Kimyasal yöntemle CaCO ₃ üretimi için deney düzeneği: (1) 20 ml 'lik CaCl ₂ veya Na ₂ CO ₃ enjeksiyon çözeltisi (2) Enjeksiyon şırınga tip pompa (3) 250 ml'lik CaCl ₂ veya Na ₂ CO ₃ stok çözeltisi (4) manyetik karıştırılmalı 5 boyunlu ceketli reaktör (5) pH probu (6) İletkenlik probu (7) veri toplama (8) bilgisayar.....	28
Şekil 18. Karbonizasyon yöntemi ile CaCO ₃ sentezinde mini reaktör deney düzeneği	30
Şekil 19. CO ₂ 'in yüzeyden difüzyonu ile CaCO ₃ oluşumundaki ilerleme için deney düzeneği.	31
Şekil 20. Kısa Penetrasyon Yöntemi'nde olası hız ve konsantrasyon profillerinin gösterimi	32
Şekil 21. Kısa Penetrasyon Yöntemi ile nano kalsit üretim deney düzeneği	34
Şekil 22. Karıştırılmalı bir tank içerisinde CaCO ₃ üretimi için (a) geliştirilen yöntem (b) genel gaz kabarcık yöntemi	36
Şekil 23. JCPDS'ye dayanan tüm CaCO ₃ fazlarının XRD grafikleri MHC: mono hidrat kalsiyum karbonat; ACC: amorf kalsiyum karbonat ¹¹⁸	38
Şekil 24. (a) Na ₂ CO ₃ (94 mM) çözeltisinin CaCl ₂ (7.4 mM) çözeltisi içine hızlı eklenmesi (0.67 ml/dk hızında) (b) Hızlı ekleme boyunca pH ve iletkenlik değişimi (c) Na ₂ CO ₃ (94 mM)çözeltisinin CaCl ₂ (7.4 mM) çözeltisi içine yavaş eklenmesi (0.077 ml/dk hızında) (d) Yavaş ekleme boyunca pH ve iletkenlik değişimi. pH, 5 ml 'lik 250 mM NaOH çözeltisi ilave edilerek 11.5 değerine ayarlanmıştır.	40

Şekil 25. Na ₂ CO ₃ (94 mM) çözeltisinin CaCl ₂ (7.4 mM) çözeltisi içine eklenmesinden elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) hızlı ekleme (0.67 ml/dk) (b) yavaş ekleme (0.077 ml/dk).	41
Şekil 26. Na ₂ CO ₃ (75mM) çözeltisi içine 0.077 ml/dk hızda düşük (15mM) ve yüksek (760 mM) konsantrasyonlarda CaCl ₂ eklenmesi (a) düşük CaCl ₂ konsantrasyonu ekleme esnasında [CaCl ₂]/[Na ₂ CO ₃] oranı (b) yüksek CaCl ₂ konsantrasyonu ekleme esnasında [CaCl ₂]/[Na ₂ CO ₃] oranı (c) Ekleme boyunca iletkenlik değişimi	42
Şekil 27. (a) düşük (15 mM) ve (b) yüksek (760 mM) CaCl ₂ konsantrasyonlarının, (75 mM) Na ₂ CO ₃ çözeltisi içine 0.077ml/dk hızla eklenmeleri esnasında elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. pH NaOH çözeltisi ile 11.5'a ayarlanmıştır.	43
Şekil 28. Hesaplanan Ca(OH) ₂ ve HCO ₃ ⁻ konsantrasyonları ve [Ca(OH) ₂]/[HCO ₃ ⁻] mol oranları (a) 20 mM'lik Ca(OH) ₂ çözeltisi içine HCO ₃ ⁻ iyonlarını yavaş ekleme (0.1 mL/sn) (b) 20 mM'lik Ca(OH) ₂ çözeltisi içine HCO ₃ ⁻ iyonlarını hızlı ekleme (1.0 mL/sn) (c) 40 mM'lik Ca(OH) ₂ çözeltisi içine HCO ₃ ⁻ iyonlarını hızlı ekleme (1.0 mL/sn).....	44
Şekil 29. 100'er mililitrelik 20 mM ve 40 mM'lik Ca(OH) ₂ çözeltileri içine 100 ml bikarbonat iyonları yavaş (0.1 mL/s) ve hızlı (1.0 mL/s) eklenmesi süresince pH değişimi	45
Şekil 30. Ca(OH) ₂ çözeltisi içine bikarbonat iyonları ilavesi ile elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri (a) 20mM Ca(OH) ₂ çözeltisi içine bikarbonat iyonlarını 0.1 ml/s hızında yavaş eklenmesi (b) 20 mM Ca(OH) ₂ çözeltisi içine bikarbonat iyonlarını 1.0 ml/s hızında hızlı eklenmesi (c) 40 mM Ca(OH) ₂ çözeltisi içine bikarbonat iyonlarını 1.0 ml/s hızında hızlı eklenmesi	46
Şekil 31. Önerilen CaCO ₃ kristal oluşum mekanizması	47
Şekil 32. Ca(OH) ₂ ve CaCO ₃ için çözünme esnasında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri.....	48
Şekil 33. Ca(OH) ₂ ve CaCO ₃ çözeltileri için dengedeki pH ve iletkenlik değerleri	49
Şekil 34. Ca(OH) ₂ konsantrasyonu ile iletkenlik arasında doğrusal ilişki	50
Şekil 35. Ca(OH) ₂ 'nin farklı konsantrasyonları için ölçülen ortalama tanecik boyutlarında zamanla değişim.	51
Şekil 36. Ardışık olarak ortama eklenen ticari Ca(OH) ₂ için hazırlanan çözeltide (a) pH ve iletkenlik değişimi ile (b) Zeta potansiyeli ve Ortalama Tanecik Boyutu değişimleri.....	52
Şekil 37. Ca(OH) ₂ 'in farklı konsantrasyonları için hazırlanan çözeltilerden alınan taneciklerin SEM görüntüleri.	53

Şekil 38. Ardışık olarak ortama eklenen ticari CaCO_3 için hazırlanan çözeltilde (a) pH ve İletkenlik değişimi ile (b) Zeta potansiyeli ve Ortalama Tanecik Boyutu değişimleri.....	54
Şekil 39. CaCO_3 çözeltilerden alınan taneciklerin SEM görüntüsü.....	55
Şekil 40. 10 mM Ca(OH)_2 çözeltisi içerisine ardışık olarak ticari CaCO_3 eklenmesi esnasında (a) pH ve iletkenlik değişimi ile (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu değişimleri.....	56
Şekil 41. 10 mM Ca(OH)_2 çözeltisi içerisine ardışık olarak ticari CaCO_3 eklenmesi esnasında alınan numunelerden elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri	57
Şekil 42. 10 mM CaCO_3 çözeltisi içerisine ardışık olarak ticari Ca(OH)_2 tozu eklenmesi esnasında (a) pH ve iletkenlik değişimi ile (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu değişimleri.....	58
Şekil 43. 10 mM CaCO_3 çözeltisi içerisine ardışık olarak ticari Ca(OH)_2 tozu eklenmesi esnasında alınan numunelerden elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri	59
Şekil 44. Suda CaCO_3 tanecikleri arasındaki toplam DLVO etkileşim potansiyel enerji eğrisi.	60
Şekil 45. Nano ve mikro tanecikler ile topaklaşmış kümelerin hesaplanan suda çökme hızları.....	61
Şekil 46. (a) Mini reaktör sisteminde Ca(OH)_2 çözeltisi içerisinde ölçülen pH ve iletkenlik değerleri, (b) pH ve iletkenlik değerleri için hesaplanan eğim ya da değişim hızı, (c) hesaplanan iletkenlik ve $[\text{OH}^-]$ iyanlarındaki değişim hızı	63
Şekil 47. Mini reaktör sisteminde balon yöntemiyle sentezlenen bazı CaCO_3 tanecikleri	64
Şekil 48. Mini reaktör sisteminde yüzeyden CO_2 akış yöntemiyle sentezlenen bazı CaCO_3 tanecikleri	65
Şekil 49. Bir balon joje'nin dar boynu içinde bulunan Ca(OH)_2 çözeltisi yüzeyine bir balona hapsedilmiş CO_2 'in enjeksiyonu ile CaCO_3 oluşumunu izlenmesi esnasında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri.....	66
Şekil 50. CO_2 'nin dar bir yüzeyden direk teması ile CaCO_3 oluşumunu izlenmesi esnasında elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri.....	68
Şekil 51. CaCO_3 oluşumunu izlenmesi esnasında elde edilen taneciklerin (a) FTIR spektrumları (b) XRD grafikleri.....	68
Şekil 52. Tepkime odası çıkışı ile stabilizasyon tankındaki pH ve iletkenlik değişimleri	69
Şekil 53. Tepkime odası çıkışı ile stabilizasyon tankındaki OH^- ve Ca^{++} iyon konsantrasyon değişimleri.	70
Şekil 54. Stabilizasyon Tankı ve Reaksiyon Odası etrafında kütle denklilikleri.....	71
Şekil 55. Stabilizasyon tankındaki OH^- ve Ca^{++} iyon konsantrasyon değişim hızları	72

Şekil 56. Stabilizasyon tankı karıştırma hızının etkisi (a) pH ve iletkenlik değerleri, (b) Hesaplanan $[Ca^{++}]$ ve $[OH^-]$ iyon konsantrasyonları.....	74
Şekil 57. Stabilizasyon tankı karıştırma hızının 1100 RPM $[Ca^{++}]$ ve $[OH^-]$ iyonları dönüşüm hızları	75
Şekil 58. Zeta potansiyel ve ortalama tanecik boyutunun farklı karıştırma hızlarında zamanla değişimi.	75
Şekil 59. Satabilizasyon tankı karıştırma hızı 1100 RPM'de elde edilen $CaCO_3$ taneciklerinin SEM görüntüsü	76
Şekil 60. Satabilizasyon tankı karıştırma hızı 1100 RPM'de elde edilen $CaCO_3$ taneciklerinin farklı kristalizasyon süresinde alınan numunelerin XRD grafikleri	77
Şekil 61. Satabilizasyon tankı farklı karıştırma hızlarında üretilen $CaCO_3$ taneciklerinin SEM görüntüsü	77
Şekil 62. Geliştirilen yöntem ile üretilen nano $CaCO_3$ tanecikleri için kristalizasyon mekanizmasını.....	78
Şekil 63. Kristalizasyon sürecinde elde edilen dönüşüm.....	79
Şekil 64. Kristalizasyon süresince oluşan Nano $CaCO_3$ taneciklerin ölçülen BET yüzey alanı	80
Şekil 65. Nano $CaCO_3$ taneciklerin sıcaklıkla ağırlığındaki değişimin (TGA) analizi	81
Şekil 66. Reaksiyon odasında kesikli olarak gönderilen CO_2 ile farklı özelliklerde $CaCO_3$ üretimi (a) pH ve iletkenlik değerleri, (b) hesaplanan Ca^{++} ve OH^- iyon konsantrasyonları	82
Şekil 67. Kesikli tepkime esnasında stabilizasyon tankındaki OH^- ve Ca^{++} iyon konsantrasyon değişim hızları	83
Şekil 68. Kesikli sistemde kristalizasyon süresince ölçülen tanecik boyut dağılımı (a) Işık şiddeti'ne göre boyut dağılımı, (b) sayıca boyut dağılımı	84
Şekil 69. Kesikli sistemde ölçülen zeta potansiyeli değerleri ve ortalama tanecik boyutu	84
Şekil 70. Kesikli sistemde elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri.....	85
Şekil 71. Başlangıç koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için pH ve iletkenlik değerleri.....	86
Şekil 72. Başlangıç koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için hesaplanan Ca^{++} ve OH^- iyonları konsantrasyonları (a) geniş aralık (b) dar bir aralık için gösterim	86
Şekil 73. Başlangıç koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için kesikli sistemde ölçülen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu.....	87

Şekil 74. Başlangıç koşullarında kesikli sistemle oluşan taneciklerin SEM görüntüleri	87
Şekil 75. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için pH ve iletkenlik değişimi.....	88
Şekil 76. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için hesaplanan (a) Ca^{++} iyon konsantrasyonu, (b) OH^- iyon konsantrasyonu	88
Şekil 77. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için hesaplanan (a) Ca^{++} iyon dönüşüm hızı, (b) OH^- iyon dönüşüm hızı.....	89
Şekil 78. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için ölçülen zeta potansiyeli.....	90
Şekil 79. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan taneciklerin SEM görüntüleri.....	91
Şekil 80. $Ca(OH)_2$ çözeltisi sıvı faz akış hızı etkisi için (a) pH ve iletkenlik değerleri, (b) hesaplanan OH^- iyon konsantrasyonu	92
Şekil 81. Farklı $Ca(OH)_2$ çözeltisi akış hızlarında ölçülen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu.....	93
Şekil 82. $Ca(OH)_2$ çözeltisi akış hızı 17.95 ml/s olduğu durumda üretilen $CaCO_3$ taneciklerinin SEM görüntüsü	94
Şekil 83. Farklı $Ca(OH)_2$ çözeltisi akış hızlarında üretilen $CaCO_3$ taneciklerinin karşılaştırılması.....	94
Şekil 84. Farklı CO_2 gaz fazı akış hızında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri.....	95
Şekil 85. Farklı CO_2 gaz fazı akış hızında ölçülen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu	96
Şekil 86. CO_2 gaz fazı akış hızı 62.26 ml/s olduğu durumda üretilen $CaCO_3$ taneciklerinin SEM görüntüsü	96
Şekil 87. Farklı CO_2 gaz fazı akış hızında üretilen $CaCO_3$ taneciklerinin karşılaştırılması.....	97
Şekil 88. Farklı $Ca(OH)_2$ konsantrasyonlarda elde edilen $CaCO_3$ tanecikleri için (a) ölçülen pH ve iletkenlik değerleri, (b) hesaplanan OH^- iyon konsantrasyonu	98
Şekil 89. Farklı $Ca(OH)_2$ konsantrasyonlarda çözünürlük sınırı altında kristalizasyon süresince zeta potansiyel ve ortalama tanecik boyutu değişimi	99
Şekil 90. 5 mM $Ca(OH)_2$ konsantrasyonlarda elde edilen $CaCO_3$ taneciklerinin SEM görüntüleri.....	100
Şekil 91. 15 mM $Ca(OH)_2$ konsantrasyonlarda elde edilen $CaCO_3$ taneciklerinin SEM görüntüleri.....	100
Şekil 92. 100 mM $Ca(OH)_2$ konsantrasyonlarda elde edilen $CaCO_3$ taneciklerinin SEM görüntüleri.....	102

Şekil 93. Farklı Ca(OH)_2 konsantrasyonlarda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin karşılaştırılması.....	103
Şekil 94. (a) 50 mM Ca(OH)_2 konsantrasyonlarda kristalizasyon süresince alınan numunelerden elde edilen XRD grafikleri, (b) farklı Ca(OH)_2 konsantrasyonlarda tepkime sonunda elde edilen CaCO_3 taneciiklerinin XRD grafikleri	104
Şekil 95. Farklı Ca(OH)_2 konsantrasyonlarda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin ortalama tanecik boyutu.....	105
Şekil 96. Sıvı faz akış boru çapı ile elde edilen pH ve iletkenlik değerleri	106
Şekil 97. Sıvı faz akış boru çapı ile elde edilen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu	106
Şekil 98. Sıvı faz akış boru çapı 4 mm için elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri.....	107
Şekil 99. Farklı boru çapları ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin karşılaştırılması.....	108
Şekil 100. Farklı CO_2 konsantrasyonu ile ölçülen pH ve iletkenlik değerleri.....	109
Şekil 101. Farklı CO_2 konsantrasyonu ile elde edilen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu	109
Şekil 102. Farklı CO_2 konsantrasyonu ile üretilen CaCO_3 taneciklerinin karşılaştırılması ..	110
Şekil 103. Farklı stabilizasyon tank hacimlerinde ölçülen pH ve iletkenlik değerleri.....	111
Şekil 104. Farklı stabilizasyon tank hacimlerinde ölçülen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu	112
Şekil 105. Farklı stabilizasyon tank hacimlerinde üretilen CaCO_3 taneciklerinin karşılaştırılması	113
Şekil 106. Farklı Ca(OH)_2 akış hızlarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri	114
Şekil 107. Farklı Ca(OH)_2 akış hızlarında alınan numunelrde ölçülen zeta potansiyeli ve ortama tanecik boyutu	114
Şekil 108. Ca(OH)_2 akış hızı 278 ml/s ($1.0 \text{ m}^3/\text{h}$) olduğunda kristalizasyon süresince elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri.....	115
Şekil 109. Farklı Ca(OH)_2 akış hızlarında kristalizasyon sonunda elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri	116
Şekil 110. Farklı CO_2 akış hızlarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri	117
Şekil 111. CO_2 akış hızı 5 ml/s oduğu durumda kristalizasyon süreince elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri	117
Şekil 112. Farklı CO_2 akış hızlarında kristalizasyon sonunda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri	118
Şekil 113. Farklı Ca(OH)_2 konsantrasyonlarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri	119

Şekil 114. Farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonlarında kristalizasyon sonunda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri	119
Şekil 115. Farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonlarında elde edilen CaCO_3 tanecikleri için ölçülen ortalama tanecik boyutu.....	120
Şekil 116. Farklı boru çaplarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri	121
Şekil 117. Farklı boru çaplarında kristalizasyon sonunda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri	122
Şekil 118. Büyük ölçekte nano CaCO_3 tanecikleri üretim düzeneği.....	123
Şekil 119. Geliştirilen büyük ölçek kristalizasyon sisteminde üretilen bazı CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri	124
Şekil 120. Karıştırmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla CaCO_3 üretimi	125
Şekil 121. Karıştırmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla CaCO_3 üretimi esnasında ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri ile (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu	126
Şekil 122. Karıştırmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla üretilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü	127
Şekil 123. Karıştırmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla üretilen CaCO_3 taneciklerinin XRD grafikleri.....	127
Şekil 124. Nano CaCO_3 tanecikleri üretmek üzere geliştirilen karıştırmalı tank tepkime kabı	128
Şekil 125. Geliştirilen karıştırmalı tank tepkime kabı için ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri ile (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu	129
Şekil 126. Geliştirilen karıştırmalı tank tepkime kabı ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri	130
Şekil 127. Karıştırmalı tank ile büyük ölçekte nano CaCO_3 eldesi için geliştirilen düzeneç.....	131
Şekil 128. Geliştirilen karıştırmalı tank ile farklı CO_2 akış hızlarında CaCO_3 eldesi esnasında ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri, (b) zeta potansiyeli, (c) ortalama tanecik boyutu	132
Şekil 129. Geliştirilen karıştırmalı tank ile 80 ml/dak CO_2 akış hızında elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü	133
Şekil 130. Geliştirilen karıştırmalı tank ile 220 ml/dak CO_2 akış hızında elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü	134
Şekil 131. Geliştirilen karıştırmalı tank ile 420 ml/dak CO_2 akış hızında elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü	134

Şekil 132. Karıştırılmalı tank içinde kesikli yöntem ile CaCO_3 eldesinde ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri ile, (b) zeta potansiyeli ve tanecik boyutu.....	135
Şekil 133. Karıştırılmalı tank içinde kesikli yöntem ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü	136
Şekil 134. Karıştırılmalı tank içinde jet akış hızı yöntemi ile CaCO_3 eldesi için geliştirilen düzenek.....	137
Şekil 135. Karıştırılmalı tank içinde jet akış hızı yöntemi ile CaCO_3 eldesinde ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri ile, (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu ..	138
Şekil 136. Karıştırılmalı tank içinde jet akış hızı yöntemi ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü	139
Şekil 137. Jet akış hızı yöntemi ile elde edilen homojen dağılımlı nano CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü	140
Şekil 138. Taneciğin etrafındaki elektrokinetik oluşum ve elektrikli çift katman (EDL) (Knez ve ark., 2006).....	144
Şekil 139. DLVO eğrisi ¹⁰⁸	147

Özet

Bu çalışmada, nano boyutta, homojen boyut dağılımında, ve farklı morfolojilerde CaCO_3 üretmek, ve büyük ölçekte ve istenen özelliklerde CaCO_3 üretebilmek için prosesler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kimyasal yöntem ile Ca^{++} ve CO_3^- iyonlarını farklı hızlarda karıştırarak oluşan çok küçük nano taneciklerin topaklaşarak kümeleştikleri görülmüştür. Zeta potansiyel değeri yaklaşık -10 mV olan ticari CaCO_3 , kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) çözeltisi içerisinde dağıtıldığında zeta potansiyel değeri +30 mV'un üzerine çıktığı görülmüş ve CaCO_3 'ün $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içerisinde stabil olduğu anlaşılmıştır. Karbonizasyon yöntemi ile kristalizasyon için gerekli olan karbon dioksit (CO_2)'in çok yavaş ve kontrollü olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içerisinde verilmesi ile nano CaCO_3 tanecikleri üretilbileceği düşünülmüş ve buna yönelik yöntemler ve deney düzenekleri tasarlanmıştır. CO_2 'in dar bir yüzey alan üzerinden bir mini reaktör vasıtasıyla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisine verilmesiyle nano CaCO_3 taneciklerinin oluştuğu; ancak bu taneciklerin daha çok topaklaşma eğilimi içinde oldukları görülmüştür. CO_2 'in ortama kontrollü verilebilmesi için kısa penetrasyon yöntemi geliştirilmiş ve nano boyutlarda, homojen boyut dağılımında, ve farklı morfolojilerde kalsit (CaCO_3) taneciklerinin sentezi başarılmıştır. Kısa penetrasyon yöntemi büyük ölçeklerde farklı parametreler ile denenmiş ve çok daha homojen boyut dağılımında, delikli yapıda, ve farklı morfolojilerde nano CaCO_3 üretilmiştir. CaCO_3 'ün $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içerisinde stabilizasyonundan faydalanarak, karışmalı bir tank reaktör içerisinde, kristalizasyon bölgesi ile stabilizasyon bölgesini birbirinden ayırmak suretiyle, kısa penetrasyon yönteminde elde edilen taneciklere benzer nano CaCO_3 tanecikleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum karbonat, CaCO_3 , kalsit, kristalizasyon, karbon dioksit, CO_2 , nano, tanecik, delikli, homojen, üretim, kompozit, dolgu, malzeme.

Abstract

In this study, it was aimed to produce CaCO_3 in nano sizes, homogeneous size distribution, and different morphologies, as well as to develop process for the production of CaCO_3 with the desired properties. In chemical method, mixing Ca^{++} and $\text{CO}_3^{=}$ ions at various rates produced very small nano particles, however, they were seen to form aggregates. When commercial CaCO_3 having a zeta potential value of approximately -10 mV was distributed within a calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) solution, the zeta potential was measured to increase above +30 mV, giving the idea that CaCO_3 was stable in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution. In carbonization method, it was thought that when CO_2 , required for crystallization, was introduced into the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution very slowly and with a controllable fashion, nano CaCO_3 particles can be produced, for which new methods and experimental set-ups were designed. Nano CaCO_3 particles were seen to be produce when CO_2 was transferred through a very narrow surface area over a liquid in a mini reactor created over $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, however, they were seen to be mostly in aggregated form. A small penetration theory was applied in order to transfer CO_2 into the liquid phase in a contrrollable manner and calcite (CaCO_3) production in nano sizes, homogeneous size distribution, and different morphologies could well be acheived. Small penetration method was tested in large scales with different parameters, and nano calcite were produced with very narrow size disribution, hollow shapes, and different morphologies. As CaCO_3 was stable in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, similar nano CaCO_3 particles obtained from the small penetration method were also produced in a stirred tank reactor upon seperating the stabilization region from the crystallization region.

Keywords: Calcium carbonate, CaCO_3 , calcite, cristalization, carbon dioxide, CO_2 , nano, particle, hollow, homogenous, production, composite, filling, material.

1. GİRİŞ

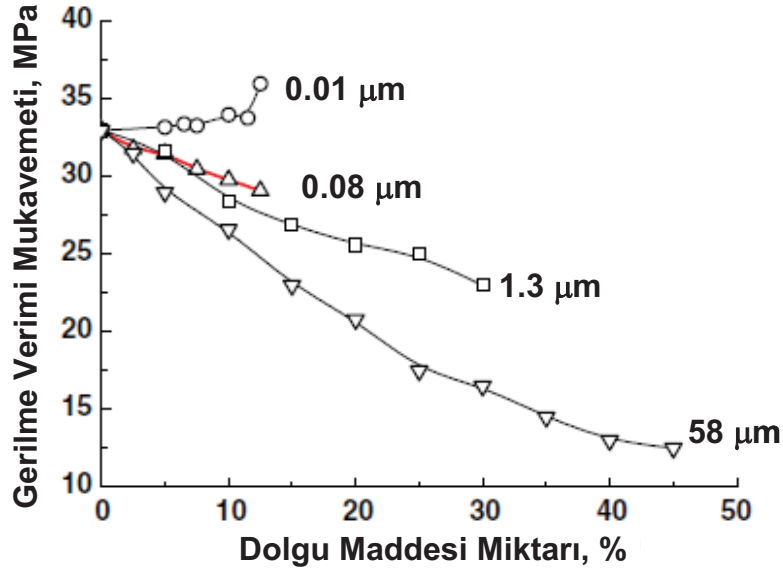
Kalsiyum Karbonat (CaCO_3), kağıt, mürekkep, plastik, elektronik, optik, seramik, metalurji, eczacılık gibi çeşitli endüstrilerde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır(Beskova ve ark., 2009; Campos ve ark., 2007; Lam ve ark., 2009; Sheng ve ark., 2006; Sorrentino ve ark., 2009). Günümüzde, termoplastiklerde kullanılan dolgu malzemelerinin %80'inden fazlası CaCO_3 'dür(Matahwa ve ark., 2008; Sahebian ve ark., 2009; Sondi ve ark., 2008). Dolgu malzemesi kullanmak maliyeti önemli ölçüde azaltmakta, ve çoğu durumlarda kompozit malzemenin fiziksel özelliklerini iyileştirmektedir.

Dünyada yıllık CaCO_3 üretimi 2007 yılında 72 milyon ton olarak rapor edilmiştir(Global Information, 2008). 2015 yılına kadar CaCO_3 üretimi 108.5 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir(Global Industry Analysts, 2011). CaCO_3 için Asya-Pasifik dünya çapında en geniş bölgesel pazarı temsil etmektedir. Çin, Asya'daki toplam üretim kapasitesinin %70'inden fazlası ile en büyük üretim kapasitesine sahiptir. Çin'de yıllık CaCO_3 üretimi 2002'de 5.2 milyon ton'dan 2007'de 11.9 milyon tona kadar artmıştır ve 2015 yılına kadar 20 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir(Global Information, 2008). Türkiye, dünyadaki CaCO_3 rezervlerinin %40'ına sahiptir (Uyanık, 2010). Niğde, Çanakkale, Bayramiç, Biga, Ezine, Balıkesir, Trakya, Bursa, İzmir, Muğla, CaCO_3 kaynakları için başlıca alanlardır. Türkiye, dünya CaCO_3 rezervlerinin önemli bir miktarına sahip olmasına rağmen, nano CaCO_3 üretim ve ihracat kapasitesi oldukça sınırlıdır.

Kalsiyum karbonat kalsit, aragonit, ve vaterit gibi 3 farklı susuz formda bulunur. Standard koşullarda kalsit CaCO_3 'ün en kararlı formudur(Stepkowska ve ark., 1991). Aragonit ve vaterit kararlı değildirler ve kararlı kalsite dönüşebilirler. CaCO_3 'ün ayrıca kalsiyum karbonat monohidrat, kalsiyum karbonat heksahidrat, ve amorf kalsiyum karbonat (ACC) gibi başka sulu formları da bulunmaktadır(Carmona ve ark., 2003; Gunasekaran ve Anbalagan, 2008; Jung ve ark., 2000; Montes-Hernandez ve ark., 2008; Xu ve ark., 2007).

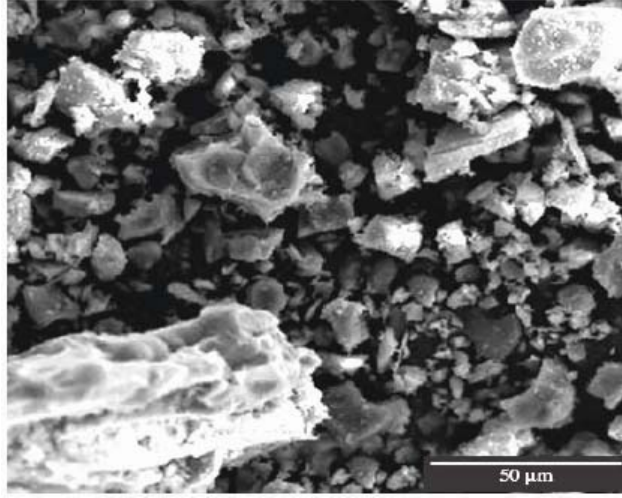
Kalsit polimerik kompozit malzemelerde dolgu malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi kullanılması, polimerik kompozitlerin bazı fiziksel ve mekanik özelliklerini artırdığı gözlenmektedir. Örneğin, dolgu malzemesi olarak kalsit'in kullanıldığı bir çalışmada, Şekil 1'de görüldüğü üzere, polipropilen (PP) içerisinde kalsit miktarı arttıkça, kompozit malzemenin gerilme verimi mukavemeti azalmaktadır (Fu ve ark., 2008). Ancak, gerilme verimi mukavemetinin tanecik boyutuna bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Tanecik boyutu küçüldükçe gerilme verimi mukavemetindeki değişme

önemli ölçüde azalmaktadır. Özellikle, 10 nm boyutundaki CaCO_3 tanecikler kullanıldığında gerilme verimi mukavemeti değerinde azalma görülmemekte, hatta aksine artmaktadır. Bu verilerden, nano boyutta kalsit üretimi ve kullanılmasının önemi daha iyi anlaşılmaktadır.



Şekil 1. Polypropilen-kalsit kompozit malzemesinin gerilme verimi mukavemeti(Fu ve ark., 2008).

Nano kalsit doğada ezme, öğütme ve eleme yöntemleriyle üretilmektedir. Bu yöntemlerle üretilen kalsite öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) adı verilmektedir. Ancak, ezme ve öğütme işlemleri için maliyet yüksektir. Ayrıca, Şekil 2'de görüleceği üzere, doğal kaynaklardan üretilen kalsit istenen kalite ve saflıkta değildir. Öğütülmüş kalsit mikron (μm) boyutlarındadır ve boyut dağılımı homojen değildir(Sant'Anna ve ark., 2008). Nano kalsit üretimi ancak yeniden kristallenme yöntemleriyle elde edilebilir. Öyle ki, doğadan çıkarılan CaCO_3 minerali yaklaşık $900\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda kalsiyum oksit'e (CaO) dönüştürülür; kalsiyum oksit su ile hidrasyona tabi tutularak kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2), başka bir adıyla küreç sütü, elde edilir. Ca(OH)_2 içerisinde karbon dioksit (CO_2) geçirilerek yeniden kristallendirme yöntemiyle CaCO_3 elde edilmiş olur. Hammaddeler ucuz ve kolaylıkla doğada bulunabildiği için, endüstriyel ölçekte yeniden kristallenme ile istenen özelliklerde CaCO_3 elde edilebilir. Ayrıca, yeniden kristallenme ile elde edilebilecek üretim pazar talebini karşılayabilecek düzeydedir (Ukrainczyk ve ark., 2007).



Şekil 2. Piyasalarda bulunan ticari CaCO_3 (Sant'Anna ve ark., 2008)

Sulu çözeltilerde yeniden kristallenme için iki ana yöntem vardır. Bunlardan birincisi kimyasal yöntem ve diğeri karbonizasyon yöntemidir. Kimyasal yöntemde kalsiyum (Ca^{++}) kaynağı olarak kalsiyum klorür (CaCl_2) ve karbonat ($\text{CO}_3^{=}$) kaynağı olarak sodyum karbonat (Na_2CO_3) kullanılmaktadır. Buna karşılık, karbonizasyon yönteminde Ca^{++} kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $\text{CO}_3^{=}$ kaynağı olarak CO_2 kullanılmaktadır. Kimyasal yöntem laboratuvar ortamlarında kristallenmeye etki eden faktörleri çalışmak üzere yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Örneğin, çözeltinin aşırı doymunluk etkisi, sıcaklık, pH, karıştırma hızı, besleme hızları, organik veya anorganik katkıların kristallenmeye ve kinetik hızlara etkisi gibi parametreler sıklıkla çalışılmıştır (Briones ve ark., 2008; Han ve ark., 2006; Hari ve ark., 2006; Pouget ve ark., 2009; Spanos ve Koutsoukos, 1998; Wang ve ark., 2006). Kimyasal yöntem ile kalsit eldesinde, çiçek, lale, heykel gibi ilginç şekilli morfolojiler elde edilmiştir. Ancak, kimyasal yöntemle üretilen tanecikler üç mikrondan (μm) daha büyüktür ve özellikle endüstriyel ölçeklerde kimyasal yöntem ile nano kalsit üretimi neredeyse imkansızdır. Öte yandan, karbonizasyon yöntemi endüstriyel ölçekte nano kalsit üretimi için daha uygundur. CaCO_3 oluşma reaksiyonları iyi bilinmesine ve sıkça çalışılmasına rağmen, sonuçta oluşan ürünler genellikle istenilen boyutlarda ($1 \mu\text{m}$ 'den küçük), homojen boyut dağılımında, ve değişik morfolojilerde olamamaktadır. Bunun sebebi ya "teorik modeller deneysel durumları ifade etmiyor, ya da deneysel şartlar teorik modellere uymuyor" olmalarındandır. Örneğin, çözeltilerde çekirdekleşme hızı ile kristal büyüme hızı arasında çok büyük farklılıklar bulunmaktadır. Kristallenme bir iyonik reaksiyon olduğundan, kristal büyüme hızı kolaylıkla kontrol edilememekte, ve bunun sonucunda, nano boyutta, homojen boyut dağılımında, ve değişik morfolojilerde tanecikler

elde etmek oldukça zor olmaktadır. İstenen özelliklere sahip nano kalsit üretmek için, farklı yaklaşımların geliştirilmesi gerekmektedir.

Klasik kristalizasyon mekanizmasına göre, kristal büyüme basamağından önce bir çekirdekleşme basamağının olması gerekmektedir(Xu ve ark., 2007). Son dönemlerde ortaya atılan ve *Science* dergisinde yayınlanan yeni (novel) kristalizasyon mekanizmasında, iyonlar öncelikle bir araya gelerek bir yumakcık oluşturdular, bunların da kararlı yapıda oldukları vurgulanmaktadır (Gebauer ve ark., 2008). Bu yumakcıklar iyonlarıyla dengede olan yüklü taneciklerdir ve amorf CaCO_3 çekirdeklerine dönüşmek üzere büyüebilir ya da tekrardan iyonlarına ayrılabilirler. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, polimerik bir yüzey üzerinde kristallenme incelenmiştir (Pouget ve ark., 2009). 1-3 nm boyutlarında yumakcıklar buzlu-TEM (Cryo-TEM) görüntü analizleri ile görüntülenmiştir. Bu yumakcıklar yüzey üzerinde ya birbirleriyle birleşerek ya da büyümüş olan amorf CaCO_3 tanecikleri üzerine bağlanarak 30 nm civarında daha büyük tanecikler oluşturmaktadırlar. Bu işlem daha büyük tanecikler elde edilinceye kadar devam etmektedir. Bu tanecikler başta amorf formda olmakta ve yeni kristal yapı oluşturmak için tekrar organize olarak kristal yapılara dönüşmektedirler. Nano tanecikler üretebilmek için, kristal oluşumundaki süreçler iyi analiz edilmeli ve taneciklerin büyümesi gerekli durumlarda durdurulabilmelidir. Maalesef, nano boyutta, homojen boyut dağılımında, ve farklı morfolojilerde tanecik üretebilmek için bu gibi durumlar literatürde yeterince irdelenmemiştir(Rieger ve ark., 2000).

Bu çalışmada, nano boyutta, homojen boyut dağılımında, ve farklı morfolojilerde CaCO_3 üretmek, ve büyük ölçekte ve istenen özelliklerde CaCO_3 üretebilmek için prosesler geliştirilmesi hedeflenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kalsiyum Karbonat Formları

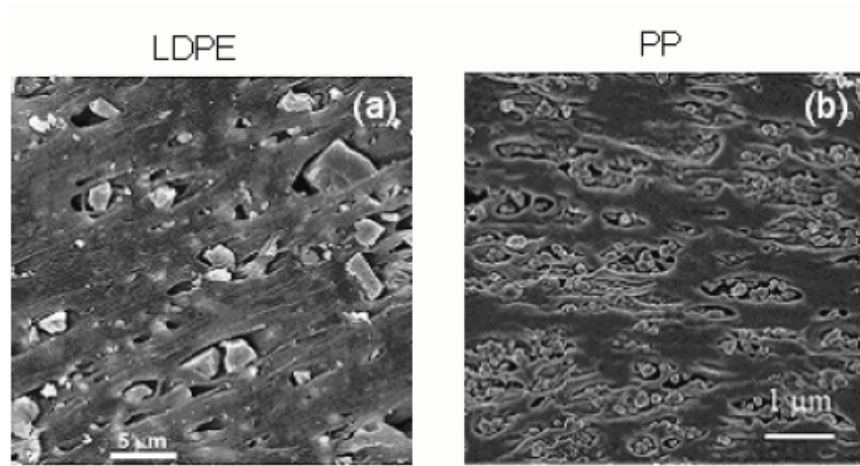
Kalsiyum karbonat doğada en çok bulunan minerallerden biridir. Yeryüzünün yaklaşık % 4'ü CaCO_3 'tür. Kalsit, aragonit, ve vaterit olmak üzere üç farklı susuz formda bulunur. CaCO_3 'ün sulu formları, artan çözünürlüğüne göre, kalsiyum karbonat monohidrat, kalsiyum karbonat hekzahidrat, ve amorf kalsiyum karbonattır (Carmona ve ark., 2003; Gunasekaran ve Anbalagan, 2008; Jung ve ark., 2000; Montes-Hernandez ve ark., 2008; Xu ve ark., 2007). Kalsit, baklava şeklinde (rhombohedral), üçgensel (trigonal),

altıgen şeklinde (hegzagonal) ve prizma şeklinde (scalenohedral) kristal yapılarda bulunmaktadır. Aragonit, iğne uçlu, baklava biçiminde, ve prizma şeklinde olabilir. Vaterit, küresel, baklava şeklinde, altıgen, ikilialtıgen, ve ikipiramit şeklinde morfolojilerde bulunabilir. Her bir susuz forma ait kafes yapıları literatürde gösterilmiştir (Montes-Hernandez ve ark., 2008; Wang ve ark., 2006). Kalsit, birim hücre başına iki molekül ile trigonal bir yapıya sahiptir. Kalsiyum iyonları ve karbonat iyonlarının karbon atomlarının hepsi trigonal eksen üzerinde konumlanır ve iki karbonat iyonunun yönelimleri birbirlerini takip eder şekilde düzenlenerek bir simetri merkezi oluşur (Gunasekaran ve Anbalagan, 2008). Standart şartlarda, kalsit CaCO_3 'ün en kararlı formudur. Aragonit ve vaterit kararlı değildir, ancak kararlı kalsite dönüşebilir (Stepkowska ve ark., 1991). Kalsit ve aragonit çok benzer kristal yapılara sahiptirler ve karbonat iyon tabakalarıyla değişimli olarak kalsiyum iyonları (0 0 1) tabakalarda hemen hemen aynı kafes pozisyonunda konumlanırlar (Hernandez-Hernandez ve ark., 2008; Wang ve ark., 2006). Sentetik scalenohedral kalsit karbonizasyon yöntemiyle üretilebilir. (1 0 4) formu ile sınırlı rombohedral morfoloji, kimyasal yöntem ile üretilebilir; nadiren karbonizasyon yöntemi ile üretilebilmektedir (Hernandez-Hernandez ve ark., 2008).

2.2. CaCO_3 'ün Dolgu Malzemesi Olarak Kullanımı

Kalsiyum karbonat özellikle kağıt, mürekkep, polimerik kompozitler, boyalar, pigmentler, seramik ve çimento endüstrilerinde dolgu malzemeleri olarak kullanılmaktadır (Beskova ve ark., 2009; Campos ve ark., 2007; Lam ve ark., 2009; Sheng ve ark., 2006; Sorrentino ve ark., 2009). Örnek olarak, 5 μm boyutlarındaki CaCO_3 taneciklerinin %20 oranında düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile karıştırıldığı LDPE-kalsit kompozit polimerik malzemesi Şekil 3a'da gösterilmektedir. Burada, kompozitin gerilme mukavemeti iki katına çıktığı görülmüştür (Osman ve ark., 2004). 80 nm boyutundaki CaCO_3 taneciklerinin polipropilen (PP) ile karıştırıldığı PP-kalsit polimerik kompozit malzemesi Şekil 3b'de gösterilmektedir. Burada, kompozitin darbe dayanımının yaklaşık 5 kat arttığı görülmüştür (Lin ve ark., 2008). Diğer taraftan, daha küçük nano tanecikler kullanıldığında kompozit malzemenin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler daha dikkat çekici olmaktadır. Örneğin, 10 nm ya da daha küçük boyutta CaCO_3 tanecikleri kompozit malzemede kullanıldığında, polimerik kompozitin mekanik özelliklerinde belirgin bir değişim olmadığı ya da fiziksel özelliklerde bir miktar artma olduğu Şekil 1'de verilen PP-

CaCO₃ kompozit malzemesi gerilme verimi mukavemeti değerlerinde görülmektedir. CaCO₃'ün dolgu malzemesi olarak kullanıldığı farklı polimerik kompozit malzemeler üzerine yapılan bir çok güncel çalışmalar bulunmaktadır. Nano CaCO₃ tanecikleri kompozit malzemelerde kullanıldığında kompozit malzemenin fiziksel özelliklerde önemli iyileştirmeler görülmektedir.



Şekil 3. CaCO₃'ün dolgu malzemesi olarak kullanımı (a) Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) (Osman ve ark., 2004) ve (b) Polipropilen (PP) (Lin ve ark., 2008)

Nanotaneçikler, ileri (advanced) malzemeler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Chen ve ark., 2000). Son günlerde, nanotaneçiklerin sentezi, karakterizasyonu, ve özellikleri üzerine çok sayıda araştırma yürütülmektedir. Bununla birlikte, nano-taneçiklerin endüstride uygun maliyetli yöntemlerle büyük kapasitelerde üretilmesi konusunda ciddi şüpheler vardır. Son yıllarda araştırmalar yüksek hacimde CaCO₃ üretmek üzere hızlanmıştır. Polimerik kompozit malzemelerde kullanılan CaCO₃, silikat (SiO₂), titanyum dioksit (TiO₂), ve kil gibi bazı inorganik dolgu malzemelerinin dünyada tüketimi hızı 2015 yılında 10⁹ ton/yıl olarak tahmin edilmektedir (Chen ve ark., 2000). Bu nedenle, büyük ölçeklerde nano CaCO₃ üretimi ülkemiz ekonomisi için önem arz etmektedir (Domingo ve ark., 2006; Fu ve ark., 2008; García-Carmona ve ark., 2003; Hu ve ark., 2009; Lin ve ark., 2006; Sheng ve ark., 2006; Ukrainczyk ve ark., 2007; Yang ve Shih, 2009).

2.3. CaCO₃'ün Üretimi

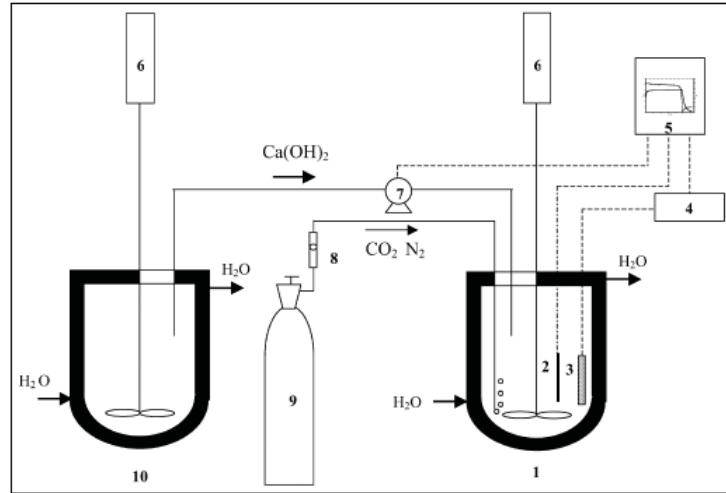
Literatürde CaCO₃ sentezi üzerine başlıca iki kristalizasyon yöntemi vardır (Carmona ve ark., 2003; Carmona ve ark., 2004; Chen ve ark., 2000; Ukrainczyk ve ark.,

2007). Bunlardan birincisi kimyasal yöntem ve diğeri karbonizasyon yöntemidir. Kimyasal yöntemde, örneğin, kalsiyum klorür (CaCl_2) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltileri bilinen miktarlarda ve karıştırma hızlarında karıştırılır. Her iki tuz da tamamen suda çözüldüğünden, CaCO_3 sulu fazda oluşan kalsiyum (Ca^{++}) ve karbonat (CO_3^{--}) iyonları arasında doğrudan reaksiyon ile kristalleşme sonucunda oluşur (Faatz ve ark., 2005; Konno ve ark., 2003). Parametreler kolay kontrol edilebildiğinden, laboratuvar şartlarında kimyasal yöntem kolay bir yöntemdir. Örneğin, aşırı doygunluğun etkileri, bileşenlerin eklenme hızları, sıcaklık, pH, karıştırma hızı, organik ve inorganik tüm katkıların kristal morfoloji üzerindeki etkileri kimyasal yöntemle kolayca belirlenebilir. Ayrıca, çoğu kinetik çalışmalar da kimyasal yöntem ile çalışılmıştır (Briones ve ark., 2008; Han ve ark., 2006; Hari ve ark., 2006; Pouget ve ark., 2009; Spanos ve Koutsoukos, 1998; Wang ve ark., 2006). Kimyasal yöntem ile üretilen taneciklerin boyutları mikron boyutundan büyüktür ve çiçek, lale, heykel morfolojilerine benzeyen ilginç figureler elde edilebilmektedir. Kimyasal yöntem ayrıca inorganik yapıların biyolojik kalıp olarak ortaya çıkmasını anlayabilmek için yapılan biyomimetik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır, ve bu konuda literatürde oldukça çok yayın bulunmaktadır (Briones ve ark., 2008; Pan ve ark., 2007; Sommerdijk ve de With, 2008; Wang ve ark., 2006; Xu ve ark., 2007). Maalesef, özellikle endüstriyel ölçeklerde nano CaCO_3 üretimi kimyasal yöntem ile mümkün olamamaktadır.

Karbonizasyon yönteminde, Ca^{++} iyonu kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CO_3^{--} iyonu kaynağı olarak da CO_2 kullanılmaktadır (Carmona ve ark., 2003; Carmona ve ark., 2004; Domingo ve ark., 2004; Domingo ve ark., 2006; García-Carmona ve ark., 2003; Lin ve ark., 2006; Montes-Hernandez ve ark., 2007; Ukrainczyk ve ark., 2007). Endüstriyel ölçekte nano CaCO_3 üretimi için en uygun yöntem karbonizasyon yöntemidir. Ham maddeler çok miktarda ve ucuz olduğundan, karbonizasyon yöntemi ile kalsit üretimi pazar ihtiyacını karşılayabilir. Karbonizasyon yöntemi ile CaCO_3 üretimi literatürde çalışılmış olmasına rağmen, nano CaCO_3 üretimi için standart bir prosedür ortaya konulamamıştır.

CaCO_3 üretimi genel olarak, yarı kesikli bir reaktörde CO_2 gazının $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içerisine doğrudan enjekte edilmesiyle yapılmaktadır (Carmona ve ark., 2003; Carmona ve ark., 2004; Chen ve ark., 2000; Domingo ve ark., 2004; Dreybrodt ve ark., 1997; García-Carmona ve ark., 2003; Ukrainczyk ve ark., 2007). Örneğin, Carmona ve ark. (2003) (Carmona ve ark., 2003; Carmona ve ark., 2004; García-Carmona ve ark., 2003; Garcla-Carmona ve ark., 2003) tarafından kullanılan kristalizasyon reaktörünün şematigi Şekil 5'te gösterilmektedir. Burada reaktör deiyonize su (DI) ile doldurulmuş ve daha sonra su içerisinde CO_2 enjeksiyonu başlatılmıştır. pH ve iletkenlik kristalizasyon için sabit bir

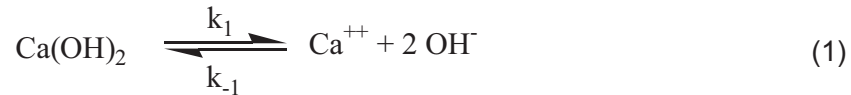
değere set edilmiştir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bulamacı reaktöre bir pompa ile verildiğinde kristalizasyon başlatılmıştır. Set edilen değerlere ulaşmak biraz zaman almış ve bu başlangıç koşullarda iletkenlik bazen aşırı yükselmiş, bazen de düşük değerlere doğru azalmış ve en sonunda tekrar set edilen değere ulaşmıştır. Her bir durum için değişik açıklamalar verilmiştir (Carmona ve ark., 2003; Carmona ve ark., 2004; García-Carmona ve ark., 2003; Garcla-Carmona ve ark., 2003). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pompalaması durdurulduktan sonra, kristalizasyon tamamlanincaya kadar CO_2 enjeksiyonu devam etmiştir. Sonlanma basamağında, zamanla pH ve iletkenlik değerlerinin düştüğü görülmüştür. İletkenlik değeri sıfır civarında olduğu zaman, pH 7.0'ye düşmüş ve bu koşullarda kristalizasyon reaksiyonu durdurulmuş, örnekler alınıp analizleri yapılmıştır (Carmona ve ark., 2003). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisinin pompalanması durdurulduğunda ve CO_2 gaz akışı devam ettirildiğinde, reaktördeki pH'ın çok keskin bir şekilde düştüğü gösterilmiştir. Ancak, burada tespitlerimize göre bazı teknik hatalar yapılmaktadır. pH düştüğü zaman, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 'ün çözünürlükleri artmaktadır. Diğer taraftan, CaCO_3 kristallerinin yüzey yükleri negatiften pozitifte doğru değişebildiğinden(Fenter ve ark., 2000) zincir şeklinde ve çeşitli morfolojilerde topaklaşmış CaCO_3 tanecikleri elde edilebilir (Carmona ve ark., 2003; Carmona ve ark., 2004; García-Carmona ve ark., 2003; Garcla-Carmona ve ark., 2003). Sonuçta, bu çalışmada 3 μm 'den büyük boyutlarda tanecikler üretilmiştir. Ayrıca, homojen boyut dağılımı elde edilememiştir.



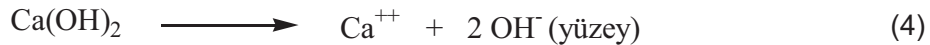
Şekil 4. Karbonizasyon yöntemi ile CaCO_3 üretimi için bir çeşit reaktör şeması(Carmona ve ark., 2003; Carmona ve ark., 2004; García-Carmona ve ark., 2003; Garcla-Carmona ve ark., 2003). (1) gaz injeksiyon túbünü sağlayan ceketli reaktör, (2) sıcaklık ölçüm ucu, (3) iletkenlik ölçüm ucu, (4) iletkenlik ölçer, (5) data edinim sistemli bilgisayar, (6) çalkalayıcı, (7) peristaltik pompa, (8) debi ölçer, (9) gaz besleme şişesi, (10) ceketli besleme tankı.

2.4. CaCO₃ Kristalizasyonunda Kütle Transferi Olayları

CaCO₃ kristalizasyonunda başlıca 3 proses vardır. Bunlar, Ca(OH)₂'nin çözünmesi, CO₂'in sıvı çözelti içerisine absorpsiyonu, ve CaCO₃ kristalizasyonudur. Nano CaCO₃ üretiminde ilk aşama Denklem (1)'de gösterildiği gibi Ca(OH)₂'nin çözünmesidir. Ca⁺⁺ iyonları ile OH⁻ iyonları arasında çözeltide kompleks oluşumu Denklem (2)'de verilmiştir. Suyun iyonizasyonu ayrıca Denklem (3)'te gösterilmektedir.



Ca(OH)₂'nin çözünme kinetiği için iki yöntem rapor edilmiştir. Bunlardan birincisi, granül boyutlarında bir Ca(OH)₂ parçasından oluşan döner bir disk, ve diğeri toz formunda Ca(OH)₂'in çözünmesidir. Wang ve ark., (Wang ve ark., 1998), Ca(OH)₂'nin çözünme mekanizmasını döner disk yöntemi ile çalışmıştır ve Denklem (4)'te gösterildiği gibi, Ca⁺⁺ iyonları çözünerek çözeltiye geçerken, OH⁻ iyonlarının katı yüzeyde kaldığını rapor etmişlerdir. OH⁻ iyonları, Denklem (5)'te gösterildiği gibi, çözeltide Ca⁺⁺ iyonları tarafından yüzeyden ayrıştırılmıştır.



Toz halindeki Ca(OH)₂'nin çözünmesi hakkında Johannsen ve Rademacher, (Johannsen ve Rademacher, 1999), tarafından yapılan bir çalışmada, tanecik boyutunun ve dolayısıyla yüzey alanının Ca(OH)₂ çözünmesinde ana faktörler olduğunu belirtmiştir. Denklem (6)'da gösterildiği gibi Ca(OH)₂ çözünmesi için bir kinetik hız denklemi önermişlerdir ve ileri yönde hız sabitinin, k_f , $1.6 \times 10^{-4} \text{ M m}^2\text{s}^{-1}$ ve geri yönde hız sabitinin, k_b , $55.0 \text{ M}^2 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ olduğunu rapor etmişlerdir.

$$R = \frac{1}{A} \frac{d[\text{Ca}^{++}]}{dt} = k_f - k_b \cdot (a)_{\text{Ca}^{++}} \cdot (a^2)_{\text{OH}^-} \quad (6)$$

Burada, R: Ca(OH)₂'nin çözünme hızı; A: taneciklerin yüzey alanı; ve a: $a = \gamma_i \cdot C_i$ olarak ifade edilen, Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyonları için aktivite değerleridir. γ_i Denklem (7)'de verildiği üzere her bir iyon (i) için verilen aktivite katsayısıdır:

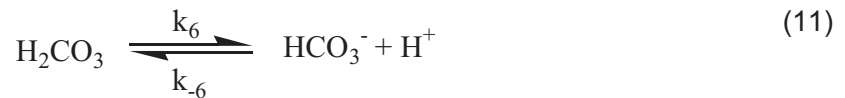
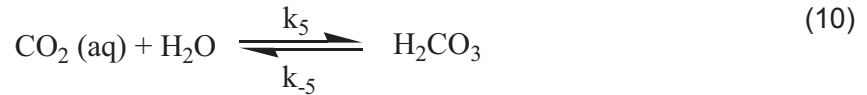
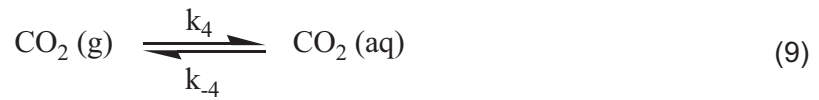
$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3.I \right) \quad (7)$$

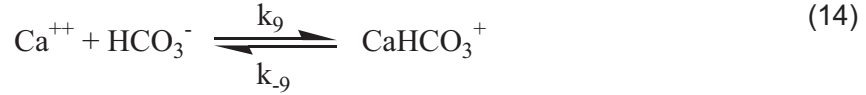
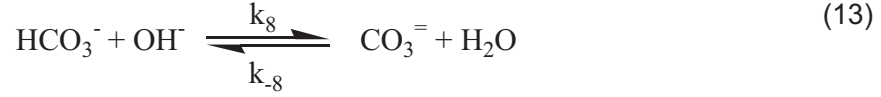
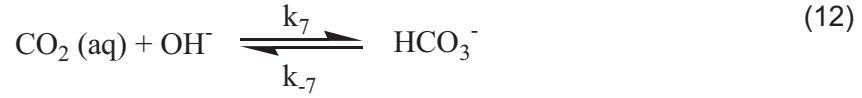
Burada, A: sabit bir sayıdır ve I: Denklem (8)'de verilen çözeltinin iyonik gücüdür:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (8)$$

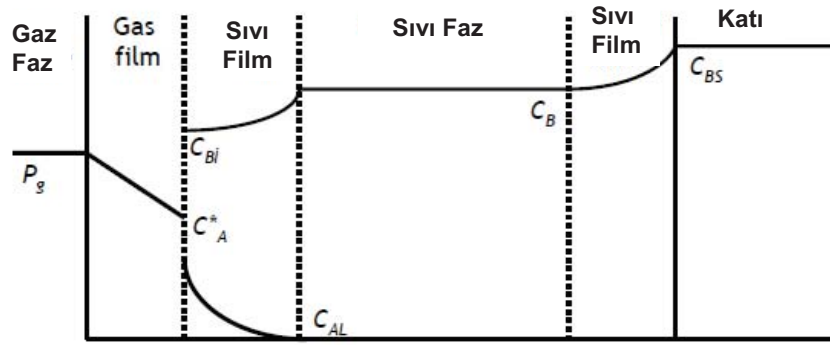
Ca(OH)₂'nin çözünmesi, Ca(OH)₂ konsantrasyonunun oda sıcaklığında doyma konsantrasyonu olan yaklaşık 18 mM değerine kadar hemen hemen doğrusal olarak artmış olduğu gösterilmiştir⁷³. Ancak, Ca(OH)₂'nin çözünmesi, teorik çözünme değerlerinden yaklaşık %20 daha azdır. Ayrıca, Burns ve Juckhuk, (Burns ve Jachuck, 2005), Ca(OH)₂'nin çözünmesinin teorik değerlerinden %24 daha az olduğunu rapor etmektedir. Bunun, sulu çözeltide dönüşmemiş Ca(OH)₂'nin varlığından dolayı olduğu belirtilmektedir. Maalesef, CaCO₃ kristal boyutları, boyut dağılımı, ve kristal morfolojisi üzerinde dönüşmeyen Ca(OH)₂'in etkisinin ne olacağı literatürde net olarak ortaya konulmamıştır.

CaCO₃ kristalizasyonunda ikinci aşama sıvı çözelti içerisinde CO₂ absorpsiyonudur. Bu durumda, CO₂ gaz-sıvı arayüzünde gaz fazdan sıvı faza absorpsiyon, Denklem (9), su tarafında hidratasyon, Denklem(10), iyonizasyon, Denklem (11), bikarbonat ve karbonat iyonları oluşumu, Denklem (12) ve Denklem (13), ve kompleksleşme, Denklem (14), gibi bir seri dönüşüm süreçlerinden geçmektedir (Ozdemir, 2009). pH 10'dan yüksek olduğu zaman, Denklem (12), daha etkindir. pH 8'den düşük olduğu zaman, Denklem (12) göz ardı edilebilir. Bunların arasında, CO₂'in sıvı ara yüzeyinde çözünmesi, Denklem (9), ve su ile hidratasyonu, Denklem(10), en yavaş basamaklar olarak tanımlanmaktadır.





Kireç süspansiyonu içinde CO₂'nin absorpsiyonu kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Gómez-Díaz ve ark., 2006; Juvekar ve Sharma, 1973; Sada ve ark., 1977; Sada ve ark., 1984; Vucak ve ark., 2002). Ca(OH)₂ bulamacı içerisinde CO₂ absorpsiyonu, Şekil 5'da gösterildiği gibi iki film modeli ile açıklanabilir.



Şekil 5. Ca(OH)₂ bulamacı içinde CO₂ absorpsiyonu için iki film modeli (C_{Bi} : Gaz-sıvı arayüzeyindeki OH⁻ iyonlarının konsantrasyonu; C_B : sıvı fazdaki OH⁻ iyonlarının konsantrasyonu; C_{BS} : Ca(OH)₂ (katı) ile dengede bulunan sulu çözeltideki OH⁻ iyonlarının doymuş konsantrasyonu)(Lin ve ark., 2006).

CO₂'nin gaz filmi içerisinde difüzyon hızı Denklem (15) ile verilebilir (Juvekar ve Sharma, 1973; Lin ve ark., 2006):

$$N = k_g a (P_g - P_{gi}) \quad (15)$$

Burda, N: CO₂'nin absorplama hızı, k_g gaz filmi kütle transfer katsayısı, a : gaz-sıvı arayüzey alanı, P_g ve P_{gi} sırasıyla CO₂'nin gaz fazdaki ve gaz-sıvı arayüzeyindeki kısmi basınçlarıdır. CO₂ transfer hızı ayrıca sıvı kısım film içerisindeki difüzyona bağlı olarak Denklem (16)'daki gibi ifade edilebilir:

$$N = k_L a (C_A^* - C_{AL}) \quad (16)$$

Burada, k_L : sıvı film kütle transfer katsayısı, C_A^* ve C_{AL} sırasıyla CO_2 'nin gaz-sıvı arayüzeyindeki ve sıvı fazdaki konsantrasyonlarıdır. Sıvı fazın çok iyi karıştırıldığı ve dolayısıyla sıvı fazda konsantrasyon farkı olmadığı kabul edilebilir.

Gaz-sıvı arayüzeyindeki konsantrasyonlar Henry Sabiti (H) ile birbirine bağlanabilirler:

$$P_{Ai} = H C_A^* \quad (17)$$

CO_2 'nin sıvı filmde absorpsiyonu, CO_2 'nin OH^- iyonları ile reaksiyonuna bağlı olarak artacaktır. Artma faktörü, sıvı film kütle transfer katsayısına (k_L), konsantrasyona, sıvı fazdaki CO_2 ve OH^- iyonlarının difüzyon katsayısına (D_A and D_B), ve CO_2 ile OH^- reaksiyonu için reaksiyon hız sabitine (k_2) bağlı olacaktır. Dolayısıyla, sıvı faz ve gaz-sıvı arayüzeyi arasındaki OH^- konsantrasyon farkı yok veya ihmal edilebilir olduğunda, CO_2 transfer hızı Denklem (18) ile verilebilir (Juvekar ve Sharma, 1973):

$$N = C_A^* a \sqrt{D_A k_2 C_B^{bulk}} \quad (18)$$

Burada, C_B^{bulk} , sıvı fazdaki $[\text{OH}^-]$ konsantrasyonudur. Sıvı film içerisinde kimyasal reaksiyondan dolayı kütle transfer hızı dikkate alındığında, Denklem (19) ve Denklem(20)'de belirtilen durumlar sağlanmalıdır:

$$\frac{\sqrt{D_A k_2 C_B^{bulk}}}{k_L} \gg 1 \quad (19)$$

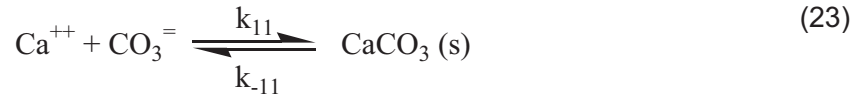
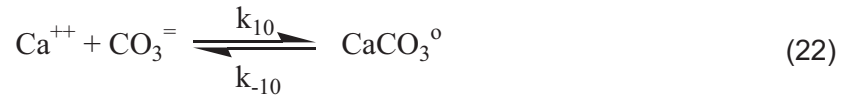
$$\frac{\sqrt{D_A k_2 C_B^{bulk}}}{k_L} \ll \frac{C_B^{bulk}}{z C_A^*} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (20)$$

Denklem (19) ve Denklem(20)'deki koşullar sağlanmadığı durumlarda bu, CO_2 ile OH^- arasındaki kimyasal reaksiyonun bir kısmı sıvı filmde oluşuyor, diğer bir kısmı ise sıvı çözelti içerisinde oluşuyor anlamına gelir. Bu durumda, CO_2 kütle transfer hızı Denklem (21) ile verilebilir:

$$N = C_A^* a \sqrt{D_A k_2 C_B^{bulk} + k_L^2} \quad (21)$$

Denklem (21)'den anlaşılacağı üzere, CO₂'nin absorpsiyon hızı; Henry sabitine göre CO₂'nin gaz fazdaki kısmı basıncına, çözeltideki OH⁻ iyonu konsantrasyonuna (C_B^{bulk}), reaksiyon hız sabitine (k₂), sıvı film kütle transfer katsayısına (k_L), ve gaz-sıvı arayüzey alanına (a), ve gaz-sıvı arayüzeyindeki CO₂ konsantrasyonuna bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, CO₂ kütle transfer hızı, çoğunlukla gaz-sıvı arayüzey alanı, OH⁻ konsantrasyonu, ve CO₂ kısmı basıncı ile kontrol edilebileceği düşünülebilir.

CaCO₃ kristalizasyonunda üçüncü aşama, CaCO₃'ün çekirdekleşmesi ve kristalizasyonudur. CaCO₃ kristalizasyon reaksiyonları Denklem (22) ve Denklem (23) ile verilebilir:



Doymuş çözeltideki CaCO₃ oluşumunun itici kuvveti Gibbs Serbest Enerjisi ile termodinamiksel olarak Denklem (24) ile verilebilir (Spanos ve Koutsoukos, 1998):

$$-\Delta G = \eta RT \ln S \quad (24)$$

Burada, ΔG: katı fazın çözünme Gibbs Serbest Enerjisi (J/mol), R: ideal gaz sabiti (J/mol.K), T: sıcaklık (K), ve S: süper doymunluk katsayısıdır. CaCO₃ için süper doymunluk katsayısı Denklem (25) ile verilebilir:

$$S = \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{\eta}} = \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

Burada, IAP: iyonik aktivite çarpımı parametresi, K_{sp}: çözünürlük sabitidir ve değeri standart koşullarda literatürde verilmiştir. Bununla birlikte, Ca⁺⁺ ve CO₃⁼ iyonlarının konsantrasyonları, saf CaCO₃'ün sulu çözeltide çözündüğü sırada olduğu gibi eşit oranlarda olmayabilir. Dolayısıyla, bu konsantrasyonlar Denklem (1)-(3) ve Denklem (9)-(14) dikkate alarak gerçek konsantrasyon değerleri geliştirilmiş MINTEQ, PREEQC vb. gibi paket programlar ile hesaplanmalıdır (Carmona ve ark., 2003; Vucak ve ark., 2002).

Çekirdekleşme hızı aşırı doymunluğa (S) bağlı olarak artar. Kritik çekirdekleşme hızı Denklem (26)'da m³/s ya da m²/s olarak verilmiştir.

$$J = k_2 S^2 \exp\left(\frac{-W^*}{k_B T}\right) = k_j S^2 \exp\left(\frac{-B}{\ln^2 S^2}\right) \quad (26)$$

Burada, W^* : çekirdekleşme için kritik iş (Joule), k_B : Boltzmann sabiti ($1.3806 \cdot 10^{-23}$ Joule K^{-1}); B : boyutsuz termodinamik bir parametre, ve k_j : sıcaklığa ve ayrıca çekirdekleşmeye (homojen çekirdekleşme için m^3/s ya da iki boyutlu (2D) çekirdekleşme için m^2/s) bağlı olan kinetik parametredir.

Kritik çekirdek oluşuktan ya da ortama doğrudan verildikten sonra, devamlı bir kristal büyüme meydana gelecektir. Kristal oluşma hızı süper doyumluk ile birlikte Denklem (27) ile ifade edilen parabolik bir eğilim izler.

$$G = K_G (S - 1)^2 \quad (27)$$

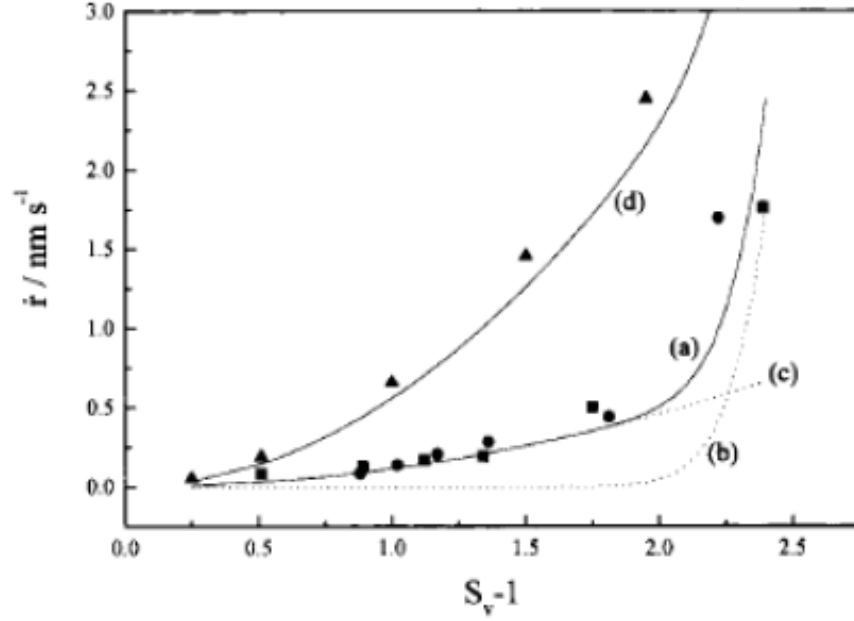
Burada, K_G : ortalama kristal büyüme hızı katsayısıdır ($\mu m/s$).

Başlangıçtaki kristal büyüme hızı (\dot{r}) Denklem (28) ile verilen doğrusal bir forma dönüştürülebilir²⁶.

$$\dot{r} = \frac{K_J \cdot V \sigma v}{kT} \cdot \frac{S}{\ln S} \cdot \exp\left(-\frac{B}{\ln^2 S}\right) + K_G (S - 1)^2 \quad (28)$$

Burada, K_J : çekirdekleşme hız sabiti, V : çözeltili hacmi, v : moleküler hacim, ve σ : arayüzey gerilimi'dir.

Denklem (28)'de görüleceği üzere, kristal büyüme hızı iki bileşene sahiptir; birincisi çekirdekleşme hızı, diğeri ise büyüme hızıdır. Spanos ve Koutsoukos, (Spanos ve Koutsoukos, 1998), Şekil 6'deki gibi vaterit formdaki $CaCO_3$ için deneysel ve teorik büyüme hızını rapor etmişlerdir. Şekilden de görüleceği üzere, boyutsal kristal büyüme hızı, çözeltilinin aşırı doyumluk seviyesiyle orantılıdır. Aşırı doyumluk değeri arttığı zaman, kristalizasyon hızı ve bununla birlikte taneciklerin boyutları artacaktır. Şekilden, düşük aşırı doyumluk değerlerinde tanecik boyutunun daha iyi kontrol edilebildiği değerlendirilmektedir.



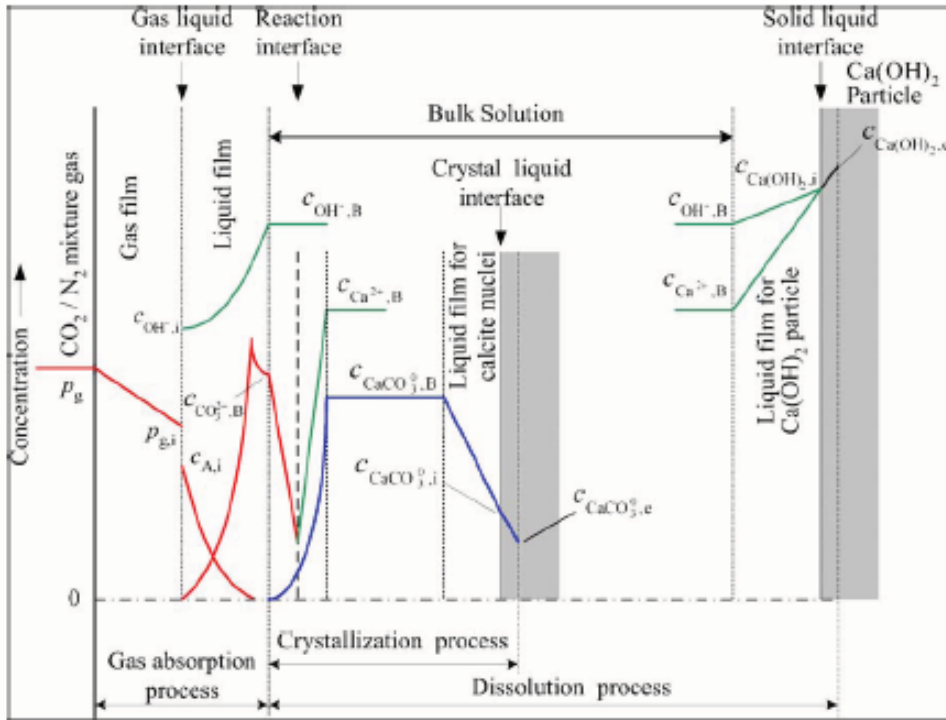
Şekil 6. pH 9.0 ve 10.0'da elde edilen vaterit'in değişik çözelti doymuluklarında deneysel kristalizasyon hızı. "c" ve "b" eğrileri büyüme ve çekirdekleşmenin toplam kristalizasyon hızına (a eğrisi) olan katkılarını göstermektedir (Spanos ve Koutsoukos, 1998).

CaCO_3 kristalizasyonunda, temel kimyasal reaksiyonlar, bu reaksiyonlara ait reaksiyon hız sabitleri ve denge sabitleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo'da görüldüğü üzere, CaCO_3 kristalizasyonunda yavaş basamaklar, Ca(OH)_2 çözünme hızı, CO_2 'in sıvı faz arayüzeyinde çözünme ve hidrasyon hızları, ve CaCO_3 'ün çekirdekleşme ve kristalizasyon hızları olabilir. Burada, Ca(OH)_2 'nin çözünme hızı ve CaCO_3 'ün kristallenme hızı, CO_2 çözünme ve hidrasyon hızları ile kıyaslandığında, Ca(OH)_2 'in çözünmesi ve CaCO_3 kristalizasyon basamakları daha hızlı reaksiyonlar olarak rapor edilmektedir (Carmona ve ark., 2003; García-Carmona ve ark., 2003; Wang ve ark., 2007). Bu durumda, kristalizasyon hızını, tanecik boyutu ve boyut dağılımını belirleyen en yavaş basamağın CO_2 'in çözünme ve hidrasyon hızları olduğu düşünülmektedir.

Tablo 1. CaCO₃ kristalizasyonu için temel reaksiyonlar ve reaksiyon sabitleri

	Reaksiyon		Hız Sabiti		Denge Sabiti		Kaynak	
	İleri yönde	Birim	Geril yönde	Birim		Birim		
Ca(OH) ₂ Çözünmesi	$\text{Ca(OH)}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{Ca}^{++} + 2 \text{OH}^-$	M.m ⁻² .s ⁻¹	55	M ² .m ⁻² .s ⁻¹	2.91 x 10 ⁻⁶	M	(Johannsen ve Rademacher, 1999)	
	$\text{Ca}^{++} + \text{OH}^- \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{CaOH}^+$				19.3		(Vucak ve ark., 2002)	
	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \text{H}_2\text{O}$				6.76 x 10 ¹³		(McCann ve ark., 2009)	
CO ₂ Absorplama	$\text{CO}_2 (\text{g}) \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} \text{CO}_2 (\text{aq})$				2.98 x 10 ⁻²	M.bar ⁻¹	(Kedra-Królik ve Glierycz, 2010)	
	$\text{CO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} \text{H}_2\text{CO}_3$	s ⁻¹	40.7	s ⁻¹	1.15 x 10 ⁻³		(McCann ve ark., 2009)	
	$\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	s ⁻¹			2.0 x 10 ⁻⁴	M	(Mitchell ve ark., 2010)	
	$\text{CO}_2 (\text{aq}) + \text{OH}^- \xrightleftharpoons[k_{-7}]{k_7} \text{HCO}_3^-$	M ⁻¹ .s ⁻¹	3.86 x 10 ⁻⁴		s ⁻¹	3.21 x 10 ⁷	M ⁻¹	(McCann ve ark., 2009)
	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \xrightleftharpoons[k_{-8}]{k_8} \text{CO}_3^{=} + \text{H}_2\text{O}$	M ⁻¹ .s ⁻¹						(Mitchell ve ark., 2010)
	$\text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons[k_{-9}]{k_9} \text{CaHCO}_3^+$					13.7		(Vucak ve ark., 2002)
	$\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{=} \xrightleftharpoons[k_{-10}]{k_{10}} \text{CaCO}_3^0$	M ⁻¹ .s ⁻¹	2.0	1.0 x 10 ⁻³	s ⁻¹	2.0 x 10 ³	M ⁻¹	(Mitchell ve ark., 2010)
CaCO ₃ Kristalizasyonu	$\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{=} \xrightleftharpoons[k_{-11}]{k_{11}} \text{CaCO}_3 (\text{s})$				3.02 x 10 ⁸		(Nilsson ve Sternbeck, 1999)	

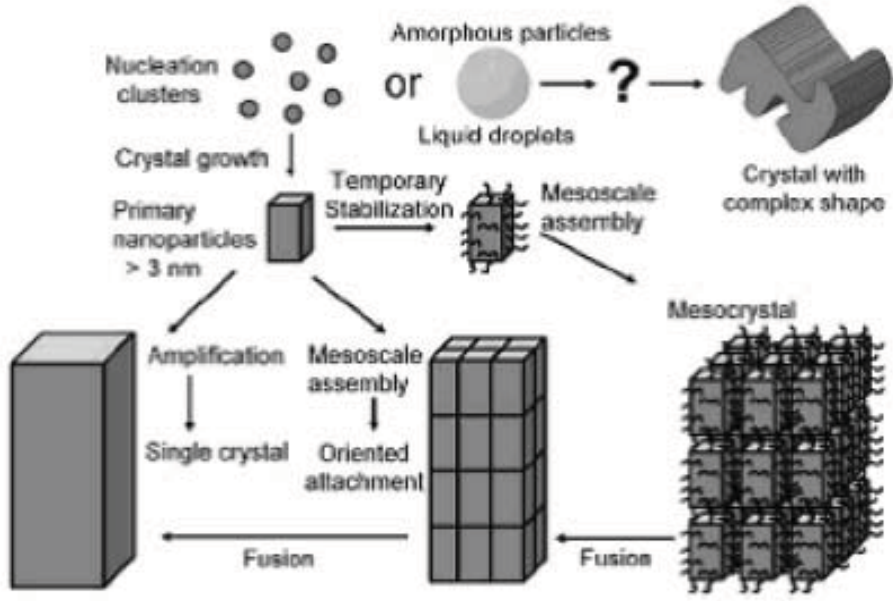
Karbonizasyon yöntemi ile CaCO_3 kristalizasyonundaki her bir bileşen için olası konsantrasyon profilleri Lin ve arkadaşları (Lin ve ark., 2006) tarafından Şekil 7'de verilmiştir. Ca(OH)_2 çözünmesinden oluşan Ca^{++} ve OH^- iyonlarının konsantrasyon profilleri şeklinin sağ kısmında gösterilmiştir. Burada, Ca^{++} ve OH^- iyonları asıltı halde çözeltide bulunan Ca(OH)_2 katı taneciklerinin etrafındaki bir sıvı filmde difüzlenerak çözeltiliye karışmaları gösterilmektedir. Beklenildiği gibi, OH^- iyon konsantrasyonu, Ca^{++} iyon konsantrasyonundan hemen hemen 2 kat daha yüksektir. Şekilde solda ise, CO_2 'in gaz filmde çözelti içerisine olan difüzyonu gösterilmektedir. Burada, gaz- CO_2 gaz-sıvı arayüzeyinde çözünmekte, bu esnada, çözülmüş- CO_2 arayüzeyde OH^- iyonları ile reaksiyona girmektedir. Sıvı film içerisinde çözülmüş- CO_2 'in ve OH^- iyonlarının konsantrasyonları eş zamanlı olarak düşmektedir. Sonuç olarak, $\text{CO}_3^{=}$ konsantrasyonu sıvı filmde artmaktadır. Aynı zamanda, sıvı film içerisinde Ca^{++} ve $\text{CO}_3^{=}$ iyonları birleşerek CaCO_3° yumakçığı ya da CaCO_3° çekirdeği oluşturmakta ve çözeltideki konsantrasyonları azalmaktadır. Şekilde ortada, CaCO_3 kristal taneciğinin büyümesi görülmektedir. Burada ise, CaCO_3° yumakçığı ya da çekirdeğinden CaCO_3 tanecik büyümesi ve Ca^{++} ve $\text{CO}_3^{=}$ iyonları gösterilmektedir. Bu modelde, her iki Ca(OH)_2 and CaCO_3 katı tanecikleri de çözeltide bulunmaktadır. Ancak, çözünmemiş katı Ca(OH)_2 'in CaCO_3 tanecik boyutu, boyut dağılımı, ve morfolojileri üzerindeki etkileri gerekli bir biçimde tanımlanmamıştır.



Şekil 7. CaCO_3 üretiminde farklı iyonlar için önerilen konsantrasyon profilleri (Lin ve ark., 2006).

2.5. CaCO₃ Kristalizasyon Mekanizmaları

Birçok minerallerin çekirdekleşme (nükleasyon) ve kristal büyümesinde (growth), CaCO₃ kristalizasyon mekanizması model alınmaktadır. Bu nedenle, başka iyonik kristallerin kristalizasyon mekanizmalarını anlamak üzere özellikle kimyasal yöntem ile CaCO₃ kristalizasyonu üzerine literatürde çok sayıda yayın bulunmaktadır. Şimdiye kadar geliştirilen klasik modeller, özellikle, son 3-4 yıldır, 2008 ve 2009 yıllarında *Science* dergisinde yayınlanan iki makale’de belirtildiği üzere, yerini klasik olmayan yeni (novel) modellere bırakmıştır (Gebauer ve ark., 2008; Pouget ve ark., 2009). Ancak, kristalizasyon mekanizmasında halâ belirsizlikler vardır. “Klasik” ve “yeni” kristalizasyon mekanizmaları Şekil 8’da gösterilmektedir (Xu ve ark., 2007). Şekilde görüleceği üzere, bazı Ca⁺⁺ ve CO₃⁼ iyonları suda kompleksleşerek yumak kümelerini oluşturmaktadırlar. Bu yumak kümeleri birleşerek amorf yapıda kristal, daha sonra belirli yönlennmelerle farklı morfolojilerde kristaller oluşmaktadır. Bu süreçte ara dönüşümlerin neler olduğu hala soru işaretidir. Çözelti içerisinde iyonlar ile yumakçıklar birleşerek çekirdek tanecikleri olarak bilinen birincil nano tanecikleri oluştururlar. Çekirdeklerin boyutunun 3 nm’den büyük olduğu düşünülmektedir. Bu taneciklere iyonlar eklenmesiyle büyük tek kristaller elde edilebilir. Birincil nano tanecikler ayrıca, nanokristal yapı birimlerinin kristalografik olarak kenetlenebildiği ve tek bir büyük kristal oluşturmak için kaynaşabildiği eş-yönlü kristal oluşturmak üzere de hizalanabilirler. Nano tanecikler orta ölçekte bir topaklaşmaya uğramadan önce polimer ya da başka katkı maddeler tarafından kaplanırsa, mezokristal oluşturabilirler. Mezokristaller saf nano taneciklerden de oluşabilirler. Görüleceği üzere, klasik kristalizasyon mekanizmasında, iyonik çözelti içerisinde iyonlar bir araya gelerek stabil olmayan çekirdek tanecikleri oluşturmaktadırlar. Bunlar bir araya gelerek kritik bir büyüklüğe ulaşırlar ve ancak bu kritik büyüklükte stabil bir yapı oluşabilir (Gebauer ve ark., 2008). Buna çekirdekleşme adı verilir. Çekirdeklere yeni iyonların bağlanması ile değişik formlarda tanecikler ve kristaller oluşur.



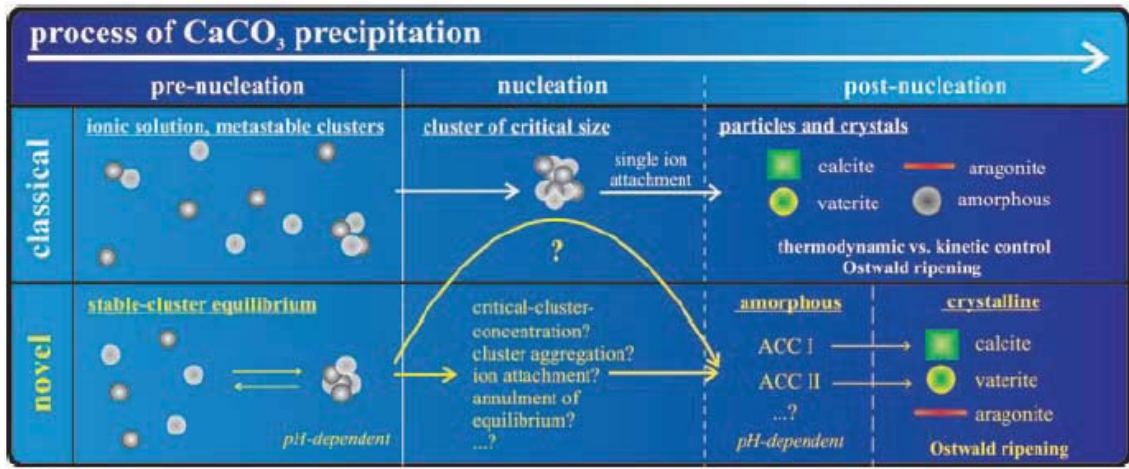
Şekil 8. Klasik ve güncel kristalizasyonun şematik gösterimi (Xu ve ark., 2007).

Ancak, yeni modele göre, kristallenme amorf bir yapı üzerinden gerçekleşmektedir. Ayrıca, çekirdeklenme nm-büyükliğünde ön çekirdeklenmelerden (prenucleation) oluşan yumakların oluşması üzerinden olmaktadır. Bunlar birbirleriyle bir araya gelerek daha büyük yumakçıklar oluştururlar. Bu yumakçıklar pH'a bağlı olarak tekrar küçük çekirdek taneciklerine dönüşebildiği gibi, diğer yumakçıklarla da bir araya gelerek çekirdeklenmeyi oluşturabilirler. Çekirdeklenme öncesi stabil çekirdek tanecikleri oluşmaktadır. Kristallenme öncesi önce amorf kristal tanecikleri oluşur. Yumakçıklar doğrudan amorf yapıya da dönüşebilirler. Ancak, kritik yumak konsantrasyonu, yumakların topaklaşıp topaklaşmayacağı, iyonların yumaklara bağlanıp bağlanmadığı gibi konularda belirsizlikler vardır. Amorf yapı içerisinde iyonlar kendi içerisinde yeniden düzenlenerek değişik formlarda kristallere dönüşebilirler. Gebauer ve arkadaşları (Gebauer ve ark., 2008) tarafından önerilen bu yeni modele göre, Şekil 10'da gösterildiği gibi çözelti içerisinde Ca^{++} ve $CO_3^{=}$ iyonlarından kararlı $CaCO_3$ kümecikleri oluşmaktadır. Burada, iyonlar ve kümecikler birbirleri ile dengededirler. Denge, pH'a bağlıdır.



Kümeciklerde iyon sayısının, n, ne olduğu henüz bilinmemektedir. Yazarlar, kümeciklerin hidrodinamik çaplarının yaklaşık 2 nm olduğunu ve bu boyutlarda, Ca^{++} ve $CO_3^{=}$ iyonlardan küme içinde yaklaşık 70 tane bulunabileceğini belirtmektedirler. Bu kümeciklerin birincil çekirdeklenme esnasında hemen hemen gözden kayboldukları ya da çekirdeklenme

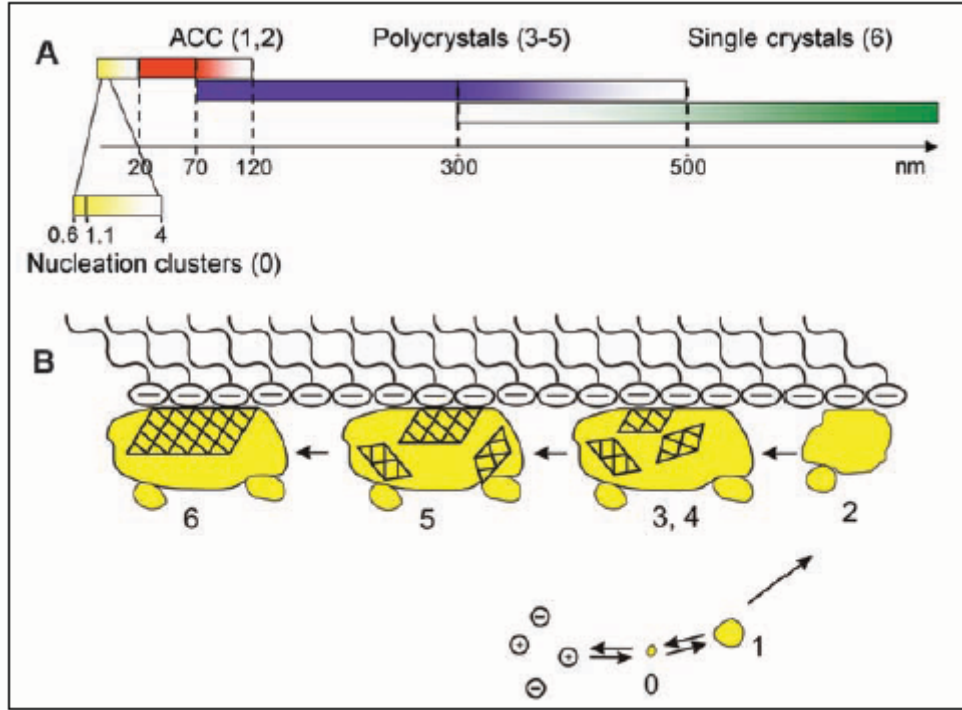
aşamasından sonra görünmez oldukları saptanmıştır. Bu, çekirdekleşmenin küme yığınlarına doğru olduğunu, amorf CaCO_3 tanecikleri oluşturduklarını gösterir. Kristalizasyonda kalsit'in ACC I ve vaterit'in ACC II gibi değişik amorf fazlarından üretildiğini, ancak aragonit'in hangi ACC formundan üretildiği konusunda belirsizlikler vardır. Ayrıca, değişik ACC fazlarının çekirdekleşme olayı bilinmemektedir. Bu yeni model bize şunu söylemektedir: Çekirdekleşme (nucleation)'in olmadığı durumlarda dahi bir yumaklaşmanın olduğu (prenucleation), bunların stabil oldukları, ve kristalizasyon öncesinde amorf bir yapı oluşmaktadır (Gebauer ve ark., 2008).



Şekil 9. Gebauer ve arkadaşları, (Gebauer ve ark., 2008), tarafından önerilen klasik ve güncel mekanizmalar.

Pouget ve arkadaşları (Pouget ve ark., 2009) tarafından yapılan bir çalışmada, polimerik bir şablon üzerinde CaCO_3 kristal oluşum mekanizması ve bunların olası boyutları Şekil 11'deki gibi rapor edilmiştir. Bu modelde, öncelikle iyonlar bir araya gelerek 0.6-1.1 nm büyüklüğünde çekirdekleşme öncesi stabil yumakcıkları oluşturmaktadırlar (0). Bunlar topaklaşarak yaklaşık 4 nm boyutlarında amorf CaCO_3 nano taneciklerini oluşturmaktadır (1). Bu tanecikler, organik bir yüzeyde bir araya gelerek 30 nm büyüklüğünde topaklar oluşturmaktadır(2). Topaklara yeni yumakcık ve iyonların katılmasıyla yaklaşık 70-300 nm büyüklüğünde amorf tanecikler ortaya çıkmaktadır (3,4). Bir yandan da amorf yapı içerisinde iyonların oriyantasyonu ile kristalizasyon başlamakta ve amorf yapı ile kaplı nano-kristal bölgeler oluşmaktadır. Daha sonra, bir yandan tanecik büyürken bir yandan da şablon tarafından stabilazasyonu yapılan kristalizasyon bölgeleri oluşmaktadır (5). Böylece, 500 nm'den büyük bir kristalin oluşması ve büyümesi tamamlanmış olmaktadır (6). Burada, nano taneciklerin çözeltideki iyonlar ve kümeler ile dengede olduğu iddia edilmiştir ve bundan dolayı büyük tanecikler çözünmenin ve tekrar kristallenmenin sonucu olarak meydana

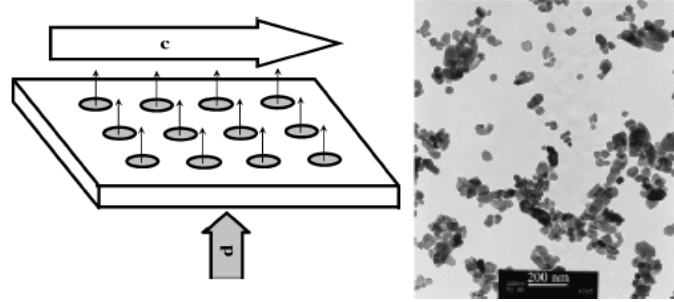
gelmektedir (Pouget ve ark., 2009). Nano taneciklerin boyutlarının denge durumunun bir sonucu olduğu da muhtemeldir.



Şekil 10. Kalıp-kontrollü kalsiyum karbonat formasyonunun değişik aşamaları (Pouget ve ark., 2009).

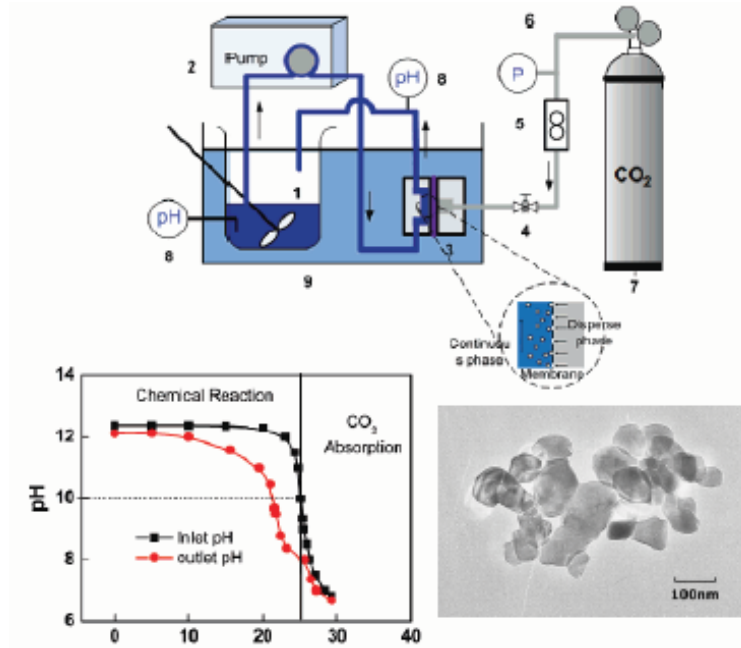
2.6. Nano CaCO₃ Üretiminde Önemli Dönüm Noktaları

Literatürde, sentezlenen nano CaCO₃ tanecikleri ile ilgili özel deney düzenekleri vardır. Örneğin, nano CaCO₃ üretiminde kütle transferinin önemli olduğu ve bu yüzden CO₂'in absorpsiyonu artırmak üzere bir mikro gözenek membran kullanılması önerilmiştir (Wu ve ark., 2007). Şekil 11'de görüleceği üzere, 7 cm çapında ve 20 cm yüksekliğinde küçük bir kolon reaktör içerisine gözenek çapı 10 µm olan camdan yapılmış bir mikrofiltre yerleştirilmiş ve Ca(OH)₂ çözeltisi içerisine CO₂ bu mikro gözeneklerden gönderilmiştir. Oluşan gaz baloncuklarının çapı çok küçük olduğundan, reaktör içerisinde CO₂'in etkili bir biçimde dağıtılması sağlanmış ve bu sayede 200 nm'den küçük CaCO₃ tanecikleri üretebilmiştir. Deney esnasında ne kadar bir basınç düşmesi yaşandığı ve sanayii ölçekli sistemlerde kompresör maliyetlerinin üretim maliyetlerini ne kadar artırabileceği konusunda bir yorum yapılmamıştır.



Şekil 11. Mikro gözenek membran kullanılarak CaCO_3 üretimi: Mikro gözenek Dağıtma Metodu (Wu ve ark., 2007)

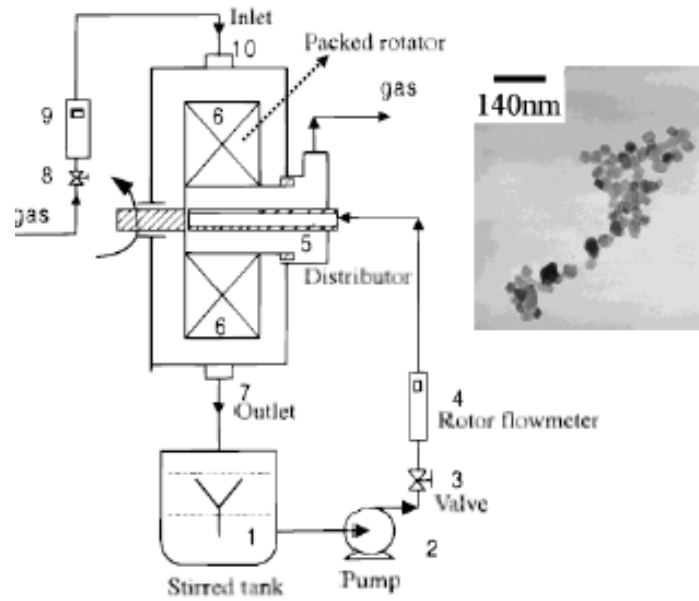
Aynı grup, benzer bir çalışmada, Şekil 12'de gösterilen bir membran dağıtım minireaktör kullanarak 100 nm civarında CaCO_3 tanecikleri üretme başarısını tekrarlamışlardır (Wang ve ark., 2007). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi sürekli bir modda mikromembran reaktör içerisinden geçirilerek, bir pompa vasıtasıyla tekrar karıştırılmalı kaba geri döndürülmektedir. Mikroreaktöre girişteki ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tankında ölçülen pH değerleri, kristalizasyonun tamamlanıp tamamlanmadığı konusunda fikir vermektedir. CO_2 çözünmesi sonucu mikroreaktör çıkışında pH değeri düştüğü halde, tank içerisinde pH değerleri yüksek olmaktadır. Özellikle kristalizasyon sonlanma aşamasında bu fark önemli düzeydedir. CO_2 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in çözünmesi kinetiği ve kristalizasyon mekanizması göz önüne alındığında, oluşan kristal tanelerinin nano seviyede olması bizim için pek sürpriz olmamıştır. Membran mini reaktöründe CaCO_3 kümeleri oluşurken, karıştırma tankında taneciklerin stabilizasyonu ve bu sayede nano CaCO_3 tanecikleri üretilebilmesi mümkündür.



Şekil 12. Mikro membran reaktöründe CaCO_3 üretimi (a) Prosesin şematığı (b) Reaktör giriş ve çıkış akımlarında zamanla ölçülen pH değerleri. (c) minireaktör ile üretilen CaCO_3 taneciklerinin TEM görüntüsü (Wang ve ark., 2007).

Boyut dağılımı dar bir aralıkta olan nano CaCO_3 tanecikleri üretebilmek için bir kristalizasyon düzeneğinde reaksiyon/nükleasyon bölümü ile kristal büyüme bölümünün ayrı ayrı bölümlerden oluşması tavsiye edilmektedir (Chen ve ark., 2000). Sulu çözeltilerde karakteristik nükleasyon oluşma zamanı 1 mikro saniye (μs)'den düşük olduğu; moleküler seviyede iyonların mikro seviyede karışma sürelerinin ise 5-50 mili saniye (ms) olduğu düşünüldüğünde, bir karıştırılmalı reaktör içerisinde taneciklerin boyut dağılımı kolay bir şekilde sağlanamayacağı belirtilmektedir (Chen ve ark., 2000).

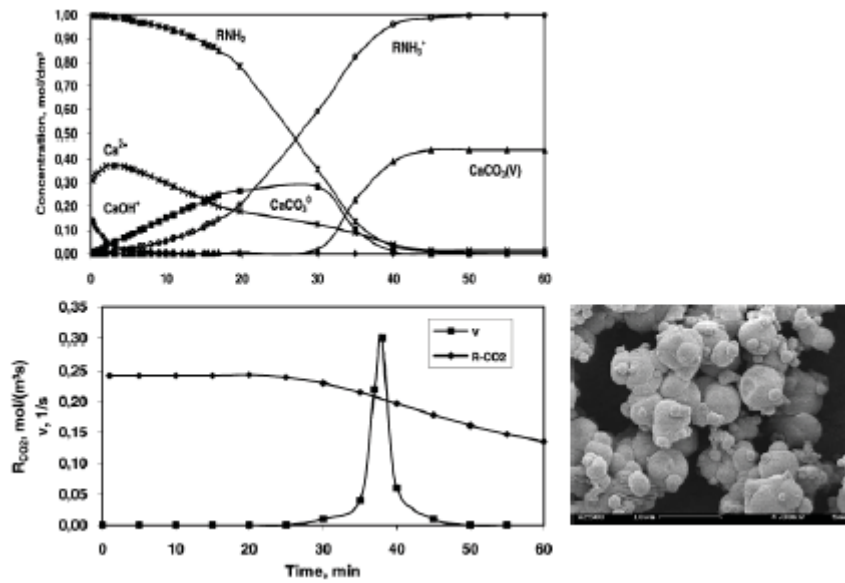
Nükleasyon ve üreme bölümlerini ayırabilmek için Şekil 13'de görüleceği üzere bir santrifüj reaktör sistemi geliştirilmiştir (Chen ve ark., 2000). Reaktör kendi eksenini etrafında dönebilen bir dolgu yataktan oluşmaktadır. Sıvı çözelti dolgu yataktan yüksek yerçekimi etkisiyle geçerken küçük ince film ve damlacıklara ayrılmaktadır. Böylece gaz-sıvı arayüzeyinde karışım hızı artmakta ve karışma süreleri 10-100 μs mertebelerine kadar düşebilmektedir. Bu reaktörde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi ve CO_2 çok kısa temas halde kaldıktan sonra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tekrar karıştırma tankına geri dönmektedir. Bu işlem bir pompa vasıtasıyla kristallenme sona erene kadar devam etmektedir. Şekilde görüleceği üzere bu yöntemle homojen boyut dağılımında nano CaCO_3 tanecikleri elde edilebilmiştir.



Şekil 13. Yüksek yerçekim etkisi altında CaCO_3 üretimi (Chen ve ark., 2000). 1, karıştırma tankı; 2, pompa; 3, vana; 4, akış ölçer; 5, dağıtıcı; 6, dolgu yataklı santrifüj ; 7, sıvı çıkışı; 8, vana; 9, akış ölçer; 10, gaz girişi.

Başka bir çalışmada, Şekil 14'de görüldüğü üzere, monoetanolamin ihtiva eden çözelti içerisinde CaCO_3 kristalizasyonu prosesi model denklemler ile modellenmiş; ve kristalizasyon esnasında konsantrasyonlarda meydana gelen değişimler Şekilde

gösterilmiştir (Vucak ve ark., 2002). Şekilde görüleceği üzere, yaklaşık 30.ncu dakikaya kadar CaCO_3^0 nüleasyonu artmakta, ve 30.ncu dakikadan itibaren CaCO_3 kristalleri oluşmaya başlamaktadır. Sonlanma basamağında kristalizasyon hızında çok hızlı bir artış olduğu dikkati çekmektedir. Bu durumda, özellikle sonlanma basamağında tanecik boyutunda ve boyut dağılımında önemli değişmelerin olabileceği sonucuna varılabilir. Ayrıca, şekilde görüldüğü gibi, tanecikler agregre olmakta, daha çok, zincir yapıda ve topaklaşmış halde üretilmektedirler. CaCO_3 kristalizasyonunda özellikle sonlanma basamağında meydana gelen değişmeler dikkatlice incelenmeli ve gerekli iyileştirmeler yapılmalıdır.

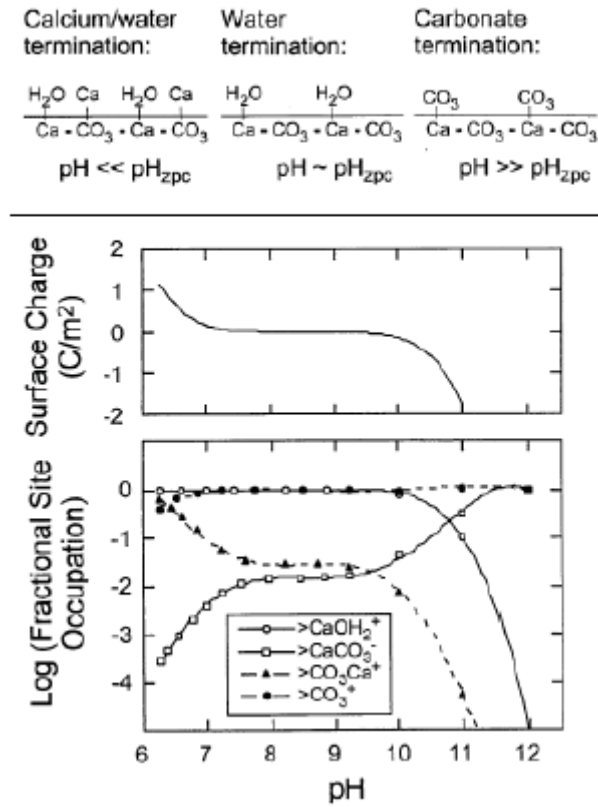


Şekil 14. Monoethanol Amin ihtiva eden çözeltide CaCO_3 kristalizasyon model sonuçları (Vucak ve ark., 2002).

Reaktör konfigürasyonunun ayarlanmasıyla farklı morfolojilerde CaCO_3 üretmek mümkün olabilir. Örneğin, kayma gerilimi (shear stress) özelliğinden faydalanılarak düşünülen iç içe geçmiş bir reaktör sisteminde farklı morfolojilerde $1 \mu\text{m}$ 'den küçük CaCO_3 tanecikleri üretilebilmiştir (Jung ve ark., 2000). Kayma gerilimi arttıkça, CaCO_3 tanecikleri küp şeklienden iğne şekline doğru bir değişim göstermiştir. Farklı morfolojideki CaCO_3 'ın bir çok farklı kullanım alanı olabileceği düşünüldüğünde, bu türde ürün eldesi çok önemli görünmektedir.

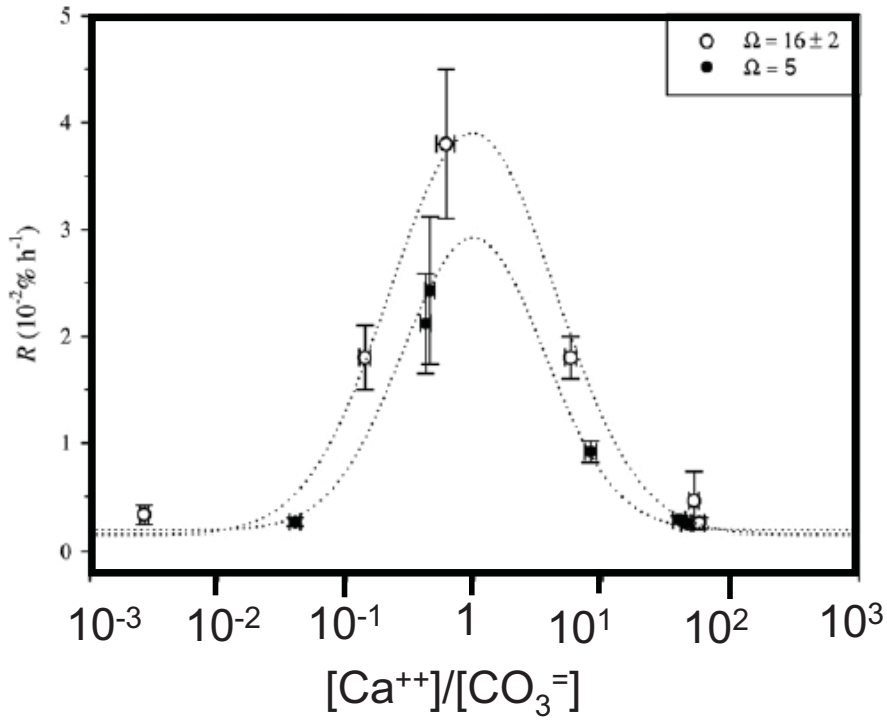
Çözeltinin pH'nın, CaCO_3 kristalizasyon hızı, tanecik boyutu, ve boyut dağılımına etkisi araştırılmıştır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in "çözünme hızı" pH = 4 ile 7 arasında azalmaktadır (Wang ve ark., 1998). Kristalizasyon esnasında pH'ın değeri 12'den büyüktür. Bu pH'larda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in

çözünme hızının daha da düşük olduğu söylenebilir. Kristalizasyon reaksiyonunda ilk başlarda pH yüksek olduğundan, Ca^{++} ve OH^- iyonlarının oluşma hızları da düşük olmaktadır. Bu iyonların nötralizasyonu, ortamda çözünen CO_2 ile sağlanmaktadır. CO_2 'den gelen CO_3^- iyonları Ca^{++} iyonları ile reaksiyona girerek stabil CaCO_3^0 çekirdek yumakçıklarını ve CaCO_3 taneciklerini oluşturmaktadırlar (Gebauer ve ark., 2008). Şekil 15'de görüleceği üzere, CaCO_3 'ün yüzeydeki iyonlar ve elektriksel yükler pH ile değişmektedir (Fenter ve ark., 2000). Yüksek pH'larda ($\text{pH} > 10$), CaCO_3 'ün yüzeyi negatif yüklü, yani yüzey daha çok $-\text{CaCO}_3^-$ ile kaplı, düşük pH'larda ($\text{pH} < 8$), yüzey pozitif yüklü, yüzey daha çok $-\text{CO}_3\text{Ca}^+$ ile kaplı, olmaktadır. Bu iki pH değerleri arasında ise ($8 < \text{pH} < 10$), yüzey pozitif yüklü su, yani $-\text{CaOH}_2^+$ ile kaplanmaktadır. Özellikle pH, kristalizasyon sonlanma basamağında ani olarak düşmektedir. Bu durumda, CaCO_3 kristallerinin tane boyutunda meydana gelebilecek değişimler, yüzeydeki yüklerde meydana gelen değişimler, ve taneciklerin agregasyon oluşturma yönündeki davranışları göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 15. Farklı yüzey araçizgilerinin şematik özeti ile pH fonksiyonu olarak kalsit yüzey türleşmesinin tahmin edilen değişimi, ve kalsit-su dengesinde ($P_{\text{CO}_2} = 5 \cdot 10^{-3.5}$ atm; $T = 25^\circ\text{C}$) tahmin edilen en çok yüzey türleşmesi (Wang ve ark., 1998).

CaCO₃ tanecik boyutu ve boyut dağılımı CO₂'in ortama çözünme hızı ile kontrol edilebilir. Literatürde, çözeltinin aşırı doymunluk seviyesi, Denklem (27) ve Denklem (28)'de belirtilen, CaCO₃ kristalizasyon kinetiğinde ana parametre olarak kabul edilmiştir. Burada, aşırı doymunluk, Ca⁺⁺ ve CO₃⁻ iyonlarının konsantrasyonlarının çarpımı olarak verilmektedir, Denklem (25). Bu iyonların farklı konsantrasyonlarının aynı anda ortamda bulunması durumunda oluşacak kristallerin boyutu ve boyut dağılımı pek araştırma konusu edilmemiştir. Bu konuya, ilk ve tek olarak, 2007 yılında dikkat çekilmiştir (Nehrke ve ark., 2007). Şekil 16'de görüleceği üzere, [Ca⁺⁺]/[CO₃⁻] oranı 1 olduğunda kristalleşme hızı maksimum; bu oran 1'den küçük ya da 1'den büyük değerlerde olduğunda, kristalizasyon hızı simetrik olarak azalmaktadır. Bu durumun, farklı süper doymunluk değerlerinde (S) de benzer davranışı gösterdiği anlaşılmaktadır. Düşüncemiz odur ki, CO₂'in çözünmesi sonucu ortamda meydana gelecek CO₃⁻ iyonları ortama kontrollü bir şekilde verilebilirse, kristal boyu, ve boyut dağılımı belki kontrol edilebilir.



Şekil 16. İki farklı aşırı doymunluk derecesinde farklı [Ca⁺⁺]/[CO₃⁻] oranına göre kristal büyüme hızları (Nehrke ve ark., 2007).

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1. Kimyasal Malzemeler

Kristalizasyon deneylerinde kullanılan kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Merck firmasından %96 saflıkta satın alınmıştır (Diğer safsızlıklar, %3 oranında CaCO_3 ve %1 oranında diğer maddelerden oluşturmaktadır). Karbondioksit (CO_2) gazı ise %99.99 saflıkta Karbogaz A.Ş'den temin edilmiştir. Kontrol deneylerinde kullanılan %99.9 saflıkta CaCO_3 , Kalsiyum klorür (CaCl_2), Sodyum karbonat (Na_2CO_3), Sodyum hidroksit (NaOH) gibi kimyasallar ve bunların yanısıra Aseton, Metanol (CH_3OH , 99.5%), Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.5%), Toluen (C_7H_8 , 99.9%), Hekzan (C_6H_{14} , 95%) ve Benzen (C_6H_6 , 99.5%) gibi çözücüler Merck'den alınmıştır.

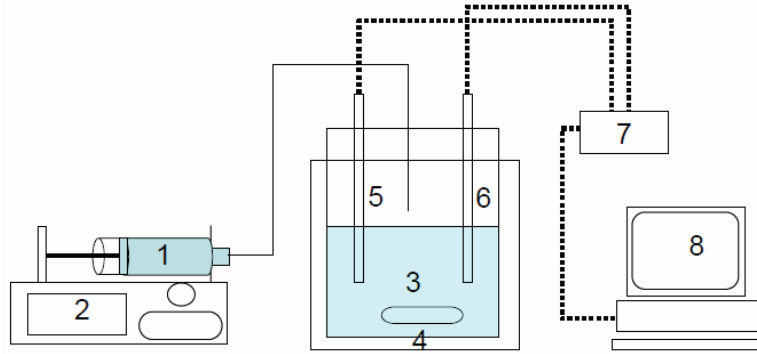
3.2. Kimyasal Yöntem ile CaCO_3 Sentezi

Kimyasal yöntem ile CaCO_3 üretimi, Ca^{++} iyonu kaynağı olarak CaCl_2 ve $\text{CO}_3^{=}$ iyonu kaynağı olarak Na_2CO_3 çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 17'de şematik olarak gösterilmiştir. Düzenek, 5 boyunlu ceketli bir reaktör, ona bağlı pH ve iletkenlik problemleri, enjeksiyon şırıngası ile bir enjektör pompası ve veri kaydedicili bir bilgisayardan oluşmaktadır. CaCl_2 veya Na_2CO_3 stok çözeltisi 250 ml'lik bir reaktör içerisinde manyetik bir karıştırıcı ile 600 RPM hızda karıştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda 20 ml'lik CaCl_2 veya Na_2CO_3 çözeltisi reaktördeki çözeltiliye değişik enjeksiyon hızlarında enjekte edilmiştir. Çözeltiler, "Millipore Elix-5/Milli-Q" su arıtma sistemi kullanılarak elde edilen deiyonize su ile hazırlanmıştır. 20 ml'lik standart enjeksiyonlardaki çözeltilerin verilmiş hızı, yavaş hızda 0.075 ml/dak, veya yüksek hızda 0.67 ml/dak değerinde sabit tutulmuş ve bu sayede farklı zaman aralıklarında farklı $[\text{Ca}^{++}]/[\text{CO}_3^{=}]$ değerleri elde edilmiştir. 0.25 M NaOH çözeltisi hazırlanarak gerektiğinde pH dengelemek için kullanılmıştır. Çözeltiler manyetik balık ile karıştırılmış (600 RPM) ve sıcaklık su sirkülatörü (WiseCircu) kullanılarak 23°C'de sabit tutulmuştur. Çözeltilerin pH ve iletkenlik değerleri bir pH metre (Thermo Orion 5-star)'ye bağlı bir cam pH probu ve bir iletkenlik probu vasıtasıyla ölçülmüştür. Her bir deneyden sonra, hem pH probu hem de iletkenlik probu kromik asit çözeltisi ile yıkanmış, sonrasında deiyonize su ile durulanmıştır.

Farklı bir deneyde, 2 litre hacminde cam bir reaktör içerisinde 20 mM ve 40 mM'lık $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltileri hazırlanmış, yine 2 litrelik ultra saf su içerisinde saf CO_2 gazı geçirilerek

pH 4 değerine kadar bikarbonat iyonları (HCO_3^-) ihtiva eden başka bir çözelti hazırlanmıştır. HCO_3^- çözeltisinden 100 ml'lik bir kısım, 0.1 ml/s'lik yavaş hızda ve 1.0 ml/s'lik yüksek hızda 100 ml'lik 20 mM ve 40 mM'lık $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltilerine eklenmiştir. Kristalizasyon sırasında, çözeltilerin pH değerleri cam pH probu ile izlenmiştir.

Tanecikler 9000 RPM'de 20 dakika süre ile santrifüj (Universal 320 – Hettich Zentrifugen) yöntemi ile çözeltiden ayrıştırılmış ve önce aseton, sonra deiyonize su ile yıkanarak 103°C sıcaklıkta bir fırın (Nüve FN 500) içerisinde gece boyunca kurutulduktan sonra analizleri yapılmıştır.



Şekil 17. Kimyasal yöntemle CaCO_3 üretimi için deney düzeneği: (1) 20 ml 'lik CaCl_2 veya Na_2CO_3 enjeksiyon çözeltisi (2) Enjeksiyon şırınga tip pompa (3) 250 ml'lik CaCl_2 veya Na_2CO_3 stok çözeltisi (4) manyetik karıştırıcı (5) boyunlu ceketli reaktör (5) pH probu (6) iletkenlik probu (7) veri toplama (8) bilgisayar.

3.3. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 'ün Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 çözeltilerinin farklı konsantrasyonlardaki elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüştür. 1 mM $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisini hazırlamak üzere, 0.019 g'lık $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 250 ml'lik deiyonize su içerisine eklenmiştir. Çözelti bir manyetik karıştırıcı ile 600 RPM devirde 5 dakika süreyle karıştırılmıştır. Elektriksel iletkenlik yaklaşık 1 dakika süreyle ölçülmüştür. Daha sonra, ilave $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözelti içerisine eklenmiştir. Farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonlarına göre elektriksel iletkenlik değerleri monitör edilmiştir. Değişik CaCO_3 konsantrasyonları için de aynı yöntem kullanılmıştır.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in sudaki çözünürlüğü ayrıca çalışılmıştır. 5 boyunlu ceketli reaktör içerisinde 1 mM, 3 mM, 10 mM, 16 mM ve 20 mM 'lık $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltileri hazırlanmıştır. Ölçümler esnasında sıcaklık 23°C değerine ayarlanmıştır. Deneylerden önce pH ve iletkenlik problemleri kalibre edilmiştir. 1 mM'lık $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi hazırlamak için toz halindeki 14.8 mg'lık $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 200 ml deiyonize su içerisine eklenmiştir. Çözelti 600 RPM karıştırma hızına ayarlanmış ve hem pH hem de iletkenlik değerleri "Orion Navigator" yazılım programı ile bağlantılı olarak kaydedilmiştir. Her 2 dakikada çözeltiden 2 ml'lik örnekler alınmış ve tanecik

boyutları “Malvern Zeta Sizer - Nano ZS” cihazı tarafından ölçülmüştür. Ölçümlerden sonra, örnekler karıştırma haznesine geri konulmuştur.

3.4. CaCO_3 'ün Ca(OH)_2 İçerisindeki Stabilizasyonu

CaCO_3 'ün Ca(OH)_2 içerisinde stabilizasyonu çalışılmıştır. Önce, deiyonize (DI) su içerisinde 10 mM CaCO_3 çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra, sırayla, 1 mM, 5 mM, 10 mM, 15 mM, 20 mM, 50 mM, ve 100 mM olacak şekilde ortama katı formda Ca(OH)_2 eklenmiştir. Bu esnada, pH ve iletkenlik değerleri sürekli olarak kaydedilmiştir. Her bir konsantrasyon için, ortamdaki numuneler alınmış, Malvern boyut analizörü ile ortalama tanecik boyutu, boyut dağılımı, ve zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Ayrıca, bu numunelerden santrifüj yapılarak, çözelti'ye aseton damlatılmış ve vakumlu etüvde 85 °C'da kurutularak SEM görüntüleri alınmıştır.

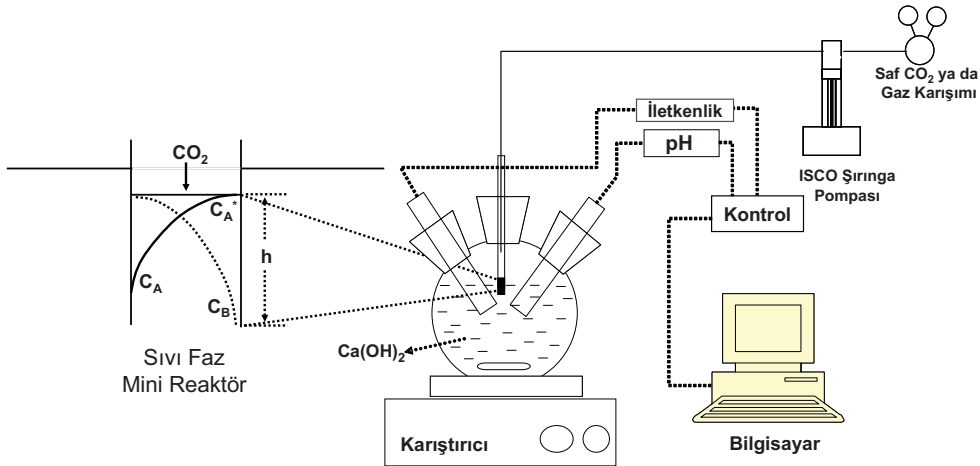
Benzer yöntem 10 mM Ca(OH)_2 için de tekrarlanmıştır. Önce, deiyonize (DI) su içerisinde 10 mM Ca(OH)_2 çözeltisi hazırlanmış; daha sonra, sırayla, 1 mM, 5 mM, 10 mM, 15 mM, 20 mM, 50 mM, ve 100 mM olacak şekilde ortama katı formda CaCO_3 eklenmiştir. Bu esnada, pH ve iletkenlik değerleri sürekli olarak kaydedilmiştir. Her bir konsantrasyon için, ortamdaki numuneler alınmış, Malvern boyut analizörü ile ortalama tanecik boyutu, boyut dağılımı, ve zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Ayrıca, bu numunelerden santrifüj yapılarak, çözelti'ye aseton damlatılmış ve vakumlu etüvde 85 °C'da kurutularak SEM görüntüleri alınmıştır.

3.5. Karbonizasyon Yöntemi ile CaCO_3 Sentezi

Karbon dioksit (CO_2)'ün sıvı faz içerisinde çözünme hızı, Denklem (18) ve Denklem (21) ile verilebilir (Juvekar ve Sharma, 1973). Genel olarak, CO_2 'nin sıvı faz içerisinde absorpsiyon hızı, $N = C_A^* a \sqrt{D_A k_2 C_B^{bulk}}$ denkleminde olduğu gibi, gaz-sıvı arayüzey alanı (a) ile kontrol edilebilir. Bu yaklaşımdan yola çıkarak bir seri karbonizasyon deneyleri tasarlanmış ve CO_2 'ün ortama verilme hızı ile istenen özelliklerde nano CaCO_3 elde edilemeyeceği test edilmiştir.

3.5.1. Mini Reaktör Yöntemi

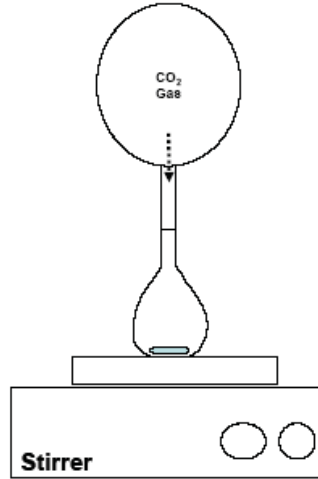
Tasarlanan deney düzeneklerinden biri, Şekil 18’da gösterilen, mini reaktör deney düzeneğidir. Düzenek 3 boyunlu bir cam reaktör ve gazın verildiği bir ince borudan oluşmaktadır. Boru, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içerisinde belli derinliklere kadar daldırılmıştır. Böylece, CO_2 ’in çözelti içerisine difüzyonu yalnızca küçük transfer alanı ile değil, aynı zamanda mini reaktör içerisindeki sıvı kalınlığı ile de kontrol edilebilecektir. CO_2 ortama bir ISCO şırınga pompası ile yüzeyden, ya da bir balon içerisinde hapsedilmiş olarak, verilmektedir. CO_2 ’in ortama bir balon ile verilmesi durumunda, CO_2 gazı 50 mbar basınç altında plastik balonlara 10 saniye boyunca doldurulmuş ve çözelti (ya da bulamaca) 5 ya da 10 mm çapında ince cam borular kullanılarak atmosfer basıncında enjekte edilmiştir. CO_2 enjeksiyonu sırasında (kaçak belirtisi olan) gaz çıkışı olmamasına özen gösterilmiştir. Üç boyunlu reaktör içerisine pH ve iletkenlik problemleri yerleştirilmiş olup, bu değerler Orion marka bir pH metre vasıtasıyla bir bilgisayar tarafından sürekli olarak monitör edilmiştir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’in 0.1 mM ile 500 mM arası değişik konsantrasyonları 3 boyunlu reaktörde 200 ml ultra saf distile (DI) su ile hazırlanmıştır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltileri ve/veya bulamaçları CO_2 enjeksiyonundan önce, 800 RPM’de 10 dakikadan fazla bir süre manyetik karıştırıcı ile karıştırılmışlardır. Kesikli deneyler 600 RPM karıştırma hızında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çökeltme reaksiyonları yaklaşık pH=7 olduğunda sonlandırılmıştır. Örnekler 50 ml’lik falkon tüplere alınmış ve 9000 RPM’de 10 dakika boyunca santrifüj edilerek ayrıştırılmışlardır. Çökelen katı faz önce aseton ile sonra da distile su (DI) ile yıkanmış, karakterizasyonlarından önce bir kurutma fırınında 103 °C’de bir gece boyunca kurutulmuşlardır.



Şekil 18. Karbonizasyon yöntemi ile CaCO_3 sentezinde mini reaktör deney düzeneği

3.5.2. CaCO₃ Oluşumunun İzlenmesi

CO₂'in yüzeyden difüzyonu ile CaCO₃ oluşumundaki ilerlemenin anlaşılması için Şekil 19'de gösterilen basit bir deney düzeneği tasarlanmıştır. Burada bir balon joje reaktör olarak kullanılmıştır. Deneylerde 30 mM'lik Ca(OH)₂ kullanılmıştır. CO₂ gazı 50 mbar basınç altında plastik balonlara 10 saniye boyunca doldurulmuş ve 250 ml'lik balon joje'nin boyun kısmından düşük yüzey alanına sahip sıvı yüzeyine verilmiştir. CO₂ balondan çözeltinin üst kısmına bırakıldığında reaksiyon başlatılmış ve yaklaşık 5 dakika sonra sistem bozularak çözelti bir behere boşaltılarak pH ve iletkenlik değerleri Orion pH metre ile ölçülmüştür. Cam reaktör kromik asit çözeltisi ile yıkandıktan sonra, aynı koşullarda farklı zaman aralıkları için sonraki deneyler tekrarlanmıştır. CO₂'in plastik balonlara doldurulma koşulları her sefer için aynıdır. Değişik zaman aralıklarında her bir deneyden örnekler 50 ml'lik falcon tüplere alınmış ve 9000 RPM'de 10 dakika boyunca santrifüj edilerek ayrıştırılmışlardır. Çökelti katı faz aseton ve distile su ile yıkanmış, kurutma fırınında 103 °C'da gece boyunca kurutularak karakterizasyonları yapılmıştır.

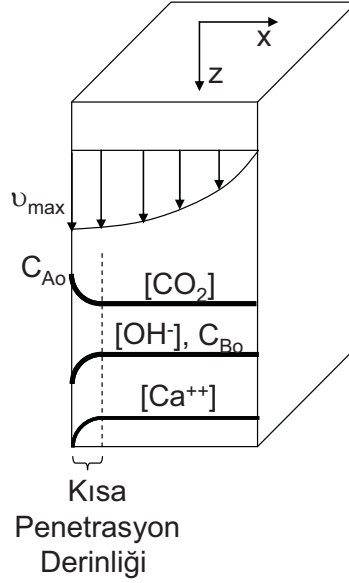


Şekil 19. CO₂'in yüzeyden difüzyonu ile CaCO₃ oluşumundaki ilerleme için deney düzeneği.

3.6. Nano CaCO₃ Üretimi İçin Yeni Yöntem Geliştirilmesi: Kısa Penetrasyon Yöntemi

Bir akış sisteminde, gaz fazın sıvı faz ile çok kısa bir süre temas etmesi esnasında, sıvı faza geçebilecek çözünmüş gaz miktarı kontrol edilebilir. Bu yöntemde, Şekil 20'de görüldüğü üzere, CO₂'in sıvı faz içerisinde ancak belli bir derinliğe kadar difüzyonu söz konusudur. Eğer ortamda Ca⁺⁺ ve OH⁻ gibi iyonlar varsa, çözünen CO₂'in kimyasal bir reaksiyonla tüketilmesi sonucu bu derinlik daha da kısa olacaktır. Çok kısa temas sürelerinde

CO₂'in sıvı faz içerisindeki konsantrasyon değişimi ve aynı zamanda, OH⁻ ve Ca⁺⁺ iyon konsantrasyonları değişimleri teorik olarak şekildeki gibi verilebilir.



Şekil 20. Kısa Penetrasyon Yöntemi'nde olası hız ve konsantrasyon profillerinin gösterimi

CO₂'in sıvı faz içerisine kısa penetrasyon teorisine göre difüzyonu Denklem (30) ile verilebilir.

$$v_{\max} \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_2 C_A C_B \quad (30)$$

Burada, sınır koşulları (S.K.) olarak,

S.K.1:	z=0' da	C _A =0
S.K.2:	x=0' da	C _A =C _{Ao}
S.K.3:	x=∞' da	C _A =0

Denklem (30), $C_A = e^{-\gamma z} U(x, z)$, değişken değişimi yöntemiyle analitik olarak yaklaşık çözümünden, CO₂'in kısa penetrasyon derinliğindeki konsantrasyon profili Denklem (31) ile tahmin edilebilir.

$$C_A = C_{Ao} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{4D_{AB} \left(\frac{z}{v_{\max}} \right)} \right) e^{-\frac{k_2 C_B z}{v_{\max}}} \quad (31)$$

Burada, C_{B0}, OH⁻ iyonları konsantrasyonunun kısa temas anında göreceli olarak değişmediği varsayımı yapılmıştır. Ortamda çözünen CO₂'in çözünme hızı Denklem (32) ile hesaplanabilir.

$$N_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{x=0} = C_{A0} \sqrt{\frac{D_{AB} v_{\max}}{\pi z}} e^{\frac{k_2 C_B z}{v_{\max}}} \quad (32)$$

Akış boyunca CO₂'in sıvı fazda ortalama çözünme hızı akış boyunca çözünme hızının ortalaması alınarak, Denklem (33) parametrik olarak türetilmiştir.

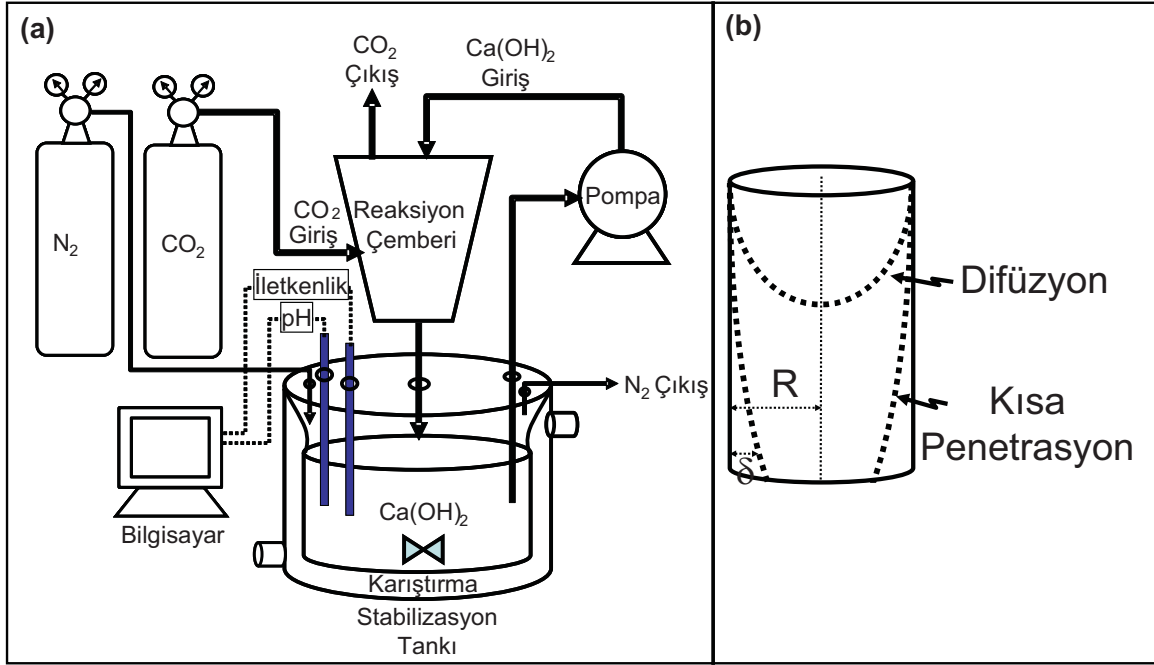
$$R_A = \int_0^W \int_0^L N_{Ax} \Big|_{x=0} dz dy = WLC_{A0} \sqrt{\frac{4D_{AB} v_{\max}}{\pi L}} e^{\frac{k_2 C_B L}{v_{\max}}} f(C_B, L) \quad (33)$$

Burada, kısa penetrasyon modeline göre, CO₂'in sıvı faz içerisinde çözünme miktarı, temel olarak, sıvı fazın yüzey alanına, A, sıvı fazda bulunan OH⁻ iyonları konsantrasyonuna, C_B, Sıvı fazın maximum akış hızına, v_{max}, ve sıvı faz ile gaz faz arasındaki uzunluğa, L, bağlı olabileceği görülmektedir. CO₂'in gaz-sıvı arayüzeyinde çözünürlüğü, C_{A0}, difüzyon katsayısı, D_{AB}, ve sıvı fazda bulunan çözünmüş CO₂ ile OH⁻ iyonları arasındaki kimyasal hız sabiti, k₂, parametrelerinin sabit oldukları düşünülebilir. Bu modele göre tasarlanan deney düzeneği Şekil 21a 'da verilmiştir.

Tasarlanan deney düzeneğinde başlıca bir stabilizasyon tankı, bir tepkime odası, bir sirkülasyon pompası, ve ölçme problemlerinden oluşmaktadır. Burada, stabilizasyon tankı tanımı, Bölüm 3.4 ve Bölüm 4.3'de bahsedildiği üzere, CaCO₃'ün Ca(OH)₂ içerisinde bir stabilizasyonunun var olduğunun anlaşılması üzerine bu tanım kullanılmıştır. Stabilizasyon tankı 1.2 lt'lik beş boyunlu bir ceketli reaktörden oluşmaktadır. Yaklaşık 900 ml çözelti ihtiva eden tank, bir manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmaktadır. Çözeltinin pH ve iletkenlik değerlerini monitör etmek üzere içerisine bir pH probu ve bir iletkenlik probu daldırılmıştır. Stabilizasyon tankının bir girişinden, çevre atmosferden girebilecek CO₂'in engellenebilmesi için pozitif basınç yaratmak üzere bir azot (N₂) gaz girişi, ve diğer çıkıştan çıkabilmek üzere N₂ gaz çıkışı sağlanmıştır. Stabilizasyon tankından çözeltinin tepkime odasına transferi bir pompa vasıtasıyla yapılmaktadır. Sıvı çözelti, reaksiyon odası girişinde silindirik bir borudan çıkarak serbest halde Reaksiyon odası boyunca akmaktadır. Reaksiyon odasına CO₂ gaz olarak belli akış hızlarında beslenmektedir. Reaksiyona girmeyen CO₂ gazı, reaksiyon odasının havaya açılan boşluklarından dışarı çıkmaktadır. Reaksiyon boyunca monitör edilen pH ve iletkenlik değerleri bir bilgisayar vasıtasıyla sürekli olarak kaydedilmektedir.

Tasarlanan deney düzeneğinde akış silindirik formda olmakla birlikte, penetrasyon derinliğinin yeterince küçük olduğu varsayımı yapılarak, kartezyen koordinatlar ile benzer kinetik ifadeler elde edilebileceği düşünülmüştür. Burada, yalnızca CO₂'in sıvı faza geçme hızının kontrolü amaçlanmış, konsantrasyon profili, difüzyon hızı gibi parametrelerin ölçülmesi amaçlanmamıştır. Ayrıca, Şekil 21b'de gösterildiği üzere, bir kimyasal reaksiyon

olması durumunda, konsantrasyon profili bir difüzyon profilinden daha çok kısa penetrasyon yöntemine ile elde edilebilecek konsantrasyon profilini andırmaktadır.



Şekil 21. Kısa Penetrasyon Yöntemi ile nano kalsit üretim deney düzeneği

3.7. Geliştirilen Kısa Penetrasyon Yöntemi ile Büyük Ölçekte Nano CaCO₃ Üretimi

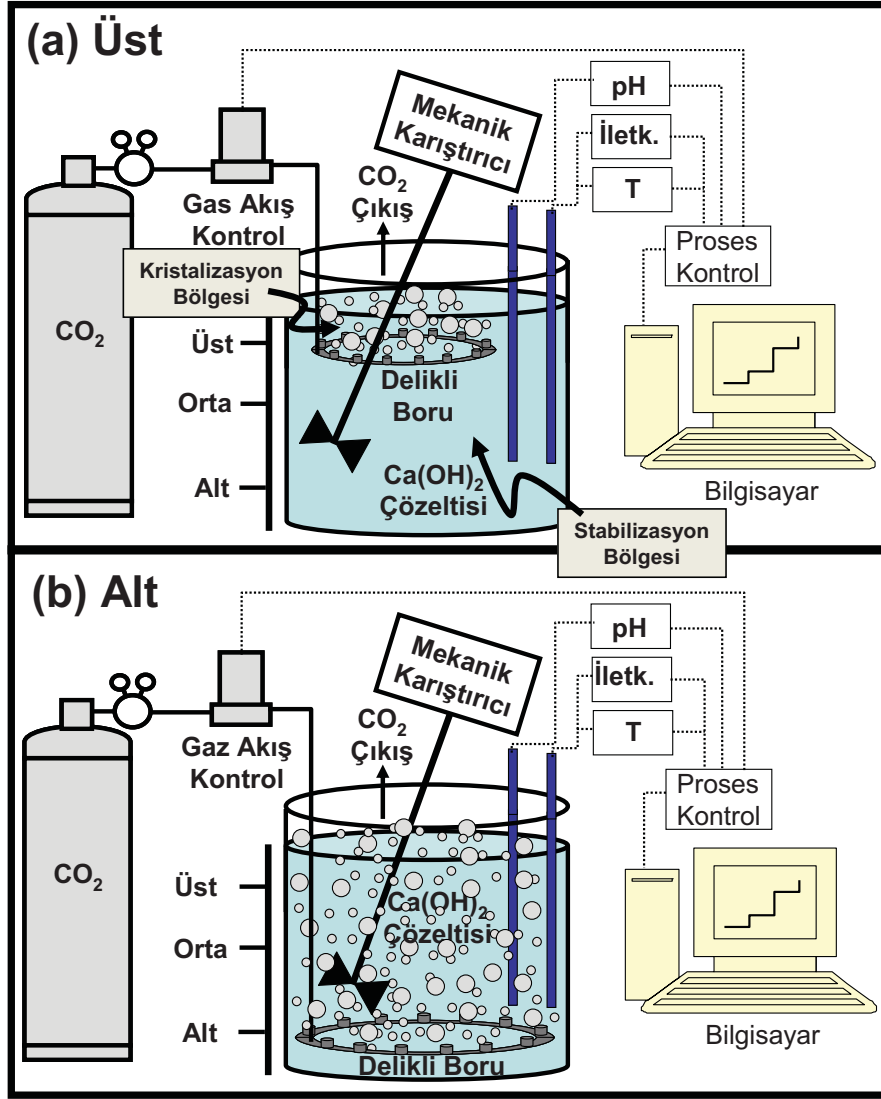
Büyük ölçekte CaCO₃ üretimi, temel olarak Şekil 21’de geliştirilen kısa penetrasyon yöntemi ile, fakat büyük ölçekte yapılmıştır. Düzenek, karıştırılmalı bir reaktör, sanayi ölçeğinde bir pompa, gaz akış ölçer, sıvı akış ölçer, kontrol ünitesi, ve verilerin kaydedildiği bir bilgisayardan oluşmaktadır. Yaklaşık 12 lt sıvı çözelti ve 278 ml/dak (1.0 m³/saat) akış hızında çalışılmıştır. Reaktör önce belli bir seviyeye kadar belirli konsantrasyonda Ca(OH)₂ çözeltisi ile doldurulmuş ve pompa yardımı ile reaktörden alınıp bir tepkime odasından geçirilerek tekrar stabilizasyon tankı içerisine geri beslenmiştir. Tepkime odasından pompa yardımı ile geçirilen Ca(OH)₂ çözeltisi bu bölgede CO₂ ile temas etmektedir ve CO₂’nin Ca(OH)₂ çözeltisine difüzyonu gerçekleşmektedir. Kristalizasyon esnasında iletkenlik ve pH değerleri düzenli aralıklarla sürekli olarak kaydedilmiştir. Çözelti bir mekanik karıştırıcı tarafından homojenliğini sağlamak için sabit karıştırma hızında sürekli olarak karıştırılmıştır. CO₂ sisteme verildiği andan itibaren kristalizasyon başlamış, belirli aralıklarla örnekler alınarak analizleri yapılmıştır. İletkenlik değeri sıfıra yaklaştığında ve pH değeri 7.0 olduğunda CO₂ akışı ve Ca(OH)₂ sirkülasyonu durdurularak kristalizasyon sonlandırılmıştır.

Elde edilen ürünler santirifüj yöntemi ile ayrıştırılmış, etüvde kurutularak SEM görüntüleri ve XRD analizleri yapılmıştır.

3.8. Karıştırmalı Tank ile Nano CaCO₃ Üretimi İçin Yöntem Geliştirme

Karıştırmalı bir tank içerisinde CaCO₃ üretimi için geliştirilen yöntem ile literatürde kullanılan gaz kabarcık yöntemi Şekil 22'de gösterilmektedir. Şekil 22b'de gösterilen genel gaz kabarcık yöntemi literatürde uygulanan bir yöntemdir. Burada, başlangıçta karıştırmalı tanka yaklaşık 12 lt deiyonize su doldurulmuş ve 1000 RPM'e kadar karıştırma hızlarında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlanmıştır. pH ve iletkenlik değerleri anlık olarak kaydedilmek üzere devreye alınmıştır. Farklı konsantrasyonlarda Ca(OH)₂ çözeltisi hazırlamak üzere gerekli miktarda Ca(OH)₂ reaktöre toz formunda ilave edilmiştir. Homojen bir çözelti elde etmek için 30 dk boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Karıştırma sonunda reaktöre 1 cm çapındaki boru üzerinde 0.5 mm çapında delikler bulunan halka şeklinde veya helezonik şekilde bir gaz dağıtıcısı ile %99.99 saflıkta CO₂ gazı enjekte edilmiş ve reaksiyon boyunca tüm veriler kaydedilmiştir. CO₂ gazı sisteme verilmeye başlandıktan sonra iletkenliğin düşmesine bağlı olarak çözülden farklı zaman aralıklarında ve farklı iletkenlik değerlerinde yaklaşık 50 ml'lik örnekler alınmış ve analizleri yapılmıştır. Bu örneklerden yaklaşık 1 ml alınıp UV küvetinde konularak Malvern Zeta Sizer yardımıyla tanecik boyutu, boyut dağılımı, ve zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Her bir örnek için üçer ölçüm alınmış ve sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Birbirine yakın olan iki değer arasında ortalama alınarak sonuçlar rapor edilmiştir. pH 7 olduğu zaman reaksiyon sonlandırılmıştır. Elde edilen CaCO₃ tanecikleri 9000 RPM'de 15 dk. boyunca santrifüj ile ayrıştırılmış, etüvde 105 °C'de 2 gün boyunca kurutulmuş, ve taneciklerin SEM resimleri ve XRD analizleri yapılmıştır.

Yeni geliştirilen yöntem ile, oluşan taneciklerin Şekil 22a'da gösterilen kristalizasyon bölgesinde oluşan CaCO₃ taneciklerinin anlık olarak uzaklaştırılarak, stabilizasyon bölgesinde stabilizasyonlarının sağlanması hedeflenmiştir.



Şekil 22. Karıştırırmalı bir tank içerisinde CaCO₃ üretimi için (a) geliştirilen yöntem (b) genel gaz kabarcık yöntemi

3.9. Ürün Karakterizasyonu

Oluşan CaCO₃ taneciklerinin karakterizasyonu için yöntemler Bolze ve ark. (Bolze ve ark., 2002) tarafından kısaca özetlenmiştir. Buna göre, oluşan taneciklerin gerçek zamanlı kinetiği, Türbimetri, Dinamik Işık Saçılması (DLS), Elektrokimyasal İyon Aktiviteleri, ve buna bağlı olarak pH, pCa, iletkenlik vs. ölçümleri ile yapılmaktadır.

Taneciklerin şekil ve morfolojileri genellikle Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Geçirmeli Elektron Mikroskopu (TEM), Optik Mikroskop, ve X-Ray Mikroskop ile belirlenmektedir.

Kristal modifikasyonu ise X-Işını Saçılması (XRD), Elektron Saçılması, IR Spektroskopisi, Polarizasyon Optik Mikroskopi, ve Küçük Açık X-Işını Saçılması (SAXS) ölçümleriyle yapılabilmektedir.

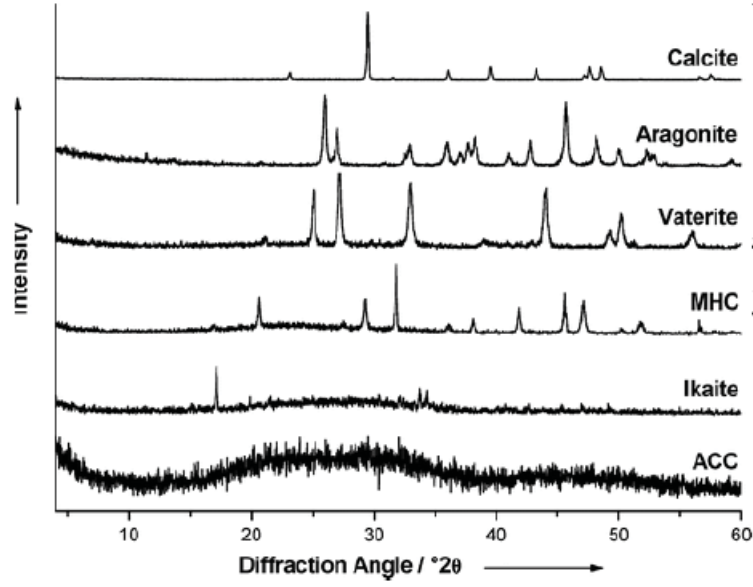
Mevcut deneysel çalışmalarda, pH ve iletkenlik ölçümleriyle kristalizasyonun gerçek zamanlı kinetiği takip edilmiştir. pCa ölçümleri, yüksek pH'larda kalsiyum iyonu probunun membranındaki deformasyon nedeniyle yapılamamıştır. Taneciklerin morfolojisi SEM görüntüleri ile tayin edilmeye çalışılmıştır. Kristal modifikasyonları da genellikle XRD ve FTIR ölçüm teknikleriyle analiz edilmiştir. Yine taneciklerin koagülasyon oluşup oluşurmayacağı zeta potansiyel ölçümleriyle analiz edilmeye çalışılmıştır. Taneciklerin büyüklük dağılımları tanecik boyut analiziyle yapılmış ve SEM görüntüleriyle de karşılaştırılmıştır.

3.9.1. SEM Analizleri

CaCO₃ kristallerinin morfolojileri, bir alan salınım kaynağı (Philips XL 30 S FEG) ile donatılmış ve 15 kV ivme voltajı ile çalışan taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. CaCO₃ kristalleri SEM görüntüleri için iletken karbon bant ile bakır örnek kütükleri üzerine yerleştirilmiştir.

3.9.2. XRD Analizleri

X-Işını kırılma (X-RD) ölçümleri bir modifiye bilgisayar kontrollü Philips X'Pert Pro X-ray difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Kristal yapısı ışın-kırılımlı, monokromatör-ivmeli algılayıcı ile donatılmış Cu Ka radyasyon (45 Kv ve 40 mA) kullanılarak belirlenmiştir. İnce toz bir sıfır arka plan örnek tutucusu içerisine paketlenmiştir. Paketlenmiş toz algılayıcıya alındı olarak tanıtılmıştır. Yüklenen örneğin ağırlığı önemli değildir ve değişebilir. Kırılma düzeni 2θ için 10°'den 80°'ye kaydedilmiş ve her adımda 10.16 saniye sayan 0.033°'lik bir 2θ adım taraması kullanılmıştır. Her bir örnek için toplam tarama süresi 3 dak olarak sabit tutulmuştur. Maksimum yoğunluk çizgisinin yarısında kırılma çizgisinin genişleyen kısmından X-ray düzenleri belirlenmiştir. Değişik formlardaki CaCO₃ kristalleri ve amorf CaCO₃ için referans XRD pikleri Şekil 23'de verilmiştir.



Şekil 23. JCPDS'ye dayanan tüm CaCO_3 fazlarının XRD grafikleri MHC: mono hidrat kalsiyum karbonat; ACC: amorf kalsiyum karbonat¹¹⁸

3.9.3. Tanecik Boyut Dağılım Analizleri

Dinamik ışık saçılımı tekniği, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltileri ve diğer çökeltilerin tanecik boyut dağılımını bulabilmek için Malvern Nano ZS kullanılmıştır. Örnekler (1.5 ml) herhangi bir seyreltme olmaksızın tek kullanımlık küvetlere yerleştirilmiş ve otomatik ölçüm programı seçilmiştir.

3.9.4. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Çökeltilerin zeta potansiyeli distile su varlığında belirlenmiştir. Kütlece % 0.1 'lik CaCO_3 süspansiyonları hazırlanmıştır ve dağılık taneciklerin elektroforetik hareketliliği "Malvern Zeta Sizer" tarafından belirli bağımsız ölçümler sonucunda belirlenmiştir. Ardısıra yapılan en az 10 ölçümün geometrik ortalaması hesaplanmış ve elde edilen değerler çökelti sisteminin koloidal dengesinin ve tanecik etkileşimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

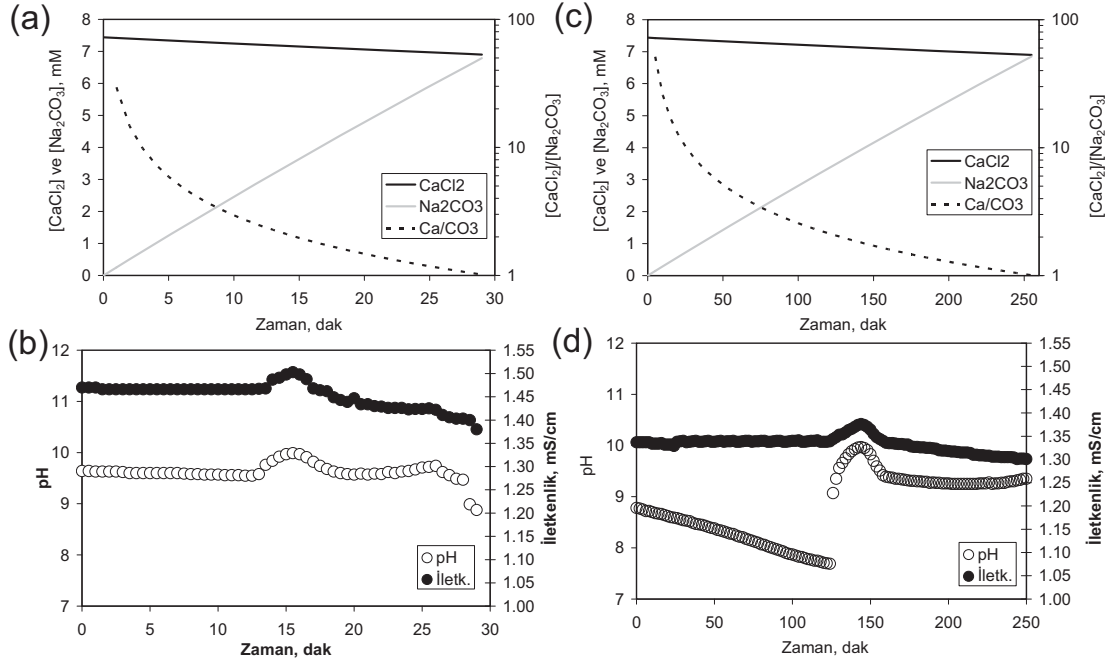
4.1. Kimyasal Yöntemle CaCO₃ Sentezi:

Literatürde rapor edilen son çalışmalar (Freeman ve ark., 2008; Nehrke ve ark., 2007) [Ca⁺⁺] ve [CO₃⁻] iyonları oranının 1'e eşit olduğunda CaCO₃ kristalizasyon hızının maksimum olduğunu göstermiştir. Bu oranın daha büyük ya da düşük değerlerde olması durumunda kristalizasyon hızı daha az olmaktadır. Öte yandan, yeni CaCO₃ kristalizasyon mekanizmasında çekirdekleşmeden önce Ca⁺⁺ ve CO₃⁻ iyonlarından oluşan stabil yumakçıkların oluşacağı, çözelti doymamış veya doymuş olsa bile, kristal taneciklerinin bu iyonlardan ve yumakçıklardan büyüüp geliyeceği gösterilmiştir. Bir çözelti içine iyonları eşit konsantrasyonlarda karıştırmak genel uygulama olmakla birlikte, bizim önerimiz, eğer [Ca⁺⁺]/[CO₃⁻] oranı olan 1'e soldan veya sağdan yavaşça yaklaşırsa, yani çok düşük [Ca⁺⁺] konsantrasyonlarından veya çok yüksek [CO₃⁻] konsantrasyonlarından başlayarak, kararlı nano CaCO₃ tanecikleri üretmek için nano kümeler oluşturulabilir.

Bu hipotezle, 94 mM konsantrasyonunda 20 ml Na₂CO₃ çözeltisi 7,4 mM konsantrasyondaki 250 ml'lik çözeltiye, hızlı 0.67 ml/min ve yavaş 0.077 ml/min, farklı iki hızda eklenmek üzere bir deney düzeneği tasarlanmıştır. Deney boyunca pH ve iletkenlik değerleri kaydedilmiştir. Deney esnasında çözelti içerisinde bulunacak Na₂CO₃ ve CaCl₂ için hesaplanan konsantrasyonlar, [CaCl₂]/[Na₂CO₃] mol oranları, pH ve iletkenlik değerleri Şekil 24'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, 20 ml Na₂CO₃ çözeltisinin çözeltiye verilmesi, hızlı akış hızında 30 dakika içinde tamamlamıştır. Öte yandan, Şekil 24c'de gösterildiği gibi yavaş akış hızında Na₂CO₃ çözeltisi ekleme işlemi 260 dakika içinde tamamlanmıştır. Bu durumda, [CaCl₂]/[Na₂CO₃] mol oranları başlangıçta yaklaşık 30 ve 60 arasında iken neredeyse logaritmik olarak 1 değerine kadar azalmıştır.

Hızlı ekleme hızında, pH başlangıçta neredeyse yaklaşık 9.64'de sabit iken, yavaş ilave hızında pH 8.77 den 7.70'e kadar azalmıştır. Neredeyse 20 ml çözelti ilavesi için geçen toplam sürenin yarısı kadar süren bu başlangıç evresi süresince, iletkenlik değerleri hızlı ve yavaş ilavelerde sırasıyla 1.46 ve 1.34 mS/cm olarak sabit seyretmiştir. Bu değerler 13 ve 124 dakikalık hızlı ve yavaş ilaveler içindir. Bu zamanlar içerisinde, [CaCl₂]/[Na₂CO₃] oranı hızlı ve yavaş eklemeler için sırasıyla 2.26 ve 2.05'dir. Hızlı eklemede, pH ve iletkenlik hafifçe artmıştır, örneğin pH 9.55 den 10.0 a, iletkenlik 1.46 dan 1.50 mS/cm'e artmıştır. Yavaş eklemede pH 7.77'den 10.0'a kadar önemli ölçüde artarken, iletkenlik 1.34'den 1.37mS/cm'e hafifçe artmıştır. Bu [CaCl₂]/[Na₂CO₃] oranlarından sonra, iletkenlik değerleri hızlı eklemede 1.50'den 1.40 mS/cm'e; yavaş eklemede 1.37'den 1.30 mS/cm'e yavaş azalırken, pH değerleri hızlı ve yavaş ekleme için sırasıyla yaklaşık 9.63 ve 9.26 değerlerinde

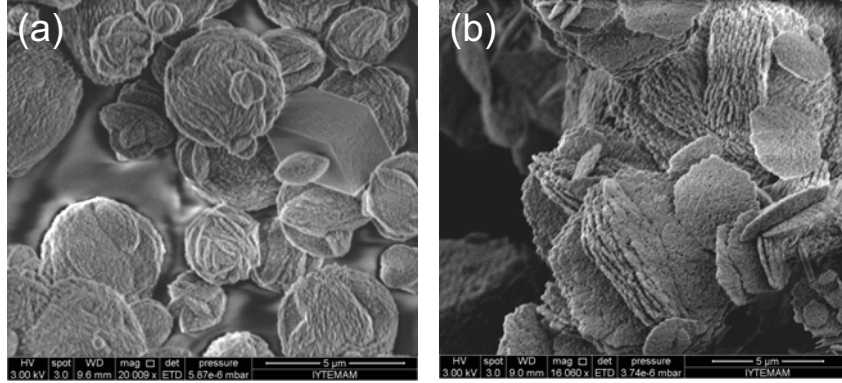
sabit kalacak şekilde düşmüştür. Son evrede hızlı ekleme için, iletkenlik ve pH değerlerinin her ikisi de sırasıyla 1.38 ve 8.88 mS/cm, değerlerine azaldığı görülmektedir. Buradan, $[CaCl_2]/[Na_2CO_3]$ oranı 2 civarı oluncaya kadar kümelerin oluşmakta olduğu ve ilave iyonlarla büyüdükları sonucuna varılabilir.



Şekil 24. (a) Na_2CO_3 (94 mM) çözeltisinin $CaCl_2$ (7.4 mM) çözeltisi içine hızlı eklenmesi (0.67 ml/dk hızında) (b) Hızlı ekleme boyunca pH ve iletkenlik değişimi (c) Na_2CO_3 (94 mM) çözeltisinin $CaCl_2$ (7.4 mM) çözeltisi içine yavaş eklenmesi (0.077 ml/dk hızında) (d) Yavaş ekleme boyunca pH ve iletkenlik değişimi. pH, 5 ml 'lik 250 mM NaOH çözeltisi ilave edilerek 11.5 değerine ayarlanmıştır.

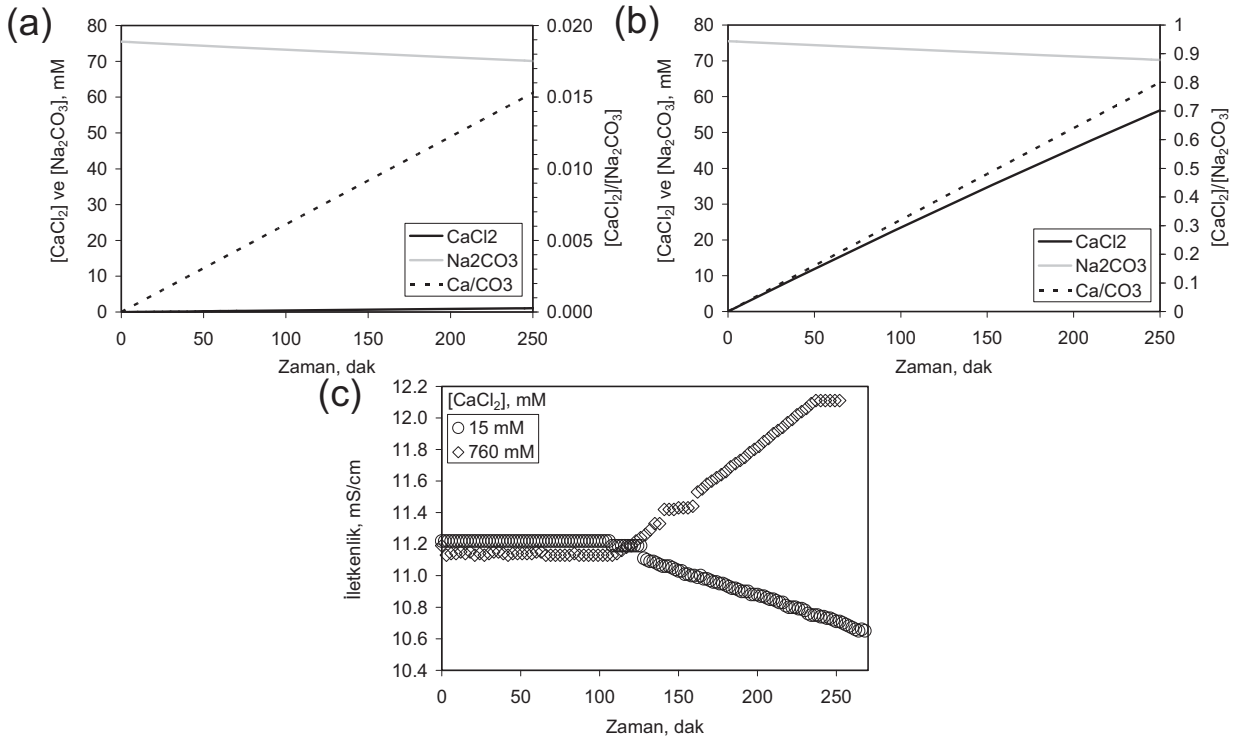
Na_2CO_3 (94 mM) çözeltisinin $CaCl_2$ (7.4 mM) çözeltisi içine yavaş eklenmesi sonucu elde edilen $CaCO_3$ taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 25'de gösterilmektedir. Şekil 25a'da görüleceği üzere, Na_2CO_3 çözeltisinin hızlı eklenmesinden elde edilen tanecikler, genellikle agregre yapıda yuvarlak şekilde oluşan taneciklerdir. Bu tanecikler genelde birbirleriyle etkileşim içinde olmadıkları görülmektedir. Öte yandan Şekil 25b'de gösterildiği gibi, Na_2CO_3 çözeltisinin yavaş eklenmesinden oluşan tanecikler, çoğunlukla plaka şeklindedirler ve aslında bunların küçük taneciklerin birbirlerine eklenmesi sonucu kümelenmiş bir yapıda oldukları görülmektedir. Burada, başlangıç pH'nın önemli rolü olduğu görülmektedir. pH 9.3'den yüksek olduğunda, oluşan nano tanecikler topaklaşma (agregre) olarak vaterit formunda ve mikron boyutlarında ayrı ayrı tanecikleri oluşturmaktadır. Öte yandan, pH 9.3'den küçük olduğunda, ortama eklenen $CaCl_2$ (7.4 mM) çözeltisi ile pH sürekli olarak azalmakta, bu esnada oluşan taneciklerin yüzey yüklerine bağlı olarak, plaka şeklinde mikron boyutlarında agregre taneciklere dönüşmektedirler. Na_2CO_3 çözeltisinin $CaCl_2$ (7.4 mM) çözeltisi içine farklı ekleme hızlarının, küresel ve plaka yapılarında vaterit formları gibi 5

μm 'den daha büyük ve farklı şekillerde taneciklerin oluşması ile sonuçlandığı söylenebilir (Privman ve ark., 1999; Tai ve Chen, 1998).



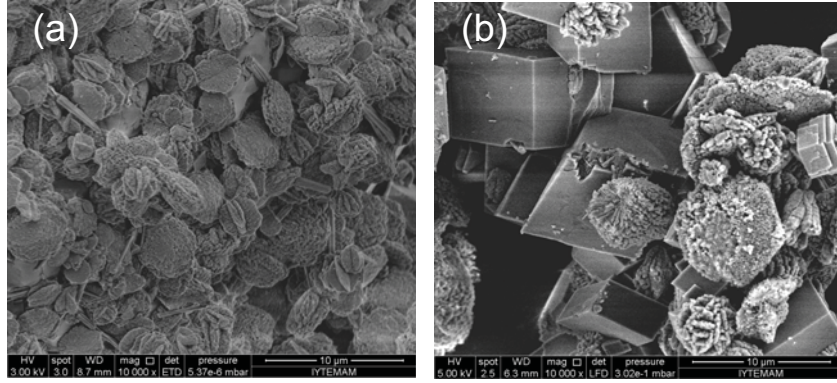
Şekil 25. Na_2CO_3 (94 mM) çözeltisinin CaCl_2 (7.4 mM) çözeltisi içine eklenmesinden elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) hızlı ekleme (0.67 ml/dk) (b) yavaş ekleme (0.077 ml/dk).

Takip eden deneylerde, düşük (15 mM) ve yüksek (760 mM) konsantrasyonlarda CaCl_2 çözeltileri 0.077 ml/dk yavaş ekleme hızında 75 mM Na_2CO_3 çözeltisi içine enjekte edilmiştir. Her iki deneyde pH NaOH ile 11.5 değerine ayarlanmıştır. İletkenlik değişimi düşük ve yüksek CaCl_2 konsantrasyonları eklenmesi boyunca okunmuştur. Şekil 26a'da gösterdiği üzere, düşük CaCl_2 konsantrasyonu ekleme esnasında çözeltideki Ca^{++} iyonu konsantrasyonu yok denecek kadar az olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan, yüksek CaCl_2 konsantrasyonu eklenmesiyle ortamda bulunan Ca^{++} iyonu konsantrasyonu gözle görülür derecede artmıştır. Ayrıca, düşük CaCl_2 konsantrasyonu ekleme esnasında $[\text{CaCl}_2]/[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ oranı neredeyse 0.01 civarı olmasına rağmen, yüksek CaCl_2 konsantrasyonu eklenmesiyle bu oran neredeyse 1 civarına kadar artmıştır. İki çözelti için iletkenlik değerlerindeki değişim Şekil 26c'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, iletkenlik değerleri düşük ve yüksek konsantrasyonların eklenmesi süresince ilk 115 dakika içinde değişmemektedir. Bu noktada, düşük konsantrasyondaki CaCl_2 eklenmesi boyunca iletkenlik değerleri devamlı azalırken, yüksek konsantrasyondaki çözelti eklenmesi boyunca iletkenlik değerleri artmaktadır. Öyle görünüyor ki, CaCO_3 kümeleri ilk 115 dk içinde oluşmuş ve bu dakikadan sonra kümeler birleşerek kristal tanelerine dönüşmektedirler. Kristal büyüme esnasında düşük konsantrasyondaki CaCl_2 eklenmesiyle iyonlar tüketilmesine karşın, yüksek konsantrasyonda CaCl_2 eklenmesiyle bazı Ca^{++} iyonlarının kristalizasyonda tüketildiği, bazılarının ise çözelti içinde biriktiği ve böylece iletkenlik değerini artırdığı anlaşılmaktadır.



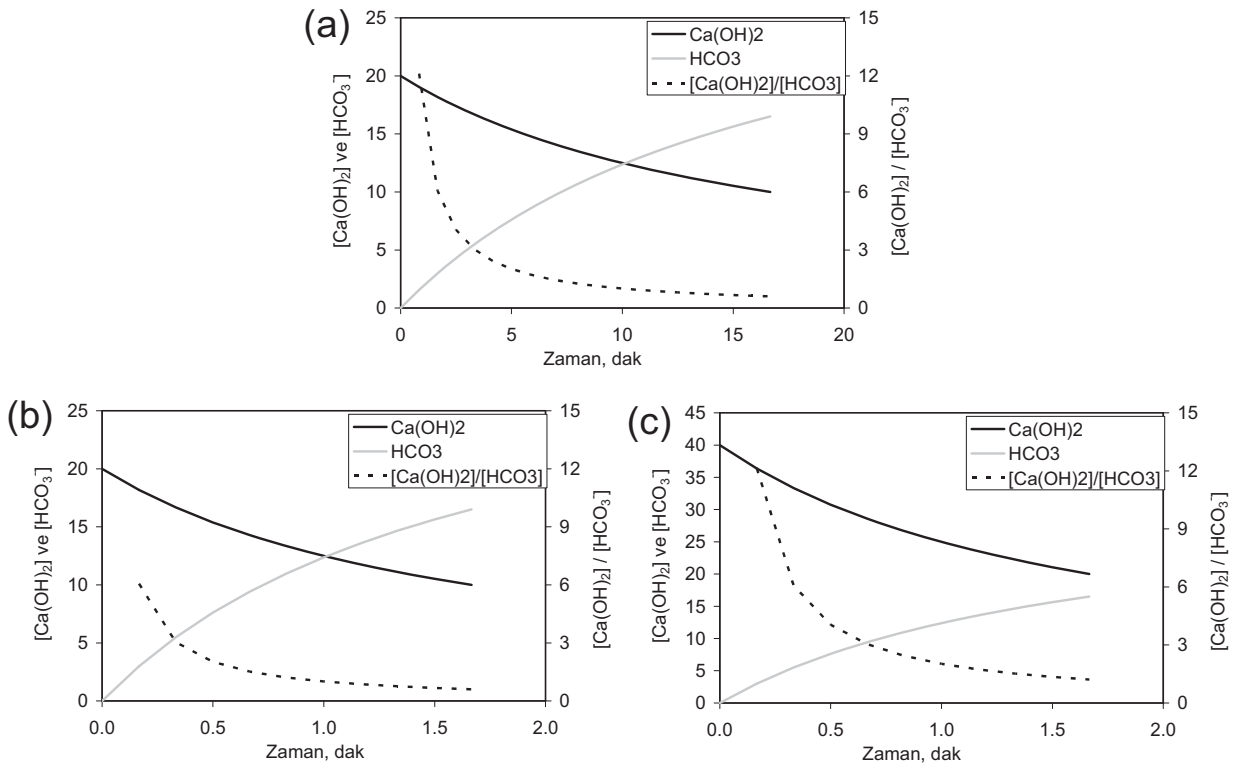
Şekil 26. Na₂CO₃ (75mM) çözeltisi içine 0.077 ml/dk hızda düşük (15mM) ve yüksek (760 mM) konsantrasyonlarda CaCl₂ eklenmesi (a) düşük CaCl₂ konsantrasyonu ekleme esnasında [CaCl₂]/[Na₂CO₃] oranı (b) yüksek CaCl₂ konsantrasyonu ekleme esnasında [CaCl₂]/[Na₂CO₃] oranı (c) Ekleme boyunca iletkenlik değişimi

pH değeri 11.5'e ayarlanarak, Na₂CO₃ çözeltisi içine düşük (15mM) ve yüksek (760 mM) konsantrasyonlarda CaCl₂ çözeltisi eklenmesinden elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntülerini Şekil 27'da gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, düşük konsantrasyonda CaCl₂ çözeltisi eklenmesiyle değişik formlarda daha küçük taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan mikron boyutlarında yapılar elde edilmiştir. Yüksek konsantrasyonda CaCl₂ eklenmesiyle özellikle agregre CaCO₃ taneciklerin oluştuğu, bu taneciklerin bir araya gelerek kümelenmiş yapılar elde edildiği, bunların da bir kısmının yaklaşık 8 µm boyutunda kübik kalsit kristallere dönüştüğü görülmektedir. Görünen o ki, kübik kalsit formuna dönüşümü tam tamamlanmamış bazı agregre tanecikler ortamda bulunmaktadır. Gerekli optimizasyonlar yapılırsa, oluşan nano taneciklerin bir sonraki aşama olan agregre topakçıklara dönüşmeden önce, nano boyutlarda taneciklerin eldesi mümkün olabilir.



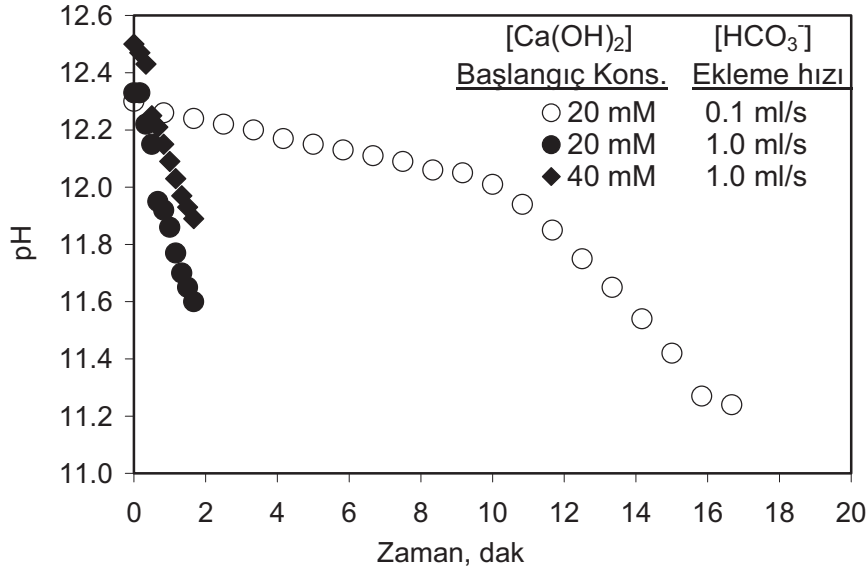
Şekil 27. (a) düşük (15 mM) ve (b) yüksek (760 mM) CaCl_2 konsantrasyonlarının, (75 mM) Na_2CO_3 çözeltisi içine 0.077ml/dk hızla eklenmeleri esnasında elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. pH NaOH çözeltisi ile 11.5'a ayarlanmıştır.

CaCO_3 oluşumu, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içine bikarbonat (HCO_3^-) iyonlarının doğrudan eklenmesi suretiyle çalışılmıştır. Saf CO_2 gazı 2 litrelik deiyonize su içinde çözülmüş ve çözünürlük değeri yaklaşık 33 mM olan konsantrasyonda doymuş HCO_3^- çözeltisi elde edilmiştir (Duan ve Sun, 2003). 100 ml'lik bir HCO_3^- çözeltisinin tamamı 100 ml'lik $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içine farklı damlacık hızlarında ilave edilmiştir. Bu esnada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve HCO_3^- konsantrasyonlarının yanı sıra $[\text{Ca}(\text{OH})_2]/[\text{HCO}_3^-]$ oranları teorik olarak hesaplanmış ve Şekil 28'de gösterilmiştir. Şekil 28a'da görüleceği üzere, 20 mM'lik $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içine doymuş CO_2 'i yavaş eklenmesi süresince, HCO_3^- konsantrasyonu artıyorken, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu seyreltme nedeniyle zamana bağlı olarak azalmaktadır. Hesaplanan $[\text{Ca}(\text{OH})_2]/[\text{HCO}_3^-]$ mol oranı 10 dak içinde yaklaşık 1.0'e ulaşmıştır ve sonraki çözelti ekleme işlemi tamamlanana kadar azalmıştır. Şekil 28b'de gösterilen hızlı eklemede (1ml/sn) eklemenin tamamlanması yaklaşık 2 dak sürmüştür ve yavaş ekleme ile aynı eğilimi göstermiştir. Öte yandan, Şekil 28c'de gösterilen, 40 mM'lik $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içine doymuş CO_2 çözeltisinin hızlı eklenmesi 2 dak sürmüştür fakat sonunda $[\text{Ca}(\text{OH})_2]/[\text{HCO}_3^-]$ mol oranı 1.0'in üzerinde gerçekleşmiştir. Bu şekillerden açıkça görülebileceği gibi eklenen HCO_3^- iyon konsantrasyonları, çözeltilerdeki stokiyometrik $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ konsantrasyonlarını nötralize edebilmek için yeterlidir.



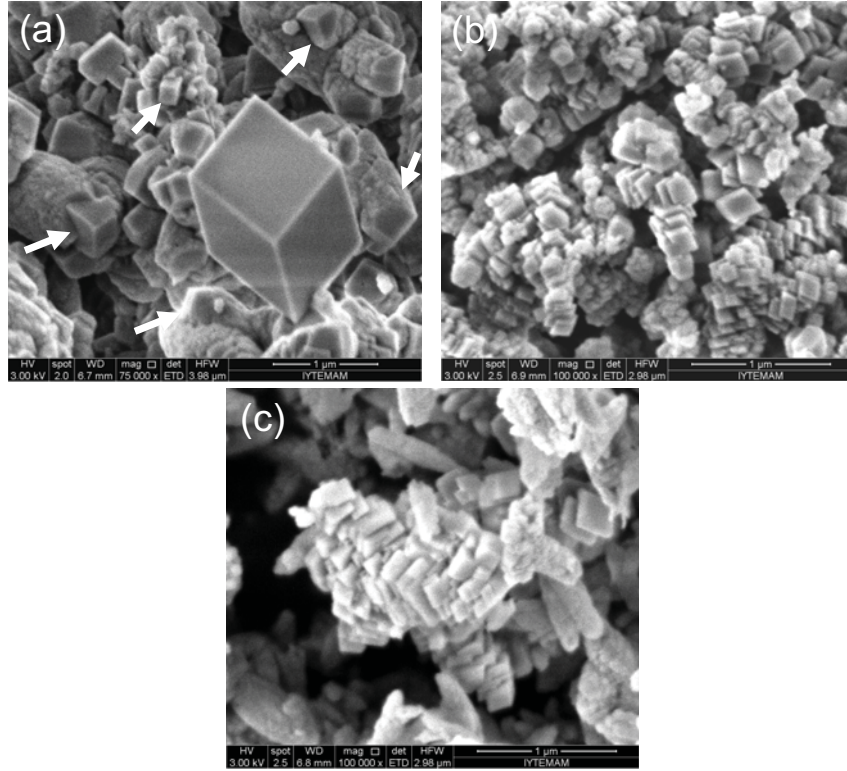
Şekil 28. Hesaplanan Ca(OH)_2 ve HCO_3^- konsantrasyonları ve $[\text{Ca(OH)}_2]/[\text{HCO}_3^-]$ mol oranları (a) 20 mM'lik Ca(OH)_2 çözeltisi içine HCO_3^- iyonlarını yavaş ekleme (0.1 mL/sn) (b) 20 mM'lik Ca(OH)_2 çözeltisi içine HCO_3^- iyonlarını hızlı ekleme (1.0 mL/sn) (c) 40 mM'lik Ca(OH)_2 çözeltisi içine HCO_3^- iyonlarını hızlı ekleme (1.0 mL/sn)

20 mM'lik ve 40 mM'lik Ca(OH)_2 çözeltisi içine doymuş CO_2 çözeltisinin hızlı ve yavaş eklemeleri süresince pH değişimi Şekil 29'de gösterilmiştir. Şekilde görüleceği üzere 20 mM'lik Ca(OH)_2 çözeltisi içine doymuş CO_2 çözeltisi yavaş eklenmesi sonucu pH'daki değişim 10 dakika süre içinde yavaş iken, $[\text{HCO}_3^-]$ konsantrasyonunun $[\text{Ca(OH)}_2]$ konsantrasyona eşit olduğu anda pH'daki değişim hızı artmıştır. 20 ve 40 mM'lik çözeltilere doymuş CO_2 'nin hızlı eklenmesinde pH'daki azalma hızı önemli ölçüde yüksektir. Her durumda, ortama HCO_3^- iyonu ilave edildiğinde pH'da değişim olamakta ekleme süresince CaCO_3 kristalizasyonu olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 29. 100'er mililitrelik 20 mM ve 40 mM'lik Ca(OH)₂ çözeltileri içine 100 ml bikarbonat iyonları yavaş (0.1 mL/s) ve hızlı (1.0 mL/s) eklenmesi süresince pH değişimi

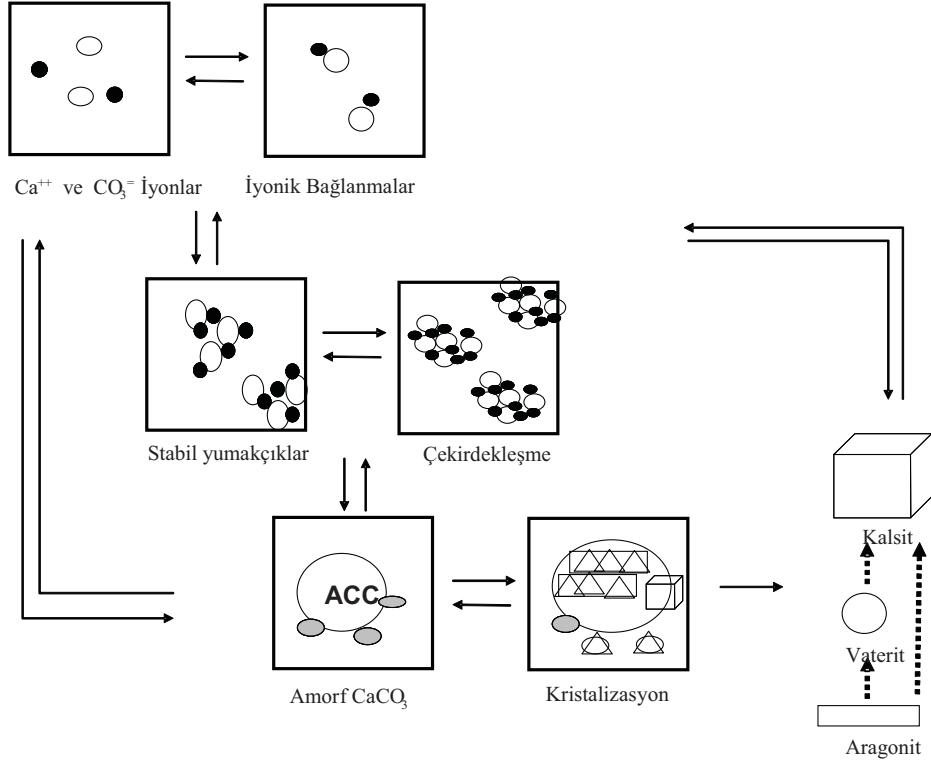
20 mM ve 40 mM'lik Ca(OH)₂ çözelti içerisinde doymuş CO₂ çözeltisinin hızlı ve yavaş eklenmeleri süresince üretilen CaCO₃ kristallerinin SEM görüntüleri Şekil 30'da gösterilmiştir. Şekil 30a'da görüldüğü üzere, 20 mM Ca(OH)₂ çözelti içine HCO₃⁻ iyonları yavaş bir hızda eklendiğinde, henüz çözünmemiş Ca(OH)₂ üzerinde, ve ortamda bulunan kümeleşmiş tanecikler etrafında, agra nano boyutlarda CaCO₃ kristalleri oluşmakta ve bunlar bir araya gelerek CaCO₃ kristal kümeleri halinde kristalleşmektedirler. Mevcut literatür raporlarından bunların amorf CaCO₃ olabilecekleri söylenebilir . Ancak, XRD ölçümleri göstermektedir ki, bu yapılar aslında kalsit nano tanecikleridir. Şekilde, bu kümelere dönüşen embiryo oluşumlar beyaz oklarla gösterilmektedir. Öte yandan, 20 mM Ca(OH)₂ çözeltileri içine HCO₃⁻ iyonları hızlı olarak eklendiğinde, Şekil 30b'de görüleceği üzere, daha agra ve kübik formda kalsit kristalleri oluşmaktadır. Şekil 30c'de gösterildiği üzere, 40 mM Ca(OH)₂ çözelti içine HCO₃⁻ iyonları hızlı olarak eklendiğinde, yine zincir şeklinde CaCO₃ kristalleri elde edilmektedir. Zincir şeklindeki bu yapılar 60 nm'den daha küçük nano boyuttaki kristallerden oluşmaktadır. Elde edilen bütün bu ürünlerin, tipik kalsit kristalleri olduğu XRD grafiklerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 30. Ca(OH)₂ çözeltisi içine bikarbonat iyonları ilavesi ile elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri (a) 20mM Ca(OH)₂ çözeltisi içine bikarbonat iyonlarını 0.1 ml/s hızında yavaş eklenmesi (b) 20 mM Ca(OH)₂ çözeltisi içine bikarbonat iyonlarını 1.0 ml/s hızında hızlı eklenmesi (c) 40 mM Ca(OH)₂ çözeltisi içine bikarbonat iyonlarını 1.0 ml/s hızında hızlı eklenmesi

Yukarıda elde edilen bilgiler ışığında Şekil 31'de verilen bir CaCO₃ kristalizasyon mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmada, ortamda serbest halde bulunan iyonlar bir araya gelerek iyonik bağlanmalar ile birbirlerine kenetlenmektedirler. Yine serbest iyonlar ile iyonik bağlanmalar bir araya gelerek yumakçıkları oluşturmaktadırlar. Yumakçıklar çözelti içerisinde bulunan ve elektriksel yükleri bulunan stabil iyonik kümelerdir. Tüm iyonlar, iyonik bağlanmalar, ve yumakçıklar bir araya gelerek çekirdekleri oluşturmaktadır. Bu aşamaya kadar olan süreçlerde oluşan tanecikleri görüntülemek mevcut teknikleri ile mümkün olamamıştır. Bu aşamadan sonra, üzerlerinde elektriksel yükler ile çok küçük olan bu tanecikler bir araya gelerek amorf yapıda büyük taneler oluşmaktadır. Amorf taneler hacimsel olarak büyüyebildikleri gibi, başka taneciklerin yüzeye bağlanması ile de topaklaşabilmektedirler. Amorf yapı içerisinde iyonların yönlenmesiyle kristaller oluşmaktadır. Bu kristallerin bir kısmı yüzeyde oluşmakta ve zaman içinde topaklaşmış taneciklerden ayrılmaktadır. Kristaller farklı yönlenmelere bağlı olarak aragonit, vatarit, ya da kalsit formunda olabilirler. Daha sonra, aragonit ya da vatarit formunun da kendi içinde organize

olmasıyla daha stabil olan kalsit formuna dönüşebilirler. Oluşan kristaller çözelti içerisinde belli oranlarda çözünerek tekrardan iyonlarını ve yumakçıkları oluşturabilirler. Tüm bu süreçler ileri ve geri yönde olan süreçlerdir ve çözelti içerisinde dinamik bir dengenin olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 31. Önerilen CaCO₃ kristal oluşum mekanizması

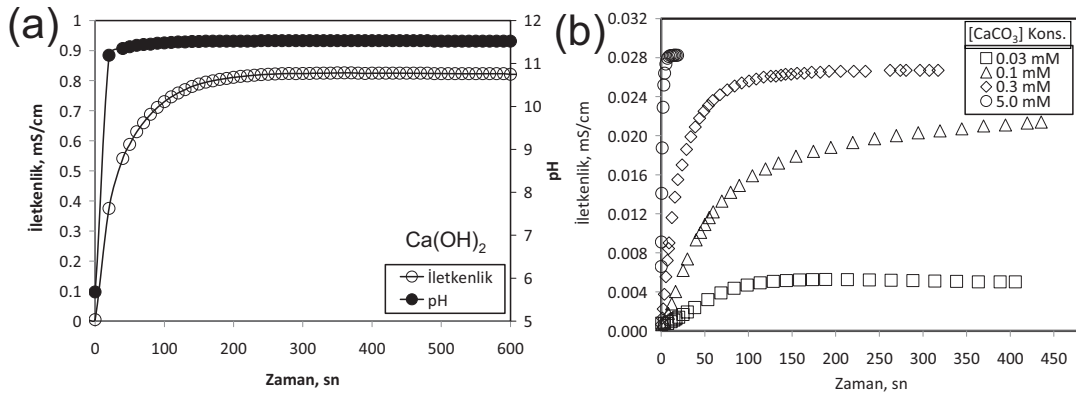
Kimyasal yöntem ile elde edilen ürünlerden anlaşılacağı üzere, nano kalsit eldesinde iki parametrenin etkin olabileceği değerlendirilmektedir. Bunlardan birincisi Ca(OH)₂'in çözünürlüğü, diğeri ise topaklaşma (agregasyon) problemi.

4.2. Ca(OH)₂ ve CaCO₃ Çözünürlüğü

CaCO₃ kristalizasyonunun kontrolünde temel iki parametre pH ve elektriksel iletkenlik değerleridir. Amaca uygun nano boyutta, homojen boyut dağılımında, ve farklı morfolojilerde

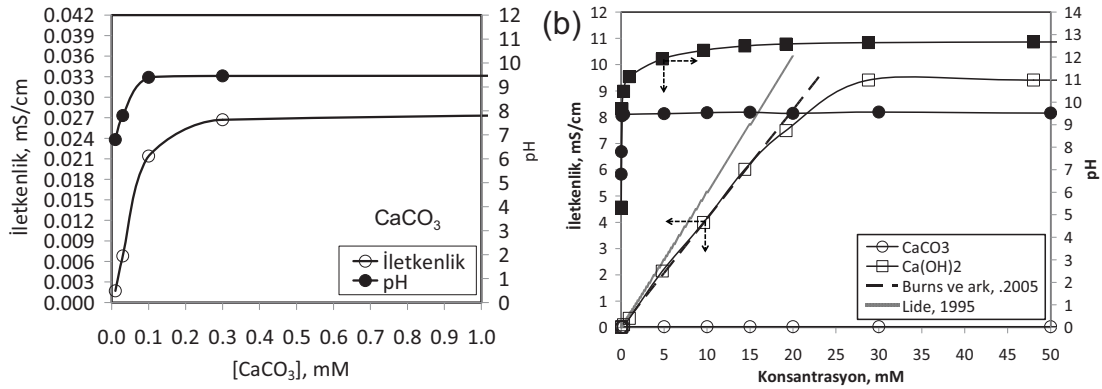
CaCO_3 üretebilmek için kristalizasyon boyunca bu parametreler izlenmeli ve kontrol edilmelidir. İletkenlik çözeltinin pozitif ve negatif iyonlarının iyonik kuvveti ile ilişkilidir. Bu nedenle, CO_2 'in CaCO_3 'e dönüşümü iletkenlik ölçümü ile izlenebilir.

Su içinde hazırlanan farklı Ca(OH)_2 ve CaCO_3 konsantrasyonları için pH ve iletkenlik değerleri, örnek olarak Şekil 32'da gösterildiği gibi, ölçülmüştür. Her iki katı toz için ortama salınan Ca^{++} , OH^- , ve $\text{CO}_3^{=}$ iyonları ilk 3 dakika gibi bir sürede yaklaşık %90 seviyelerindedir ve neredeyse denge derişimlerine ulaşmaktadır.



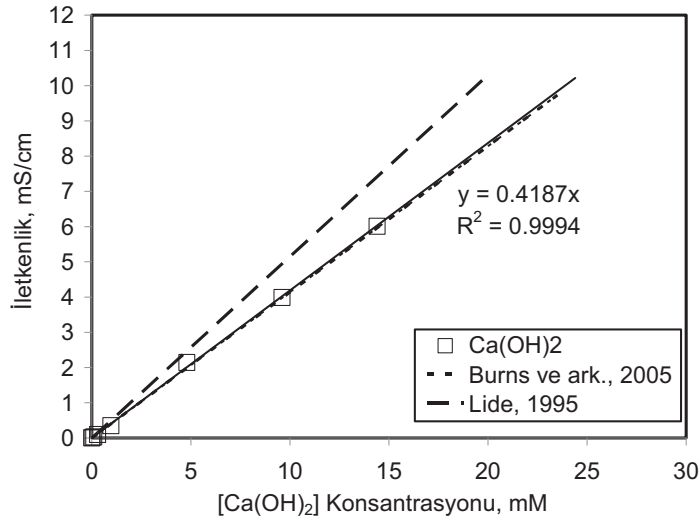
Şekil 32. Ca(OH)_2 ve CaCO_3 için çözünme esnasında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri.

Ca(OH)_2 ve CaCO_3 için farklı konsantrasyonlarda ölçülen dengedeki pH ve iletkenlik değerleri ise Şekil 33'de verilmektedir. Şekil 33a'da görüleceği üzere, ticari CaCO_3 'ün dengedeki iletkenlik değeri yaklaşık 0.027 mS/cm, denge konsantrasyonu yaklaşık 0.1 mM, ve denge pH'ı 9.3 olarak ölçülmüştür. Şekil 33b'de görüleceği üzere, ticari Ca(OH)_2 'in dengedeki iletkenlik değeri yaklaşık 9.41 mS/cm, denge konsantrasyonu yaklaşık 23.4 mM, ve denge pH'ı 12.47 olarak ölçülmüştür. Şekil 33b'de ayrıca Ca(OH)_2 iletkenlik değerleri için Burns ve ark. (Burns ve Jachuck, 2005) tarafından rapor edilen deneysel ve Lide (Lide, 1995) tarafından rapor edilen teorik iletkenlik değerleri de gösterilmektedir. Şekilden görüleceği üzere, CaCO_3 için ölçülen iletkenlik değerleri Ca(OH)_2 için ölçülen iletkenlik değerleri yanında yok denecek kadar küçüktür. Mevcut çalışmada elde edilen deneysel veriler, literatürde verilen deneysel veriler ile uyum içerisindedir.



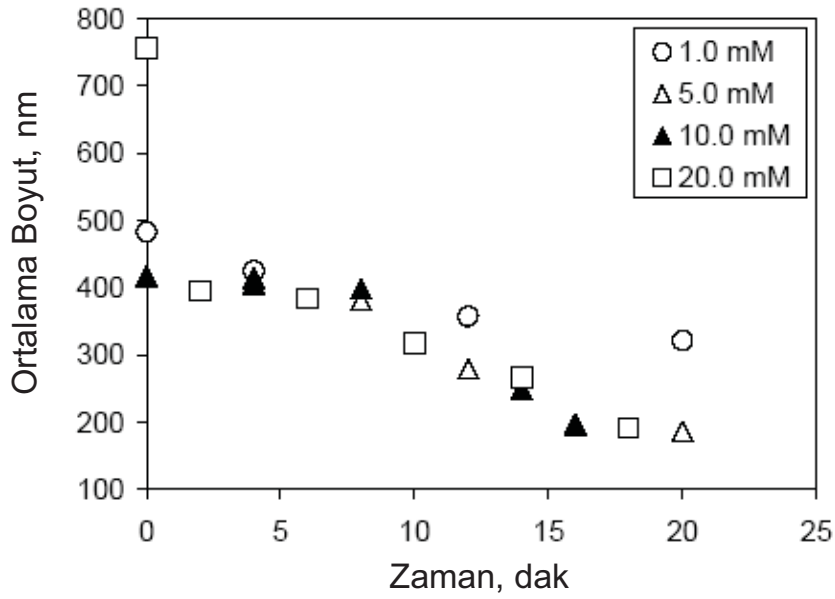
Şekil 33. Ca(OH)_2 ve CaCO_3 çözeltileri için dengedeki pH ve iletkenlik değerleri

Literatürde Ca(OH)_2 çözünürlüğü 25 °C'de 0.185g/100ml (yaklaşık 25 mM) olarak verilmektedir (Windholz ve ark., 1976). Şekil 34'de görüleceği üzere, Ca(OH)_2 konsantrasyonu çözünme limitine kadar arttıkça, iletkenlik değerleri doğrusal olarak artmaktadır. Çözünme limitinden sonra, iletkenlik değeri Ca(OH)_2 veya CaCO_3 konsantrasyonları artmasına rağmen değişmeden sabit kalmaktadır. Bu durum, doymunluk konsantrasyonlarının üzerinde ortamda hala çözünmemiş toz taneciklerinin olduğu anlamına gelmektedir. Öte yandan, doymunluk konsantrasyonunun altında konsantrasyonlarda, deneysel iletkenlik değerleri teorik olarak hesaplanan iletkenlik değerlerinden düşüktür. Örneğin, 0.5 Ca^{++} ve OH^- 'in iyonik iletkenlikleri sırasıyla $5.95 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ S}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve $1.98 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ S}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir (Lide, 1995). Bu değerler kullanılarak Ca(OH)_2 çözeltisinin teorik elektriksel iletkenliği şekilde görüldüğü üzere $5.15 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ S}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olarak verilmektedir. Burns ve ark. (Burns ve Jachuck, 2005), deneysel iletkenlik değerlerinin teorik değerlerinden % 24 oranında düşük olduğunu rapor etmişlerdir. Bu durum, çözeltide Ca(OH)_2 konsantrasyonu çözünürlük değerinin altında olsa dahi, bir kısım Ca(OH)_2 'in hala çözünmeden ortamda kalmış olabileceğini, ya da bizim düşüncemize göre, bir kısım iyonlar bir araya gelerek stabil kümeler oluşturmuş olabileceklerini akla getirmektedir. Ayrıca, burada belirtmek gerekir ki, Şekil 34'de görüleceği üzere iletkenlik ile Ca(OH)_2 konsantrasyonu arasında doğrusal bir bağıntı vardır ve bu çalışmada elde edilen bağıntı Burns ve ark. (Burns ve Jachuck, 2005) tarafından verilen eşitlik ile uyum içerisindedir.



Şekil 34. Ca(OH)₂ konsantrasyonu ile iletkenlik arasında doğrusal ilişki

Farklı konsantrasyonlarda Ca(OH)₂'ın su içerisinde çözünmesi ve bu esnada çözeltide bulunan taneciklerin ortalama boyutları Dinamik Işık Saçılması yöntemi (Malvern-zetasizer) ile ölçülmüştür. Yaklaşık 1.0 mM, 5.0 mM, 10 mM, ve 20 mM'lik Ca(OH)₂ toz numuneleri 23 °C'de reaktör içinde çözülmüştür. Çözülme boyunca iletkenlik ve pH değerleri kaydedilmiştir. Ortamdan her 2 dakika sürelerde numune alınarak tanecik boyutu ve boyut dağılımları ölçülmüştür. Farklı Ca(OH)₂ konsantrasyonlarında su içerisinde çözünme sonucu zamanla ortalama tanecik boyutundaki değişme Şekil 35'de gösterilmektedir. Başlangıçta ortalama tanecik boyutu 20 mM'lik Ca(OH)₂ çözeltisi için 750 nm ölçülürken, ortalama tanecik boyutu düşük konsantrasyonlar için 420 nm olarak ölçülmüştür. Bu durum, doygunluk konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda ortamda tam çözünme olmamış taneciklerin var olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bir sonraki kısımda belirtildiği üzere, ortamda bulunan safsızlıklardan gelen taneciklerin boyut dağılımında rol aldığını da burada belirtmek gerekir. Öte yandan, tanecik boyutunun başlangıçta yaklaşık 450 nm olması ve 20 dakika içinde zamanla yaklaşık 250 nm'ye kadar azalması, bütün konsantrasyonlarda çözünmeden ortamda kalan taneciklerin olduğu ya da ortamda bulunan Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyonları ile oluşan küçük kümelerin olabileceği ihtimalini ortaya çıkarmaktadır. Bu önemlidir, çünkü çözünmeyen Ca(OH)₂ tanecikleri, ya da ortamda bulunabilecek kümeleşmiş tanecikler karbonizasyon metodunda CaCO₃ kristalizasyonu için adeta bir çekirdekleşme görevi görebilir.



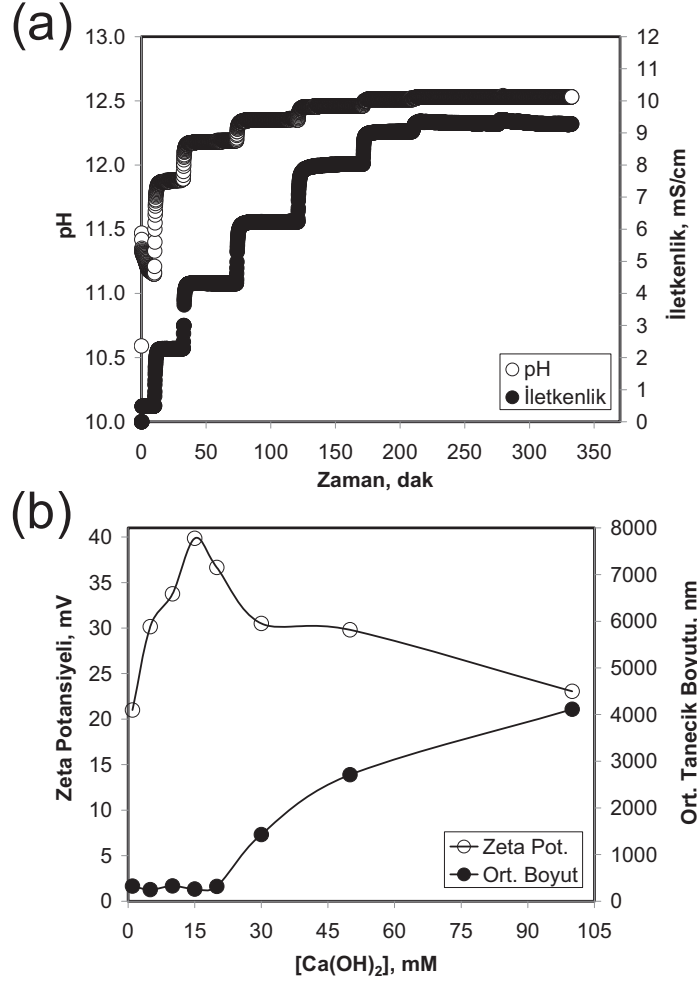
Şekil 35. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin farklı konsantrasyonları için ölçülen ortalama tanecik boyutlarında zamanla değişim.

4.3. CaCO_3 'ün $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Çözeltisi İçerisinde Stabilizasyonu

CaCO_3 kristallerinin oluşum ve dönüşüm mekanizması henüz yeterince açık olmamasına rağmen, bu çalışmada elde edilen bulgular gösteriyor ki, topaklaşma problemi CaCO_3 yüzeyinde oluşan yüklere oldukça bağlıdır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 çözeltileri içerisinde asılı halde bulunan tanecikler ya da agregate topaklar arasındaki elektrokimyasal etkileşimleri açıklamak için, taneciklerin zeta potansiyeli ve ortalama boyut dağılımları ölçülmüştür. Bu amaçla, dört temel deney tasarlanmıştır: Bunlardan birincisi ticari saf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi hazırlanmış ve farklı konsantrasyonlar için ardışık olarak ortama yeni $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tozu eklenmesiyle elde edilen değişik konsantrasyonlarda zeta potansiyel ve ortalama tanecik boyutu ölçümleri yapılmıştır. İkincisinde, anı prosedür ticari saf CaCO_3 için uygulanmıştır. Üçüncü deneyde, 10 mM $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içine farklı konsantrasyonlarda olacak şekilde ardışık CaCO_3 tozu eklenmiş, çözünme gerçekleştikten sonra ölçümler alınmıştır. Dördüncü deneyde ise, 10 mM CaCO_3 çözeltisi içinde yine farklı konsantrasyonlarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ olacak şekilde ardışık $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tozu eklenmiş, çözünme gerçekleştikten sonra ölçümler alınmıştır.

Ticari $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tozu saf su içine ardışık olarak eklenip karıştırıldığında zamanla pH ve İletkenlik değişimi ile dengede alınan zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu değerleri Şekil 37'de verilmiştir. Şekil 37a'da görüleceği üzere, iletkenlik ve pH değerleri çözeltiliye $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tozu eklenmesiyle yükselmiştir. Şekil 37b'de görüldüğü üzere, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'ün doyum konsantrasyonundan düşük konsantrasyonlarda, zeta potansiyeli yaklaşık 20 mV ve konsantrasyon arttıkça 40 mV'a kadar yükselmiş, bu arada ortalama tanecik boyutu

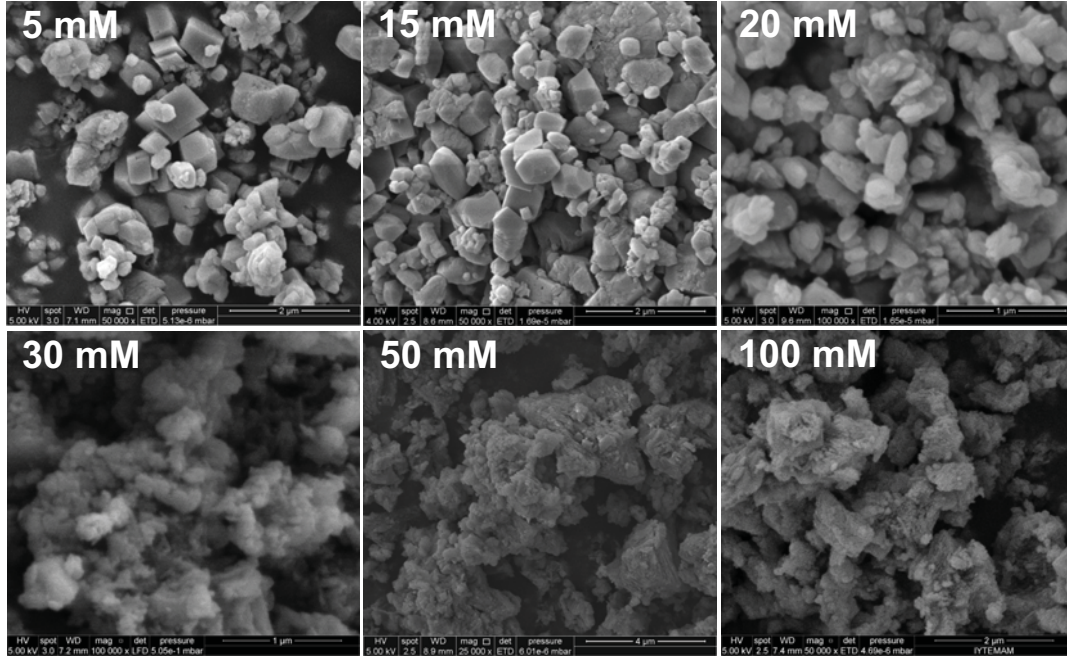
yaklaşık 200 nm olarak ölçülmüştür. Doğunluk konsantrasyonu üzerindeki konsantrasyon değerlerinde zeta potansiyel değeri azalırken, ortalama tanecik boyutu mikron boyutlara doğru artmaktadır.



Şekil 36. Ardışık olarak ortama eklenen ticari Ca(OH)₂ için hazırlanan çözeltilerde (a) pH ve iletkenlik değişimi ile (b) Zeta potansiyeli ve Ortalama Tanecik Boyutu değişimleri

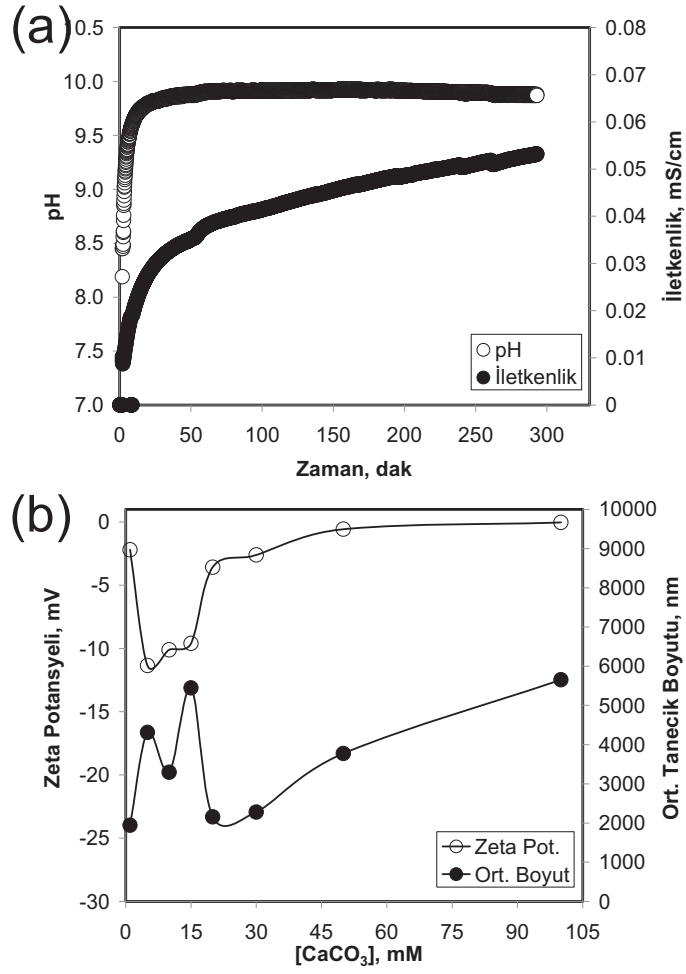
Kullanılan Ca(OH)₂ Merck firması tarafından sağlanmış olup içerisinde %4 safsızlık içermektedir. Etiketinden safsızlığın %3'nün CaCO₃ olduğu anlaşılmaktadır. Ca(OH)₂'in farklı konsantrasyonları için hazırlanan çözeltilerden alınan taneciklerin SEM görüntüleri Şekil 37'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, doğunluk konsantrasyonunun altında daha çok safsızlıklardan oluşan kalsit tanecikleri ortamda bulunmakta ve santrifüj işlemi sonrası elde edilebilmektedir. Bu taneciklerden bir kısmı yaklaşık 200 nm boyutlarında iken, bir kısmı da mikron boyutundan büyük ve aynı zamanda topaklaşmış halde bulunmaktadır. Konsantrasyon doğunluk limiti üzerinde hazırlandığında, ilginç olarak, safsızlık olan CaCO₃ tanecikleri serbest halde ortamda görülmemekte, genellikle Ca(OH)₂ tarafından kaplanarak

agrega olarak ortamda bulunmaktadır. Bu görüntüler, santrifüj ile ayrıştırılarak ortamdan alınan az miktarda asılı katı tanecikleri göstermektedir. Nano CaCO_3 taneciklerin üretimi konusunda yöntem geliştirme esnasında bu safsızlıkların rolünün ne olacağı önemlidir.



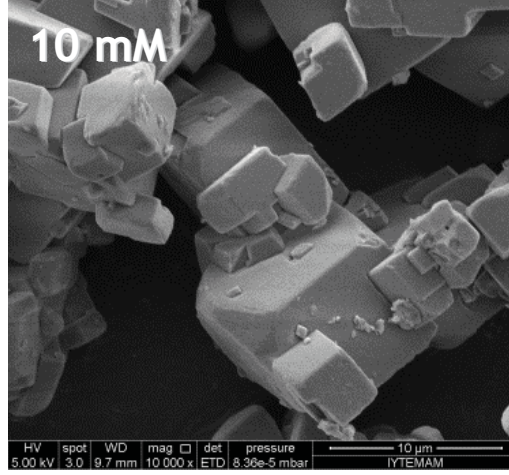
Şekil 37. Ca(OH)_2 'in farklı konsantrasyonları için hazırlanan çözeltilerden alınan taneciklerin SEM görüntüleri.

Ardışık olarak ortama eklenen ticari CaCO_3 için hazırlanan çözeltilerde pH ve iletkenlik değişimi ile zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu değişimleri Şekil 38'da verilmiştir. Çözeltiye her CaCO_3 eklenmesinden sonra 20 dakika karıştırma ile stabilizasyon beklenmiş, daha sonra çözeltilerden 1 ml örnek alınarak analizleri yapılmıştır. Şekil 38a'da görüleceği üzere, CaCO_3 'ün yaklaşık doygunluk konsantrasyonundaki iletkenlik değeri 0.027 mS/cm iken, ardışık olarak ortama eklenen CaCO_3 tozu için, bu değer sürekli olarak artmaktadır. Bu esnada pH değerinde pek bir değişim olmamaktadır. Şekil 38b'de görüleceği üzere, zeta potansiyeli değeri yaklaşık -2 mV değerinde iken, ardışık CaCO_3 tozu eklenmesiyle zeta potansiyel değerleri -12 mV'a kadar düşmüş, sonrasında ise yine -1 mV değerine doğru bir artış göstermiştir. Tanecik boyutu ise 2 ile 6 mikron arasında ölçülmüştür.



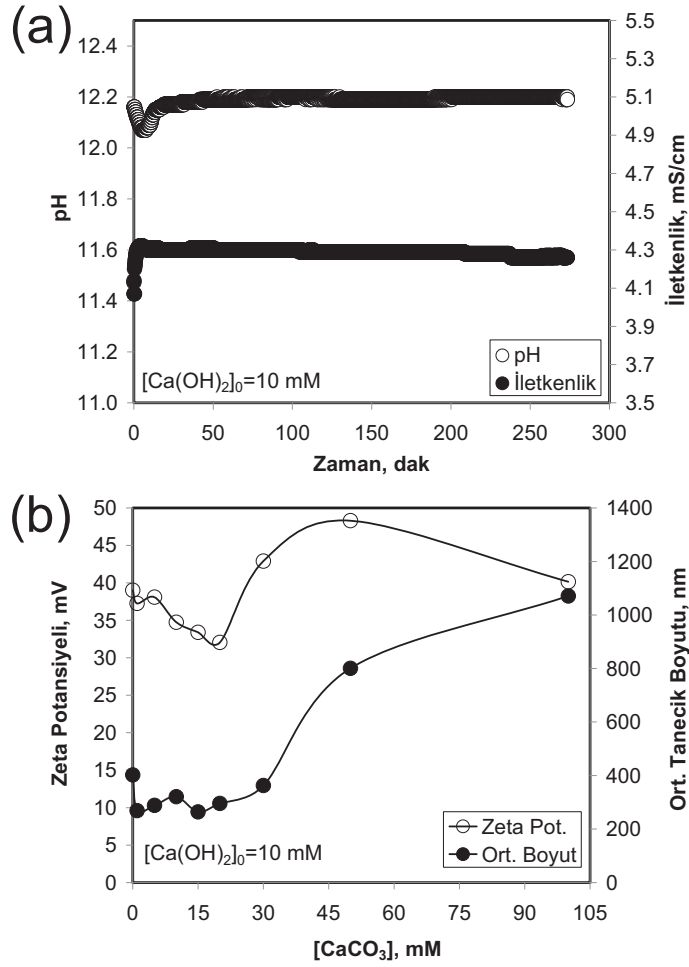
Şekil 38. Ardışık olarak ortama eklenen ticari CaCO₃ için hazırlanan çözeltide (a) pH ve İletkenlik değişimi ile (b) Zeta potansiyeli ve Ortalama Tanecik Boyutu değişimleri

CaCO₃ çözeltisinden alınan numunede elde edilen taneciklerin SEM görüntüsü tipik olarak Şekil 39'de gösterilmektedir. Ticari olarak sağlanan CaCO₃'ün sulu çözelti içerisinde çözünmeden kalabildiği, hatta yüzeyinin fazla bir erozyona uğramadığı SEM fotoğrafından görülmektedir. Ayrıca, ticari CaCO₃'ün çözelti içerisinde boyutlarının mikron mertebesinde olduğu anlaşılmaktadır.



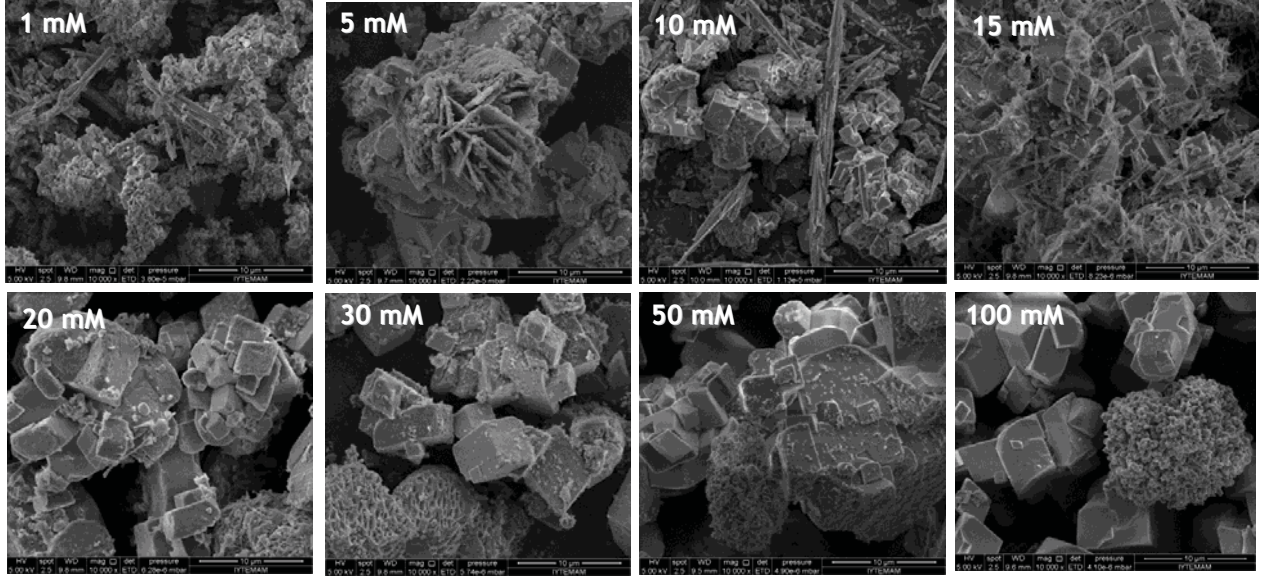
Şekil 39. CaCO₃ çözeltilerden alınan taneciklerin SEM görüntüsü.

Daha önceden hazırlanmış 10 mM Ca(OH)₂ çözeltisi içine ticari CaCO₃ tozu ardışık olarak eklendiğinde elde edilen iletkenlik ve pH değerleri ile zeta potansiyel ve ortalama tanecik boyutu değerleri Şekil 40'de gösterilmiştir. Şekil 40a'da görüleceği üzere, çözeltinin pH ve iletkenlik değerleri ortama eklenen CaCO₃ ilavesi ile önemli bir ölçüde değişmemektedir. Şekil 40a'da görüleceği üzere, düşük konsantrasyonlarda ticari CaCO₃'ün boyutu 5 mikron mertebesindeyken, ortalama tanecik boyutu yaklaşık 300 nm olarak ölçülmüştür. Yüksek konsantrasyonlarda bu değer mikron boyutlara yükselmektedir. Öte yandan, zeta potansiyel değeri yaklaşık 40 mV iken, düşük konsantrasyonlarda zeta potansiyeli düşme eğilimindedir ve yüksek konsantrasyonlarda zeta potansiyeli tekrar artma eğilimi göstermektedir. Ortalama tanecik boyutunun 300 nm seviyelerinde olması beklenmeyen bir sonuçtur. Bunun için bir yaklaşım, büyük tanecikler ölçüm esnasında ölçümün optimizasyonu için geçen süre içerisinde hızlı bir şekilde çökelmiş ve askıda kalan küçük taneciklerin ölçüldüğüdür. İkinci yaklaşım ise, hakikaten bu esnada ortamda bulunan Ca⁺⁺ ve CO₃⁼ iyonları ile 300 nm boyutlarında yeni CaCO₃ taneciklerinin oluştuğu ve ortalama tanecik boyutunu bu yönde kaydırmış olabileceğidir.



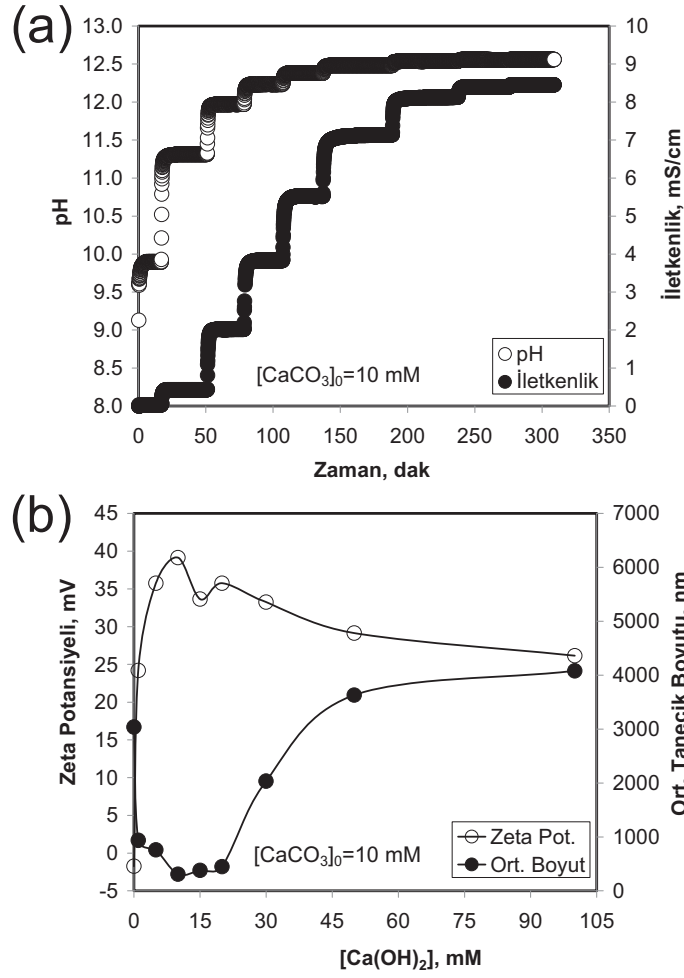
Şekil 40. 10 mM $Ca(OH)_2$ çözeltisi içerisine ardışık olarak ticari $CaCO_3$ eklenmesi esnasında (a) pH ve iletkenlik değişimi ile (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu değişimleri

Şekil 41'da, 10 mM $Ca(OH)_2$ çözeltisi içerisine ardışık olarak ticari $CaCO_3$ eklenmesi esnasında alınan numunelerden elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri verilmektedir. 10 mM $Ca(OH)_2$ doygunluk sınırının altındadır ve tamamıyla çözünmesi beklenir. Bu durumda elde edilecek çökelen tanecikler, safsızlıktan dolayı elde edilen $CaCO_3$ tanecikleri olabilir. Oysa, şekilden görüleceği üzere, 10 mM $Ca(OH)_2$ çözeltisi içerisine örneğin, 1 mM olacak şekilde $CaCO_3$ eklendiğinde, çok küçük taneciklerin topaklaşmış olarak ortamda bulunduğu görülmektedir. $CaCO_3$ konsantrasyonu artırıldığında, 5 mikron boyutlarında $CaCO_3$ tanecikleri ortamda belirilmekte, ancak daha küçük taneciklerin büyük $CaCO_3$ taneciklerinin yüzeylerinde kümeleştikleri görülmektedir. Ayrıca, kübik kalsit taneciklerinin yüzeylerinin erozyona uğradıkları da açıkça görülmektedir.



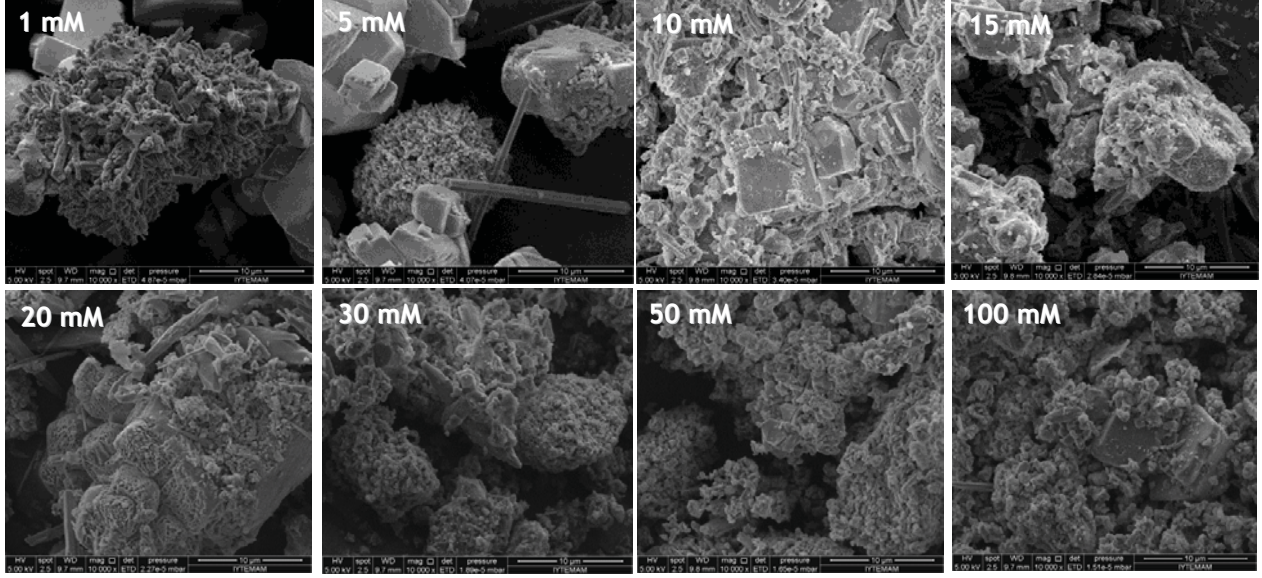
Şekil 41. 10 mM Ca(OH)_2 çözeltisi içerisine ardışık olarak ticari CaCO_3 eklenmesi esnasında alınan numunelerden elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri

Benzer bir çalışma 10 mM CaCO_3 çözeltisi içine ardışık olarak ticari Ca(OH)_2 tozu eklenmesi olarak gerçekleştirilmiştir. Bu esnada elde edilen iletkenlik ve pH değerleri ile zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu değerleri Şekil 42'de verilmektedir. Şekil 42a'da görüldüğü üzere, 10 mM CaCO_3 çözeltisi için elde edilen iletkenlik değeri yok denecek kadar küçük iken, ortama Ca(OH)_2 eklenmesi esnasında bu değer beklendiği ölçüde artmıştır. Benzer değişim pH'da da görülmektedir. Şekil 42b'de görüleceği üzere, 10 mM CaCO_3 çözeltisi için ortalama tanecik boyutu yaklaşık 3 μm ve zeta potansiyeli yaklaşık -2 mV iken, ortama Ca(OH)_2 tozu eklendiğinde, ortalama tanecik boyutu değeri 250 nm değerine kadar azalmış ve zeta potansiyeli 40 mV değerlerine kadar artmıştır. Ca(OH)_2 'in doygunluk değerinin üzerindeki konsantrasyonlarda, ortalama tanecik boyutu tekrar mikron mertebelerine artmış ve zeta potansiyelinde de hafif düşme görülmüştür.



Şekil 42. 10 mM CaCO₃ çözeltisi içerisine ardışık olarak ticari Ca(OH)₂ tozu eklenmesi esnasında (a) pH ve iletkenlik değişimi ile (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu değişimleri

10 mM CaCO₃ çözeltisi içerisine ardışık olarak ticari Ca(OH)₂ tozu eklenmesi esnasında alınan numunelerden elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri Şekil 43'de gösterilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, başlangıçta saf CaCO₃ çözeltisi içerisinde CaCO₃ tanecikleri ancak belli bir çözünürlüğe kadar iyonlaşmış ve yüzeyleri henüz görünür biçimde erozyona uğramamış olarak görülmektedir. Ortama Ca(OH)₂ tozu eklendiğinde, oluşan fazla Ca⁺⁺ ve CO₃⁼ iyonları ile çok daha küçük taneciklerin oluştuğu ve büyük taneciklerin yüzeyinde kümeleştikleri görülmektedir. Ayrıca, büyük kübik CaCO₃ taneciklerin yüzeyinde erozyon oluştuğu ve özellikle yüksek Ca(OH)₂ konsantrasyonlarında CaCO₃ tanecikleri yüzeyinin tamamen kaplandığı anlaşılmaktadır. Ca(OH)₂ konsantrasyonu yüksek çözeltide Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyonları tarafından CaCO₃ taneciklerinin yüzeyinin kaplanması, bir sonraki kısımda kısaca bahsedileceği üzere, ve bu çalışmada elde edilen tecrübe ışığında, nano taneciklerin stabiliteleri üzerine önemli etkisi vardır.



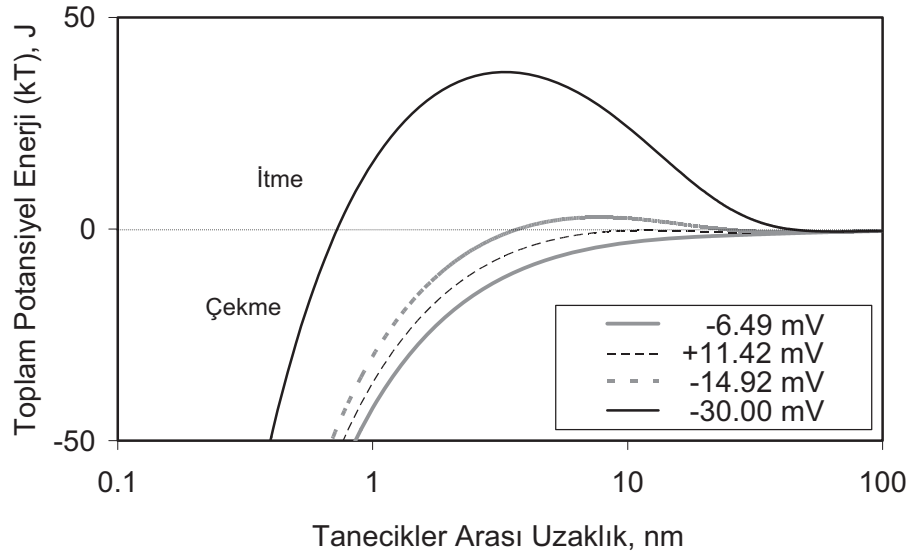
Şekil 43. 10 mM CaCO_3 çözeltisi içerisinde ardışık olarak ticari $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tozu eklenmesi esnasında alınan numunelerden elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri

4.4. CaCO_3 'ün Kolloid Stabilitesi

Taneciklerin sıvı içerisinde kararlılıkları yüzey yüklerine bağlı olarak DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek) teorisi ile açıklanabilir ve Ek-1'de kısaca anlatılmıştır. CaCO_3 taneciklerinin yüzey yükleri zeta potansiyel değeri ile belirlenebilir. Literatürde CaCO_3 taneciklerinin zeta potansiyeli üzerine bir uzlaşma sağlanamamıştır. Bir önceki kısımda belirtildiği üzere, CaCO_3 'ün saf haldeki çözeltisi içerisinde zeta potansiyel değeri -5 mV iken, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içerisinde ise yaklaşık 35 mV olarak ölçülmüştür. Bu aralıkta elde edilen zeta potansiyel değerlerinde, CaCO_3 süspansiyonu için tanecikler arasındaki çekim kuvvetleri, Ek-1'de özetlendiği üzere, tanecikler arası mesafenin bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır ve

Şekil 44'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, tanecikler arası küçük mesafelerde pozitif bir enerji bariyeri elde edilememesine rağmen, tanecikler arası küçük mesafelerde başlıca minimum bir potansiyel profili sergilenmiştir. Belirtmek gerekir ki, enerji bariyerinin yüksekliği yaklaşık 0 kT iken, nano tanecikler koagülasyona eğilimlidir; ancak bu aralık 0-15 kT olduğunda, tanecikler topaklaşmaya eğilimlidirler. Şekilde gösterildiği üzere, -30 mV ile +30 mV aralığında tüm değerlerde çekme kuvvetlerinin baskın olduğu görülmektedir. Zeta potansiyeli -30 mV ile +30 mV aralığı dışında olan iki taneciğin enerji bariyeri Şekilde görüldüğü üzere birbirini itme yönündedir. Bu durumda, saf CaCO_3 süspansiyonları ölçülen

zeta potansiyel değerleri neticesinde kararlı değildirler ve agregre olarak çökelme eğilimindedirler. Böylelikle, dinamik ışık saçılma tekniği (DLS) ile çöken taneciklerin bireysel boyutlarını tespit etmek bu durumda zordur. Öte yandan, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içerisinde bir kısım CaCO_3 taneciklerinin zeta potansiyel değerleri $+30 \text{ mV} - +40 \text{ mV}$ aralığında olabileceği tespit edilmiştir. Bu durumda, daha stabil CaCO_3 tanecikleri elde edilebileceği kanaatına varılabilir.

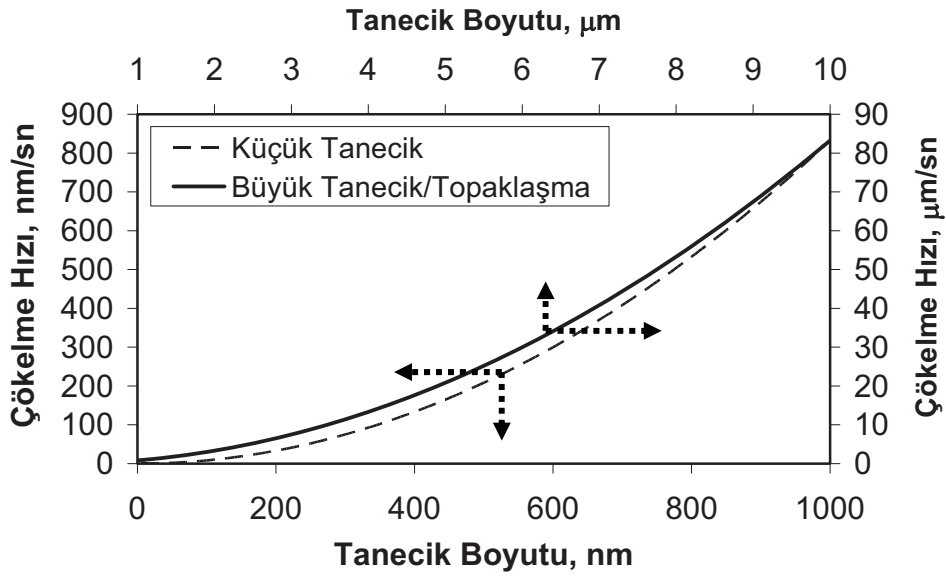


Şekil 44. Suda CaCO_3 tanecikleri arasındaki toplam DLVO etkileşim potansiyel enerji eğrisi.

4.5. Taneciklerin ve Topaklaşmış Kümelerin Çökelme Hızları

Özellikle taneciklerin boyut dağılımı ve ortalama boyutlarının tesbitinde dinamik ışık saçılması yöntemi kullanılmaktadır. Ölçüm, yaklaşık 1 ml numunenin bir küvete konulması ve aletin gerekli optimum ayarlarını yapabilmesi için geçen sürede, ki bu yaklaşık 2-3 dak olabilmektedir, özellikle büyük ve topaklaşmış kümelerin çökmesi söz konusu olabilmektedir. Bu amaçla, taneciklerin ve topaklaşmış kümelerin çökelme hızlarının belirlenmesi konusunda Ek-2'de kısaca özetlenen matematiksel analizler yapılmıştır. Buna göre, nano ve mikro tanecikler ile topaklaşmış kümelerin hesaplanan suda çökelme hızları Şekil 45'de verilmiştir. 50 nm küresel kalsit taneciğinin sudaki terminal çökelme hızı yaklaşık 2,1 nm/sn, 100 nm tanecik için ise 8,3 nm/sn olarak hesaplanmıştır. Tanecik çapı $1 \mu\text{m}$ 'ye yakın olduğunda ise, çökelme hızı yaklaşık $1 \mu\text{m/sn}$ olmaktadır. 1-2 μm boyutunda

taneciklerin çökme hızı yaklaşık 0,1 mm/dak. ve yaklaşık 8 µm boyutunda topaklaşmış kümelerin çökme hızı 3.6 mm/dak olarak hesaplanmaktadır. Bu durumda, 1 dakikadan fazla parametrelerin optimize edilmesi için beklenen DLS ölçme tekniğinde, özellikle büyük tanecikler ve topaklaşmış kümeler bu süre zarfında çökeceklerinden, sağlıklı bir ölçüm yapılamaz ve yalnızca, çökmeden kalan küçük tanecikler boyut dağılımı olarak rapor edilirler. Nitekim, bir önceki bölümde, yaklaşık 6 µm boyutunda CaCO₃ taneciklerinin DLS ölçümü ile SEM görüntüleri arasında oluşan boyut farkının nedeni de muhtemelen budur.



Şekil 45. Nano ve mikro tanecikler ile topaklaşmış kümelerin hesaplanan suda çökme hızları

4.6. Karbonizasyon Yöntemiyle CaCO₃ Sentezi

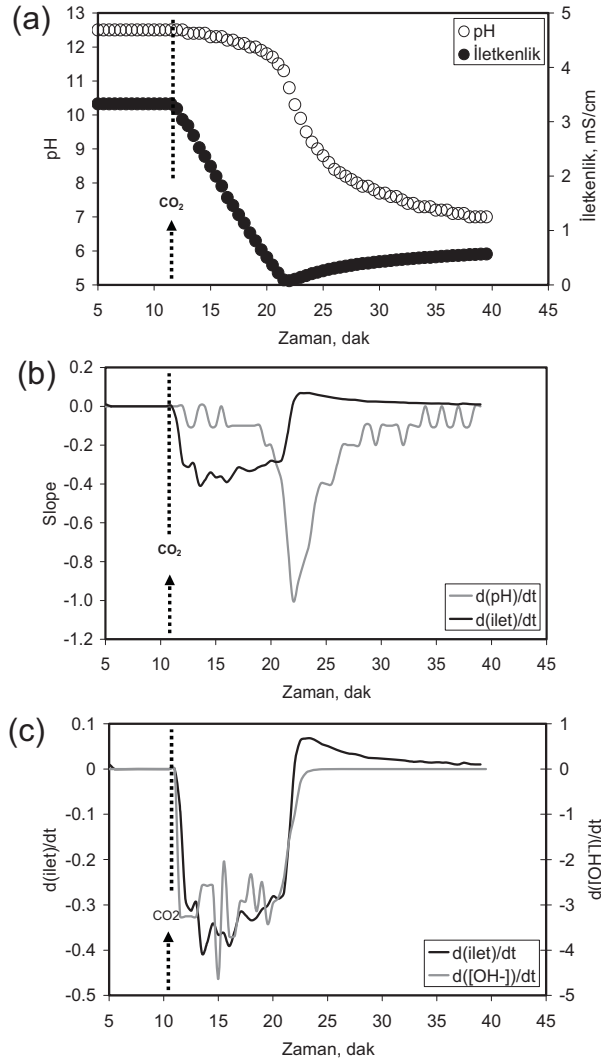
Denklem (18) ve Denklem (21)'de verilen ifadelerde, CO₂'in sıvı faz içerisinde çözünme hızının gaz-sıvı arayüzey alanı ile kontrol edilebileceği anlaşılmaktadır. Bu yaklaşımdan yola çıkarak bir seri karbonizasyon deneyleri tasarlanmış ve CO₂'in ortama verilme hızı ile istenen özelliklerde nano CaCO₃ elde edilip edilemeyeceği test edilmiştir. Bu alanda yapılan çalışmalar, Murat Molva tarafından sunulan bir doktora tezine konu olduğundan burada yalnızca bir kısım sonuçlar özetlenmiştir.

4.6.1. Mini Reaktör İle CaCO₃ Sentezi

Karbonizasyon yönteminde CaCO₃ kristalizasyonu için ortama verilen CO₂ gazı çözünme hızının etkisini araştırmak üzere Şekil 18'da bir örneği verilen deney düzenekleri tasarlanmıştır. Bu düzeneklerde, üç boyunlu cam bir reaktör içerisinde Ca(OH)₂ çözeltisi bulunmaktadır. Kristalizasyon CO₂ gazın verildiği ince bir boru içerisinde oluşturulan ve belli derinlikte çözelti ihtiva eden bir mini reaktör içerisinde meydana gelmektedir. CO₂ gazının çözelti içerisine difüzyonu yalnızca küçük transfer alanı ile değil, aynı zamanda mini reaktör içerisindeki sıvı kalınlığı ile de kontrol edilebilmektedir. Oluşan CaCO₃ kristalleri karıştırmanın etkisiyle Ca(OH)₂ çözeltisi içerisinde toplanmaktadır.

Mini reaktör sisteminde kristalizasyon esnasında üç boyunlu reaktör içerisinde bulunan Ca(OH)₂ çözeltisi içerisinde ölçülen pH ve iletkenlik değerleri Şekil 46a'da verilmektedir. Ölçülen pH ve iletkenlik değerlerinden hesaplanan eğimler ya da hesaplanan pH ve iletkenlik değişim hızları Şekil 46b'de gösterilmektedir. Ayrıca, $[OH^-]=10^{-(14-pH)}$ formülünden elde edilen OH⁻ iyonları konsantrasyonunun değişim hızı, ölçülen iletkenlik değerlerinin değişim hızı ile karşılaştırılması Şekil 46c'de verilmektedir. Mini reaktör sisteminde kristalizasyon esnasında tipik olarak elde edilen pH ve iletkenlik değerlerinden anlaşılacağı üzere, iletkenlik ortama verilen CO₂ ile birlikte hemen hemen doğrusal olarak azalmaktadır. Bu, kristalizasyon hızının aslında daha hızlı olduğu ve kristalizasyonda belirleyici basamağın CO₂'in ortama verilme hızıyla doğru orantılı olduğu izlenimi vermektedir. İletkenlik değerinin 0.0 mS/cm düzeyine yaklaşması, ortamda Ca⁺⁺ iyonlarının tükenmekte olduğu ve kristalizasyonun sonlanma aşamasına geldiğini göstermektedir. Bu esnada pH yaklaşık 11.0'dan büyüktür. Kristalizasyonun ilerlemesi esnasında iletkenlik değerinde tekrar bir artış olurken, pH değeri hızla düşmektedir. Bu esnada, ortamda bulunan Ca⁺⁺, CO₃⁼, ve OH⁻ iyonları tüketildiği için ya yeni oluşan kristallerin yüzeylerine adsorbe olan Ca⁺⁺, CO₃⁼, ve OH⁻ gibi iyonların desorbe olmaları, ya katı fazdan bir miktar çözünme meydana gelmesi, ya da CO₂'in sıvı faz içerisinde çözünmesiyle ortamda hızla biriken diğer iyonlar nedeniyle iletkenlik değeri yeniden artmaktadır. Şekil 46b'de görüleceği üzere, her ne zaman iletkenlik 0.0 mS/cm değerine yaklaştı ya da Ca⁺⁺ iyon konsantrasyonu bitme aşamasına geldi, o zaman pH değeri de düşmeye başlamaktadır. Öte yandan, pH değerlerinden $[OH^-] (=10^{-(14-pH)})$ iyon konsantrasyonu hesaplandığında Şekil 46c'de görüldüğü üzere, iletkenlik ve $[OH^-]$ iyon konsantrasyonundaki değişim hızları aynı zamanda başlayıp aynı zamanda sonlanmaktadır. Buradan anlaşılan o ki, iletkenlik göstergesi olan Ca⁺⁺ iyonları dönüşüm hızı ile, OH⁻ iyonları dönüşüm hızları birbirleriyle orantılıdır. Ayrıca, bu göz

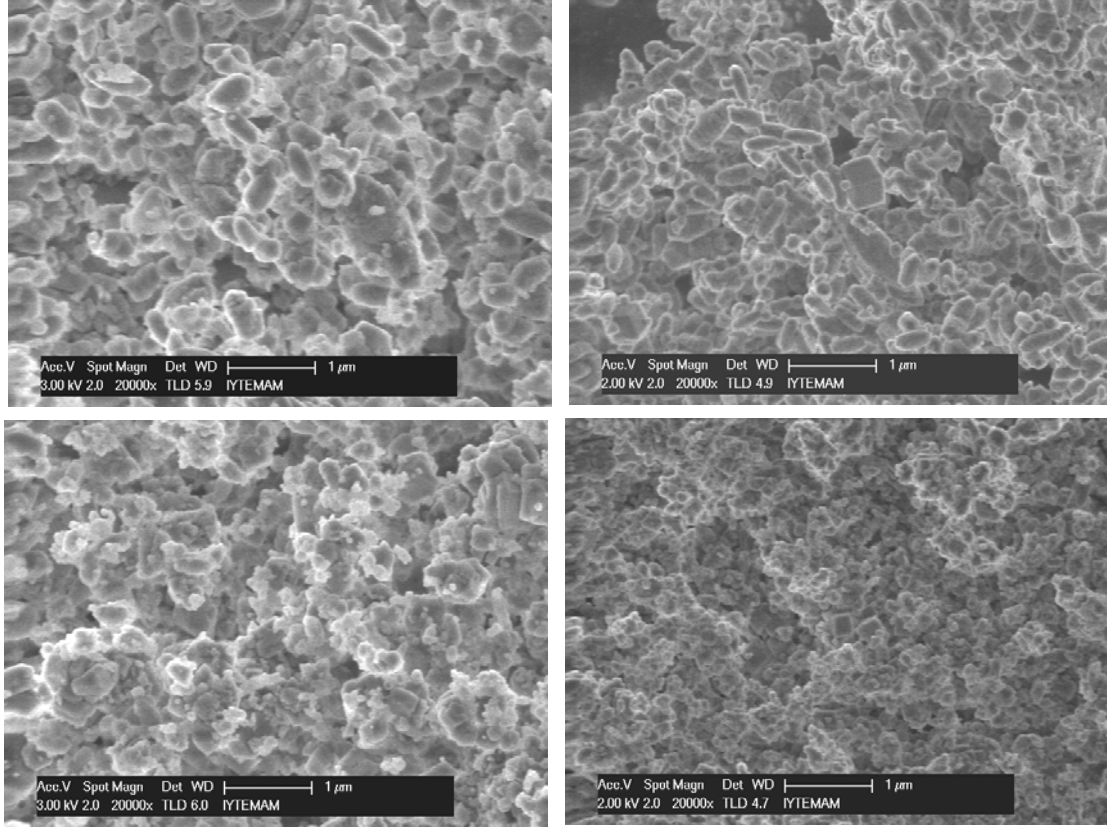
yanılmasından dolayı, kristalizasyonun kontrolü, aslında literatüde olduğu gibi pH'a bakılarak değil, iletkenlik değerine bakılarak yapılması daha uygundur.



Şekil 46. (a) Mini reaktör sisteminde Ca(OH)₂ çözeltisi içerisinde ölçülen pH ve iletkenlik değerleri, (b) pH ve iletkenlik değerleri için hesaplanan eğim ya da değişim hızı, (c) hesaplanan iletkenlik ve [OH⁻] iyanlarındaki değişim hızı

Mini reaktör sisteminde balon yöntemiyle sentezlenen bazı tipik CaCO₃ tanecikleri Şekil 47'de gösterilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, yaklaşık 100 nm ile 900 nm arasında CaCO₃ tanecikleri üretilebilmektedir. Ancak, bu taneciklerin birbirleri ile etkileşim içerisinde oldukları ve bazı durumlarda topaklaştıkları görülmektedir. Bu topaklaşma, taneciklerin santrifüj ile ayrıştırılması ve kurutulması esnasında da olabilir. Çözelti içerisinde topaklaşma genelde üzüm salkımı şeklinde ürünler elde edilmesine neden olmaktadır. Görünen o ki,

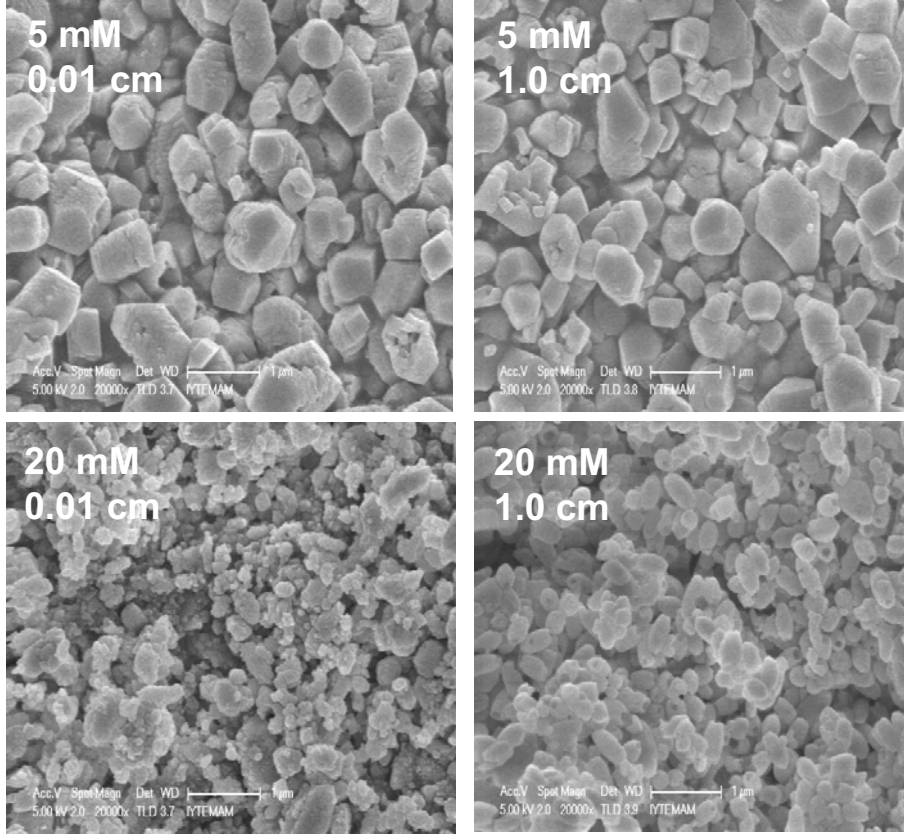
minireaktör içerisinde CO₂'in ortama kontrollü olarak verilmesiyle nano CaCO₃ tanecikleri üretilmektedir.



Şekil 47. Mini reaktör sisteminde balon yöntemiyle sentezlenen bazı CaCO₃ tanecikleri

Bir başka yöntem, mini reaktör içerisinde bulunan sıvı çözeltinin yüzeyinden CO₂'in sürekli olarak akışı esnasında çözeltiliye geçen CO₂ sonucu CaCO₃ tanecikleri sentezlenmesidir. Bu yöntemde sentezlenen bazı CaCO₃ ürünleri Şekil 48'de gösterilmektedir. Şekilde, Ca(OH)₂'in çözünürlüğünün altındaki konsantrasyonda, 5 mM, ve çözünürlük konsantrasyonunda, 20 mM, ve farklı sıvı derinlikleri için elde edilen CaCO₃ tanecikleri görülmektedir. Çözünürlük değerinin altında ve sıvı derinliği az olan durumlarda genelde 900 nm büyüklüğünde CaCO₃ tanecikleri üretilmektedir. Çözünürlük değerinde ise, daha küçük, yaklaşık 200 nm boyutlarında CaCO₃ tanecikleri üretilmektedir. Ancak, bu taneciklerin yüzey morfolojileri pürüzsüz olmayıp, daha çok topaklaşma eğilimindedirler. Sıvı derinliği artırıldığında, düşük konsantrasyonlarda yine büyük tanecikler üretilirken, konsantrasyon arttıkça, tanecikler daha homojen boyut dağılımında, yaklaşık 250 nm boyutlarda, bir kısım tanecik topaklaşmış olarak üretilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda

kristalizasyon genelde yüzeyden büyüme şeklinde olurken, konsantrasyon arttığında daha küçük taneciklerin elde edildiği görülmektedir.

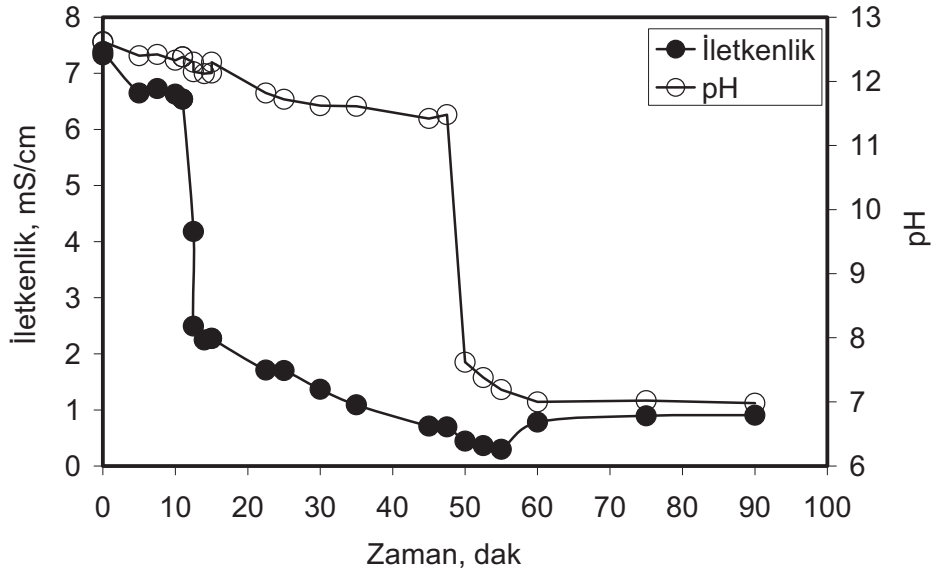


Şekil 48. Mini reaktör sisteminde yüzeyden CO₂ akış yöntemiyle sentezlenen bazı CaCO₃ tanecikleri

4.6.2. Yüzeyden Difüzyon Yöntemi ile CaCO₃ Oluşumunun İzlenmesi

CaCO₃ kristalizasyonunun oluşumu aynı koşullarda farklı zaman aralıklarında yürütülen kesikli deneylerle izlenmeye çalışılmıştır. Bir balon joje içerisinde çözünürlük değerinin üzerinde 30 mM konsantrasyonda Ca(OH)₂ çözeltisi hazırlanmış ve CO₂ çözeltiye balon joje'nin dar ağzında sıvı yüzeyine verilmiştir. Yüzeyde oluşan CaCO₃ taneciklerinin 600 RPM'de karıştırılan Ca(OH)₂ çözeltisine karışarak stabil olarak ortamda birikmesi planlanmıştır. CO₂'in bir balon içine dolma koşulları her deney için aynıdır. Her bir kristalizasyon deneyi farklı zaman aralıklarında sonlandırılmış, çözelti bir behere boşaltılarak pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu deneylerde ölçülen pH ve iletkenlik değerleri Şekil 49'da verilmiştir. Öncelikle, şekilde görüleceği üzere, farklı kristalizasyon düzenekleri olmasına rağmen, pH ve iletkenlik değerlerinin ardışık olarak birbirlerini takip ediyor olmaları

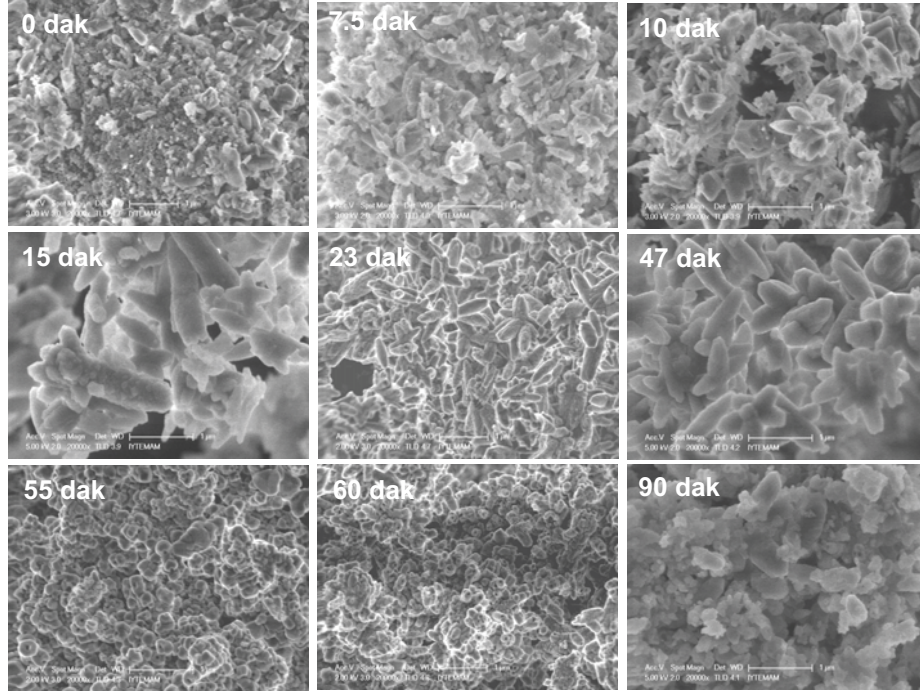
deneyin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir. Şekilde görüleceği üzere, yaklaşık 10 dakika kristalizasyon süresince, pH ve iletkenlik değerleri neredeyse değişmeyecek kadar az miktarda azalmıştır. Bu ilk aşamada, yüzeyden difüzleneren CO₂ sonucu kristalizasyon ile birlikte ortamda bulunan Ca⁺⁺, CO₃⁻, ve OH⁻ iyonlarının azaldığı, bu azlama hızına paralel olarak henüz çözünmeden ortamda bulunan Ca(OH)₂ taneciklerinin çözündükleri, bu esnada pH ve iletkenlik değerlerinin göreceli olarak değişmediği anlaşılmaktadır. Ayrıca, bu kısımdan, Ca(OH)₂'in çözünme hızının ve CaCO₃'ün kristalizasyon hızının CO₂'in çözünme hızından çok daha hızlı oldukları, ve kristalizasyon hızını belirleyen basamağın CO₂'in ortama çözünme hızına bağlı olduğu söylenebilir. Kristalizasyonun ikinci aşaması, ortamda bulunan çözünmemiş Ca(OH)₂ miktarı tükendiğinde, pH değerleri hemen hemen sabit kalırken, iletkenlik değerinde ani bir azalma görülmesidir. Bu ani düşüşün bu oranda bir farkla olması balon jode olan kristalizasyon esnasında oluşan konsantrasyon farklarının çözeltinin bir beher içerisine aktarılmasıyla olabileceği değerlendirilmektedir. Kristalizasyonun üçüncü evresinde, pH değerleri az oranda azalırken iletkenlik değerlerinin sabit bir hızda azaldığı görülmüştür. Dördüncü evrede, iletkenlik sabit hızda azalmasına devam ederken, pH değerinde ani bir azalma görülmüştür. Bu evre denge değerine doğru iletkenlik değerlerinin az oranda arttığı ve pH değerlerinin yine az oranda azaldığı kristalizasyonun son evresidir.



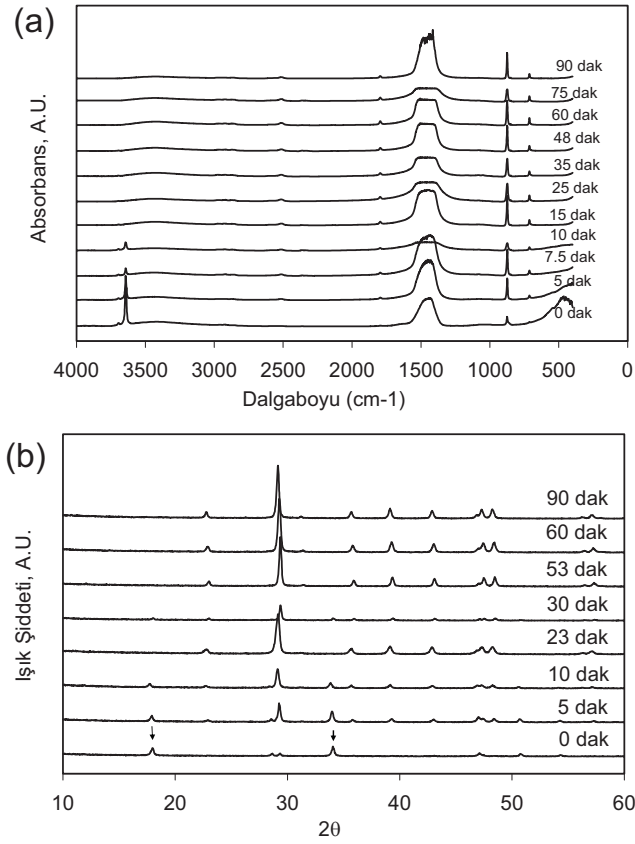
Şekil 49. Bir balon joje'nin dar boynu içinde bulunan Ca(OH)₂ çözeltisi yüzeyine bir balona hapsedilmiş CO₂'in enjeksiyonu ile CaCO₃ oluşumunu izlenmesi esnasında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri.

Toplam dört evrede olan kristalizasyonda elde edilen taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 50'de gösterilmiştir. Bu örneklerin FTIR spektrumları ve XRD grafikleri ayrıca Şekil

51'de verilmektedir. Şekil 50'de 0 dak'deki görüntü çözeltide safsızlıklar yanında henüz çözünmemiş ve amorf yapıda Ca(OH)_2 taneciklerini göstermektedir. Bu tanecikler nano boyutlarında olurken, bir kısmı da mikron boyutlarında topaklardan oluşmaktadır. Bu örnek için, Şekil 51'de gösterildiği üzere, FTIR piklerinin $4000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve XRD piklerinin $10\text{-}20^\circ$ ve $30\text{-}35^\circ$ 'de olması portlandit ve ikalit gibi değişik Ca(OH)_2 formlarını belirtmektedir. Şekilde, 7.5 dak ve 10 dak süreçlerde ilk aşamada elde edilen taneciklerin, kalsit formunda CaCO_3 ve amorf Ca(OH)_2 oldukları anlaşılmaktadır. Bu evrede, nano taneciklerin oluştuğu, bazı taneciklerin önceden var olan amorf Ca(OH)_2 tanecikleri üzerinde geliştiği, hatta bu Ca(OH)_2 tanecikleri üzerinde üzüm salkımı şeklinde nano topaklaşmaların olduğu görülmektedir. Sonunda, iğne yapılı, uçları daha yüksek enerjili ve büyümeye yatkın katı faz oluşmaktadır. İkinci evrede, çözünmemiş Ca(OH)_2 tüketimine bağlı olarak iletkenlik değerlerinde ani bir azalma olmuştur. Bu evrede, FTIR spektrumu ve XRD grafiklerinden Ca(OH)_2 'e ait piklerin tamamen ortadan kalktığı, sadece kristal formunda kalsit oluştuğu anlaşılmaktadır. Şekilde, 15 dak SEM görüntüsünden görüldüğü üzere, bu evrede nano taneciklerin bir araya gelerek çubuk şeklinde CaCO_3 tanecikleri oluşturdukları görülmektedir. Bu çubuk gibi şekiller belki de karıştırmanın bir sonucu olarak Joje'nin boyun kısmında meydana gelen kayma geriliminin etkisiyle de olabilir. Üçüncü evrede, 23 dak ve 47 dak SEM görüntülerinde, ortamda bulunan iyonların katılımıyla birçok nano kristal parçacığın büyük tanecik yüzeylerine bağlanarak neredeyse zincir formunda büyüdükleri görülmektedir. FTIR ve XRD grafiklerinden bu taneciklerin tamamının kalsit oldukları anlaşılmaktadır. Ayrıca, her bir tanecik yüzeyinde farklı bir çekirdekleşme bölgeleri oluştuğu, ve farklı yönlerde çarpaz büyümelerin olduğu da görülmektedir. pH'nın aniden azaldığı ve iletkenliğin minimum değerlerinde olduğu dördüncü evrede, pirinç tanesi şeklinde nano boyutlarda küçük tanecikler kendi içlerinde stabilize olmaları sonucu oluşumlarını tamamlayarak, yaklaşık 60 nm boyutlarda nano kalsit tanecikler oluşmuştur. Nano tanecikler topaklaşmış halde ortamda bulunmaktadır. Şekilde 55 dak ve 60 dak SEM görüntülerinden bu taneciklerin yüzeyinde oluşmaya başlayan boşluklar olduğu görülmektedir. Buradan, düşük pH'larda taneciklerin yüzyinden çözünmeler olduğu söylenebilir. Bu evrenin sonları için, Şekilde 90 dak SEM görüntüsünden görüleceği üzere, düşük pH'da çözünmenin bir sonucu olarak kalsit taneciklerinin yüzeylerinin deforme olduğu gözlenmiştir. FTIR ve XRD spektrumlarından bu taneciklerin kalsit formunda oldukları anlaşılrsa da, bu tanecikler kalsitin kendi alışılmış kübik yapılarından farklı ve $1\text{ }\mu\text{m}$ 'den küçük taneciklerdir.



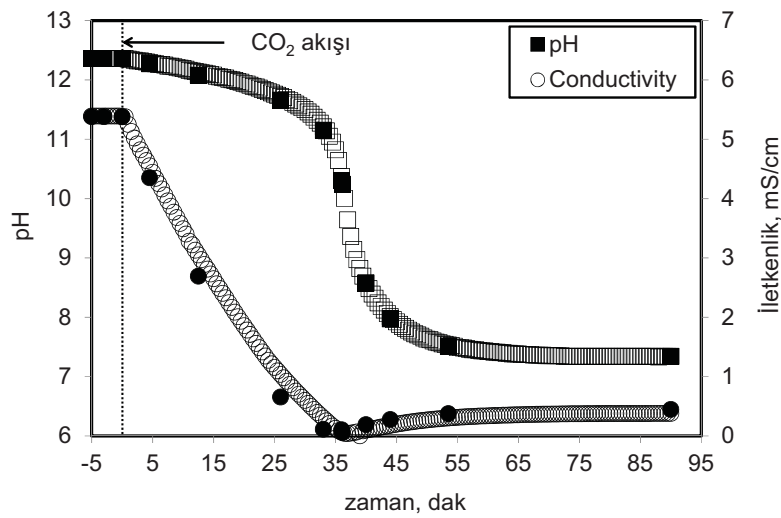
Şekil 50. CO₂'nin dar bir yüzeyden direk teması ile CaCO₃ oluşumunu izlenmesi esnasında elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri.



Şekil 51. CaCO₃ oluşumunu izlenmesi esnasında elde edilen taneciklerin (a) FTIR spektrumları (b) XRD grafikleri.

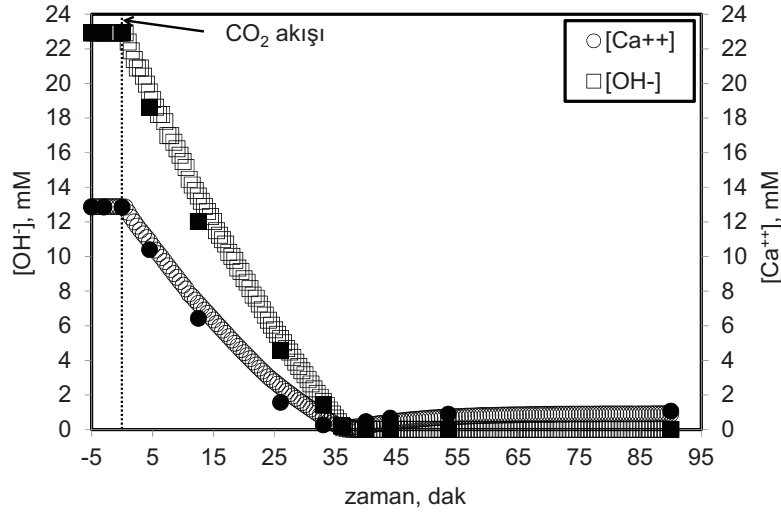
4.7. Nano CaCO₃ Üretimi İçin Yeni Yöntem Geliştirilmesi: Kısa Penetrasyon Yöntemi

Tasarlanan yeni yöntemde, Şekil 21'da görülen deney düzeneği, Ca(OH)₂ ihtiva eden sıvı çözelti ve CO₂ gazı ile test edilmiştir. Stabilizasyon tankındaki çözeltinin pH ve iletkenlik değerleri sürekli olarak kaydedilmiştir. Stabilizasyon tankından pompa vasıtası ile alınan çözelti, belli bir akış hızında tepkime odasına gönderilmiş, tepkime odası çıkışında yaklaşık 50 ml'lik numune bir cam beher içerisine alınarak pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu durumda, silindirik akış kolonundaki sıvıda kısa penetrasyon derinliğinde dönüşmüş olan iyonlar ile, merkeze doğru kısımda olan iyonlar birbirleri ile karışmıştır. Hem stabilizasyon tankında hem de tepkime odası çıkışında ölçülen pH ve iletkenlik değerler Şekil 52'de gösterilmektedir. Şekilden görüleceği üzere stabilizasyon tankındaki pH ve iletkenlik değerleri düşmektedir. Tepkime odası çıkışında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri ise stabilizasyon tankında ölçülen pH ve iletkenlik değerlerinden daha düşüktür. Ancak, tepkime odası çıkışında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri stabilizasyon tankında ölçülen değerlerden biraz düşük olmakla birlikte, akış bandı içerisinde ortamda bulunan Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyonlarının tamamının nötrale edilemediği görülmektedir. Eğer, CO₂ akış sıvısı içerisinde silindirik sıvı çözeltinin merkezine kadar difüzyon olmuş olsaydı, reaksiyon odası çıkışında ölçülen iletkenlik ve pH değerleri, sırasıyla, iletkenlik için 0.0 mS/cm, pH için ise yaklaşık 7.0 değerlerinde olurdu. Bu durum, kısa penetrasyon modelinin tasarlanan deney düzeneğinde çalıştığını göstermektedir.



Şekil 52. Tepkime odası çıkışı ile stabilizasyon tankındaki pH ve iletkenlik değişimleri

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ile iletkenlik değerleri arasında, çözünürlük konsantrasyonuna kadar, doğrusal bir ilişki bulunmaktadır (Burns ve Jachuck, 2005). Bu doğrusal ilişki laboratuvarımızda da ölçülmüş ve Şekil 34'de gösterilmektedir. Şekilde gösterilen kalibrasyon grafiğinden, ortamda bulunması beklenen Ca^{++} iyonları hesaplanabilir. Ayrıca, $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ tanımından $[\text{OH}^-]$ iyon konsantrasyonu da hesaplanabilir. Stabilizasyon tankında ve tepkime odası çıkışından alınan numunelerde ölçülen pH ve iletkenlik değerlerinden hesaplanan $[\text{Ca}^{++}]$ ve $[\text{OH}^-]$ iyonları konsantrasyonları Şekil 53'de gösterilmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere, CO_2 'in tepkime odasında mevcut $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ya da Ca^{++} ve OH^- iyonlarını tamamen CaCO_3 'a dönüştürmediği ve planlandığı gibi CO_2 'in tepkime odasında çok kısa derinliğe kadar difüzlenebildiği anlaşılmaktadır. Bu durumda, bir akış ortamında ancak belli bir oranda dönüşüm olmakta, tam dönüşüm olmamaktadır.



Şekil 53. Tepkime odası çıkışı ile stabilizasyon tankındaki OH^- ve Ca^{++} iyon konsantrasyon değişimleri.

Stabilizasyon Tankı etrafında ve Reaksiyon Odası etrafında Şekil 54'de görüleceği üzere ayrı ayrı kütle denklığı yapılabilir. Stabilizasyon Tankı etrafında kütle denklığı yapıldığında Denklem (34) elde edilir:

$$Q C_{Ao} - Q C_{Ai} = \frac{\partial(V_T C_{Ai})}{\partial t} \quad (34)$$

Burada, Q sıvı faz akış hızı, C_{Ao} ve C_{Ai} stabilizasyon tankına giriş ve çıkış konsantrasyonlarıdır. Stabilizasyon tankında CO_2 olmadığı için, reaksiyonun hızının sıfır olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon odası etrafında kütle denklığı yapıldığında Denklem (35) elde edilir:

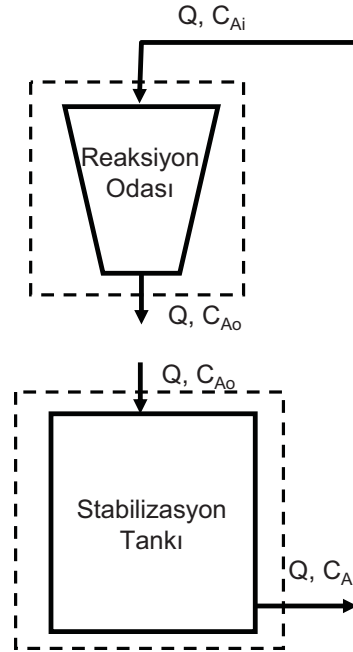
$$Q C_{Ai} - Q C_{Ao} - R = 0 \quad (35)$$

Burada, Q sıvı faz akış hızı, C_{Ai} ve C_{Ao} Reaksiyon Odası giriş ve çıkış konsantrasyonları, ve R, mol/dak olarak, Ca^{++} ve OH^- iyonlarının Reaksiyon Odasındaki dönüşüm hızlarıdır.

Denklem (34) ve Denklem (35) birlikte değerlendirildiğinde, Ca^{++} ve OH^- iyonlarının Reaksiyon Odasındaki dönüşüm hızları Denklem (36) ile verilebilir.

$$R = -V_T \frac{\partial(C_{Ai})}{\partial t} \quad (36)$$

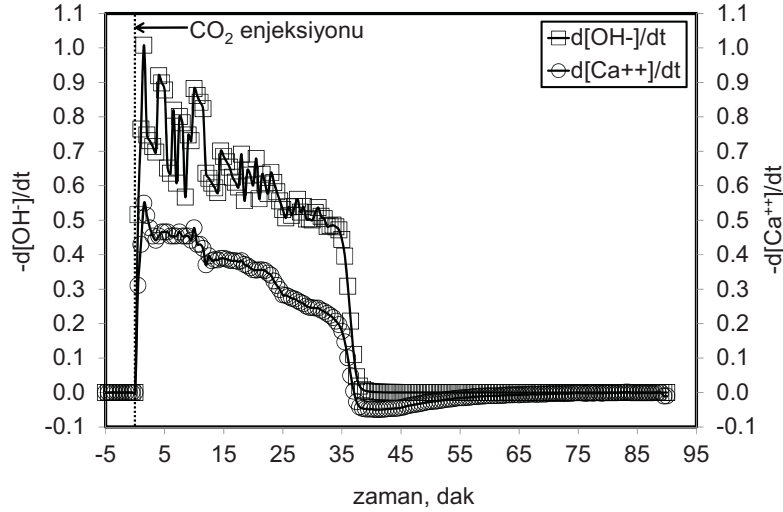
Denklem (36)'dan anlaşılacağı üzere, Ca^{++} ve OH^- iyonlarının dönüşüm hızları tank hacmi ile doğrudan orantılıdır. Öte yandan, Reaksiyon Odasında CO_2 'in ortama difüzyon hızı, en yavaş basamak olarak değerlendirilmektedir. Eğer bu doğru ise, Ca^{++} ve OH^- iyonlarının dönüşüm hızları CO_2 'in ortama difüzyon hızından büyük olamayacaktır. Dolayısı ile, Ca^{++} ve OH^- iyonlarının dönüşüm hızları aynı zamanda, Denklem (33)'de verildiği üzere, CO_2 'in ortama verilmiş hızları ile orantılı olacaktır, ya da bu dönüşüm hızlarından, CO_2 'in ortama verilmiş hızı tahmin edilebilecektir.



Şekil 54. Stabilizasyon Tankı ve Reaksiyon Odası etrafında kütle denklileri

Şekil 55'de, Şekil 53'de hesaplanan Ca^{++} ve OH^- iyonları konsantrasyonlarından elde edilen dönüşüm hızları görülmektedir. Şekilde görüleceği üzere, Ca^{++} iyonu dönüşüm hızı ve OH^- iyonu dönüşüm hızı, ortama CO_2 beslenmesiyle birlikte ani olarak artmaktadır, ve zamanla, Ca^{++} ve OH^- iyonlarındaki azalışa paralel olarak dönüşüm hızları azalmaktadırlar. Özellikle, OH^- iyonu dönüşüm hızının Ca^{++} iyonu dönüşüm hızından yaklaşık 2 kat fazla

olması beklenirken, bu oran hemen hemen 2 katın altında olduğu görülmektedir. Öte yandan, OH⁻ iyonlarının dönüşüm hızlarının belli bir osilasyon içinde olduğu da görülmektedir. OH⁻ iyonları dönüşüm hızından, ki OH⁻ iyonları azaldıkça Denklem (33)'de verildiği üzere CO₂ çözünme hızı azalmaktadır, Reaksiyon odasında meydana gelen dönüşümün, aslında CO₂'in ortama verilmiş hızıyla, ve bu iyonların oluşan taneciklerin yüzeylerine bağlanma ve desorbe olmaları ile, alakalı olabileceği düşünülebilir.



Şekil 55. Stabilizasyon tankındaki OH⁻ ve Ca⁺⁺ iyon konsantrasyon değişim hızları

Böylece, Kısa Penetrasyon Yönteminin deneysel analizinden, homojen boyut dağılımında nano CaCO₃ üretebilmek için, CO₂'in kontrollü bir şekilde ortama verilebilmesi bakımından yöntem geliştirilmiş olmaktadır.

4.8. Kısa Penetrasyon yöntemiyle Küçük Ölçekte Nano CaCO₃ Üretimi

Küçük ölçekte CaCO₃ üretimi Şekil 21'da tasarlanan deney düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Bu düzende, Kısa Penetrasyon Yöntemi ile homojen boyut dağılımında, nano CaCO₃ taneciklerinin sentezinin mekanizması ve bazı parametreler çalışılmıştır. Şekilde görüldüğü üzere Stabilizasyon Tankı ve Tepkime (Reaksiyon) Odasının ayrı ayrı bölmeler olarak kullanılma amacı, reaksiyon ve kristalizasyon basamağını birbirinden ayırıp, reaksiyon sırasında elde edilen kristal taneciklerini kararlı hale getirmektir. Çözeltinin sıcaklığını sabit tutmak için ceket içerisinde 23 °C'de su geçirilmiştir. Her deney öncesinde pH ve iletkenlik problemleri kalibre edilmiş ve sisteme bağlanmıştır. N₂ ve CO₂ tankları sisteme adapte edilmiş, gaz ve sıvı akış hızları kalibre edilmiştir. Bu deney düzeneğinde N₂ gazının kullanılmasının amacı pozitif basınç yaratıp reaksiyon odasından çıkan CO₂'in stabilizasyon

tankına girmesine engel olmaktadır. Bunun için 1.0 lt/dak akış hızında N₂ gazı stabilizasyon tankına beslenmiştir. Bu işlem sayesinde, Ca(OH)₂ çözeltisi ve CO₂ gazının yalnızca reaksiyon odasında birbirleriyle teması sağlanmıştır. Ca(OH)₂ çözeltisi bir pompa yardımıyla stabilizasyon tankından alınıp reaksiyon odasına ulaştırılmıştır. Burada serbest halde silindirik şekilde akan sıvı çözelti CO₂ ile temasta bulunduktan sonra, tekrar stabilizasyon tankına geri dödürülmüştür. Parametrik çalışmalar için, çapı 5 mm ve uzunluğu 3 cm olan manyatik karıştırma ile farklı RPM'lerde karıştırma hızları denenmiştir. Farklı akış hızlarında CO₂ ve Ca(OH)₂ çözeltisi kullanılmıştır. CO₂ gazının sıvı çözelti içerisine transfer hızını kontrol edebilmek için farklı boru çapları, ve 30 cm uzunlukta bir reaksiyon odasında farklı uzunlukta temas alanları çalışılmıştır.

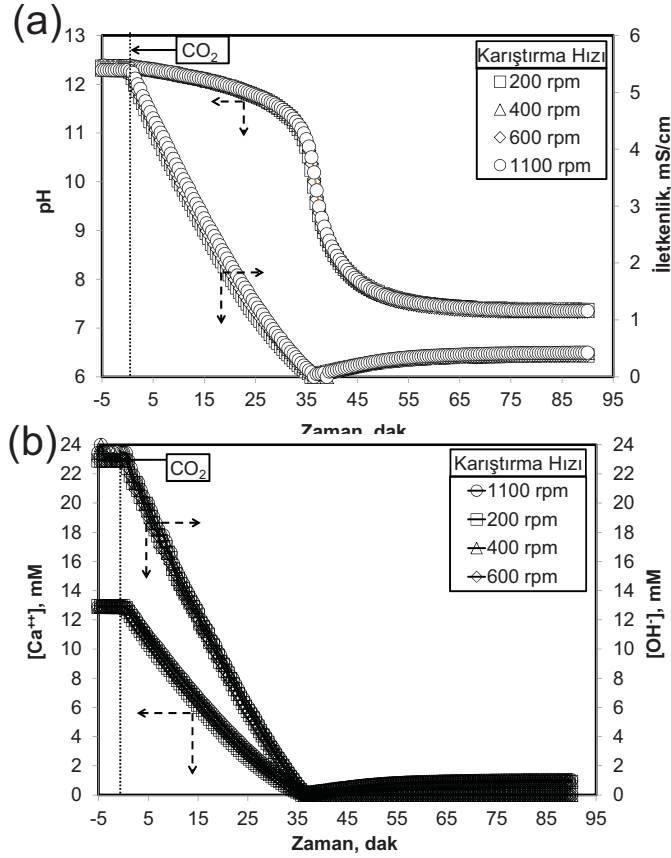
Reaksiyon sonlandırılana kadar pH ve iletkenlik değerleri bir bilgisayar ile kayıt altına alınmıştır. Tepkime süresince belirli iletkenlik değerlerinde stabilizasyon tankı içinden 50 mL'lik numuneler alınmış, 9000 RPM'de 20 dakika boyunca santrifüj işlemi ile ayrıştırılmış, daha sonra örneklere aseton damlatılarak vakumlu etüvde 85 °C'de vakum altında 24 saat kurutulmuş, ve Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri, BET yüzey alanı, Difraksiyon Taramalı Kalorimetri (DSC), Termal Ağırlık Analizi (TGA), ve X-Işını Saçılması (XRD) gibi analiz yöntemleriyle karakterizasyonları yapılmıştır. Yine kristalizasyon süresince stabilizasyon tankından 2'şer ml'lik numuneler alınmış, Malvern Zeta Sizer Nano Series cihazı kullanılarak Dinamik Işık Saçılması Yöntemi (DLS) ile Zeta potansiyel ve tanecik boyut dağılımları tespit edilmiştir.

Tepkime boyunca Ca(OH)₂ dönüşümünü analiz etmek üzere reaksiyon boyunca belli zaman aralıklarında alınan numuneler vakumlu filtrasyon sistemi ile 0.2 µm gözenekli filtreler kullanılarak ayrıştırılmış, ağırlıkları tayin edilerek, belirtilen iletkenlik değerlerinde, ml başına üretilen katı miktarı CaCO₃ olarak hesaplanmıştır.

4.8.1. Karıştırma Hızı Etkisi

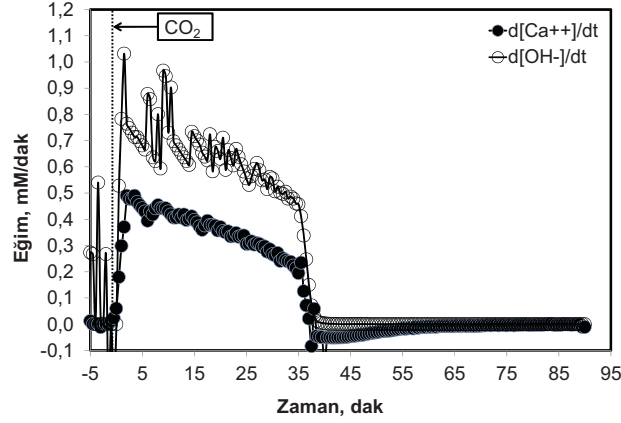
Tasarlanan deney düzeneğinde ilk olarak stabilizasyon tankı karıştırma hızının kristalizasyon hızına ve tanecik boyutuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, aynı koşullarda fakat farklı karıştırma hızlarında kristalizasyon deneyleri yapılmıştır. Herbir karıştırma hızı için pH ve iletkenlik değerleri ile hesaplanan Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyon konsantrasyonları Şekil 56'da gösterilememektedir. Şekilde görüldüğü üzere, 4 farklı karıştırma hızında pH ve iletkenlik değerleri hemen hemen üst üste çakışmaktadır. Hesaplanan Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyon konsantrasyonları da aynı özelliği göstermektedir. Buradan anlaşılan o ki, stabilizasyon tankı karıştırma hızı kristalizasyon kinetiğine herhangi bir etkisi olmamaktadır. Ayrıca, bu sonuçlar,

yapılan deneysel çalışmanın tekrarlanabilir olduğuna, ve geliştirilen yöntemin güvenilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 56. Stabilizasyon tankı karıştırma hızının etkisi (a) pH ve iletkenlik değerleri, (b) Hesaplanan $[Ca^{2+}]$ ve $[OH^-]$ iyon konsantrasyonları

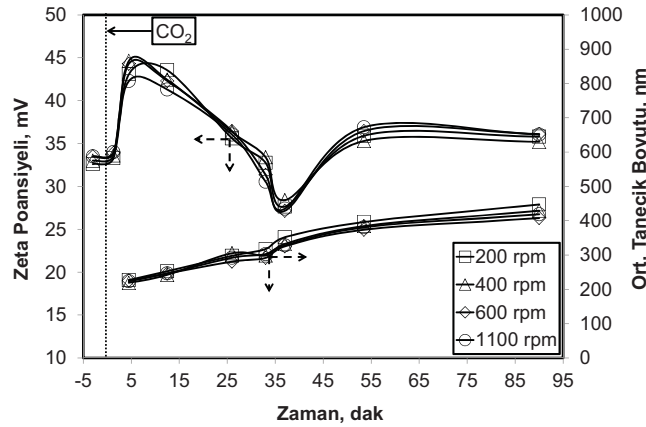
Hesaplanan $[Ca^{2+}]$ ve $[OH^-]$ iyon konsantrasyonları için elde edilen eğim değerlerinden kristalizasyon süresince dönüşüm hızları hesaplanabilir. Şekil 57’de örnek olarak stabilizasyon tankında 1100 RPM karıştırma hızında $[Ca^{2+}]$ ve $[OH^-]$ iyonları dönüşüm hızları verilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, reaksiyon odasına CO_2 beslemesi başlar başlamaz Ca^{2+} ve OH^- iyon dönüşümleri hızla artmış ve bu değerlerden dönüşüm hızı kristalizasyon süresince azalarak devam etmiştir. Kristalizasyon sonlanma basamağında, iyonların ortamda bitmesi üzerine dönüşüm hızları hızlı bir şekilde azalmıştır. Burada, Ca^{2+} iyonu dönüşüm hızı ve OH^- iyonu dönüşüm hızlarında meydana gelen zig zaglar, kristalizasyonun aslında dinamik bir seyir izlediği izlenimi vermektedir.



Şekil 57. Stabilizasyon tankı karıştırma hızının 1100 RPM $[Ca^{++}]$ ve $[OH^-]$ iyonları dönüşüm hızları

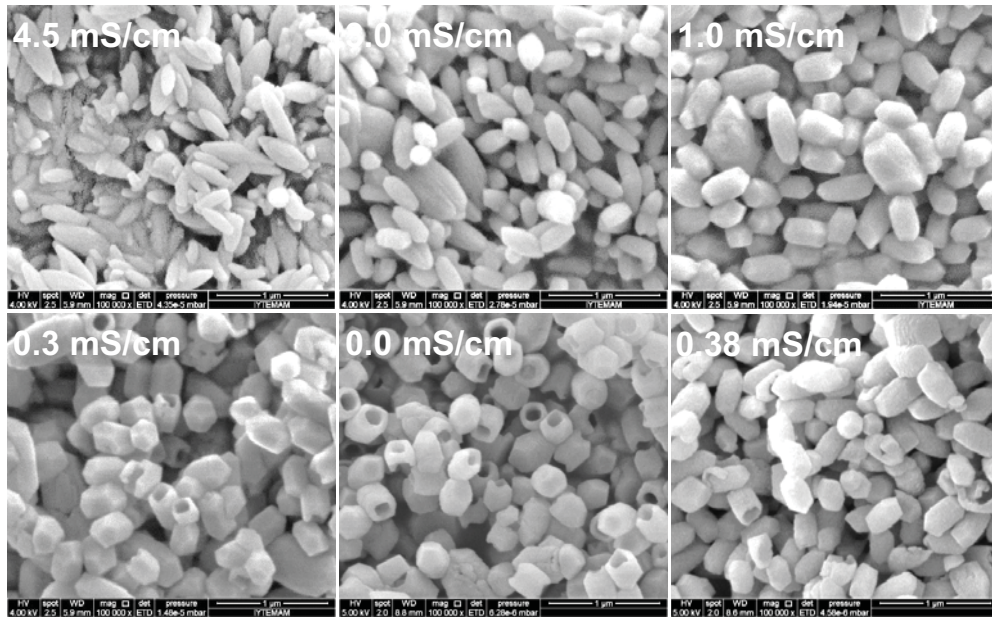
Kristalizasyon süresince alınan numunelerden zeta potansiyel ve ortalama tanecik boyutu değerleri Şekil 58'de görüleceği üzere analiz edilmiştir. Şekilden, zeta potansiyel ve ortalama tanecik boyutunun farklı karıştırma hızlarında neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Tüm karıştırma hızları için zeta potansiyel değeri 15 mM çözelti için 33 mV civarında iken, CO_2 'in tepkime odasına beslenmesi ile birlikte zeta potansiyel değerleri ani bir artışla 43 mV değerine çıkmıştır. Bu taneciklerin topaklaşma ihtimalinin az olduğunu göstermektedir. Kristalizasyon süresince tüm karıştırma hızlarında zeta potansiyel değerleri benzer şekilde azalmış ve iletkenlik değeri 0.0 mS/cm değerine yaklaştığında yaklaşık 26 mV değerine kadar düşmüştür. Bu eşikten sonra, zeta potansiyel değerleri tüm karıştırma hızları için 35 mV değerine kadar artmıştır.

Şekilden ortalama tanecik boyutunun kristalizasyonla birlikte doğrusal bir şekilde artmakta olduğu görülmektedir. İletkenlik değeri 0.0 mS/cm değerine yaklaştığında ortalama tanecik boyutunda ani bir artış olmaktadır. Kristalizasyonun bu aşamasında hafif bir topaklaşma olduğu söylenebilir.



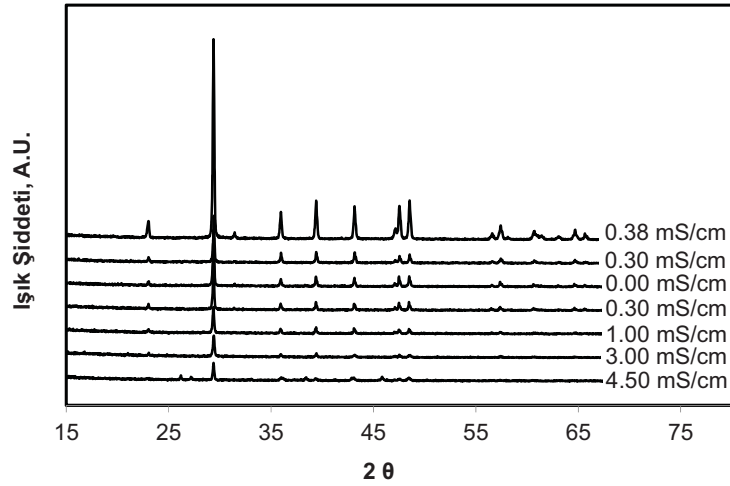
Şekil 58. Zeta potansiyel ve ortalama tanecik boyutunun farklı karıştırma hızlarında zamanla değişimi.

Satabilizasyon tankı 1100 RPM karıştırma hızında elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 59'da gösterilmektedir. Şekilden görüleceği üzere, önce pirinç tanesi şeklinde CaCO_3 tanecikleri oluşmakta, bu tanecikler kristalizasyon süresince olgunlaşarak neredeyse kübik forma dönüşmekte, kristalizasyonun ilerleyen aşamalarında, taneciklerin içleri oyularak içi boş nano tanecikler oluşmakta, ve en sonunda bu boşluklar yeniden dolarak içi dolu nano CaCO_3 tanecikleri elde edilmektedir. Kristalizasyon boyunca tanecikler arası topaklaşma SEM görüntülerinde görülmemektedir. Geliştirilen yöntem ile farklı morfolojilerde nano CaCO_3 üretilebileceği anlaşılmaktadır.



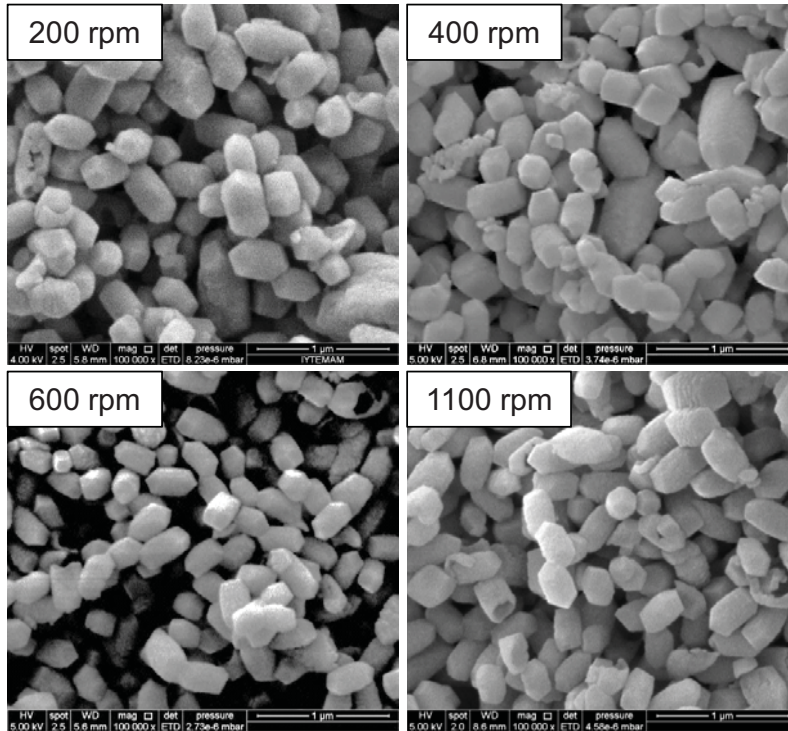
Şekil 59. Satabilizasyon tankı karıştırma hızı 1100 RPM'de elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü

Satabilizasyon tankı karıştırma hızı 1100 RPM'de elde edilen CaCO_3 taneciklerinin farklı kristalizasyon süresinde alınan numunelerin XRD grafikler Şekil 60'da verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, Ca(OH)_2 çözeltisinin bulunduğu ve dönüşümün henüz ilk aşamasında kalsit pikleri yanında aragonit pikleri de görülmektedir. SEM görüntülerinde bu ilk aşamada oluşan taneciklerin sivri uçlarının aragonit fazı olduğu değerlendirilmektedir. Kristalizasyonun sonraki aşamalarında bu sivri ucun yok olmasıyla birlikte taneciklerin tamamen kalsit oldukları XRD grafiklerinden görülmektedir.



Şekil 60. Satabilizasyon tankı karıştırma hızı 1100 RPM'de elde edilen CaCO_3 taneciklerinin farklı kristalizasyon süresinde alınan numunelerin XRD grafikleri

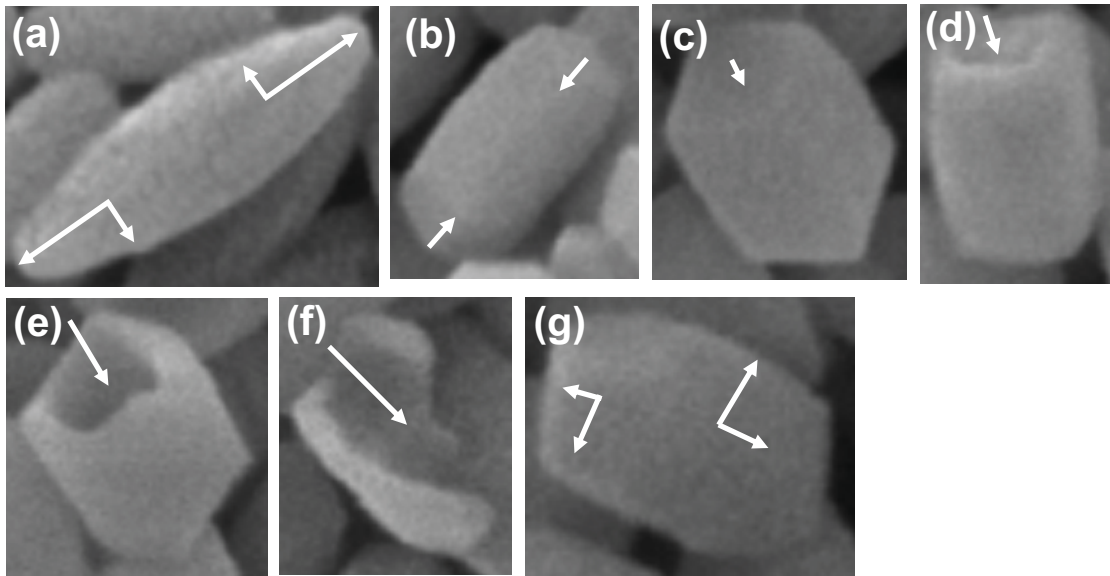
Diğer karıştırma hızlarında da elde edilen tanecikler benzer bir gelişim göstermişlerdir. Şekil 61'de değişik karıştırma hızları kullanılarak tepkime sonunda elde edilmiş nano CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere tüm karıştırma hızlarında homojen tanecik boyut dağılımında, skelenorombohedral kristal yapısında, nano CaCO_3 tanecikleri üretilebilmiştir. XRD grafiklerinden, üretilen taneciklerin kalsit olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 61. Satabilizasyon tankı farklı karıştırma hızlarında üretilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü

4.8.2. Kısa Penetrasyon Yönteminde Kristalizasyon Mekanizması

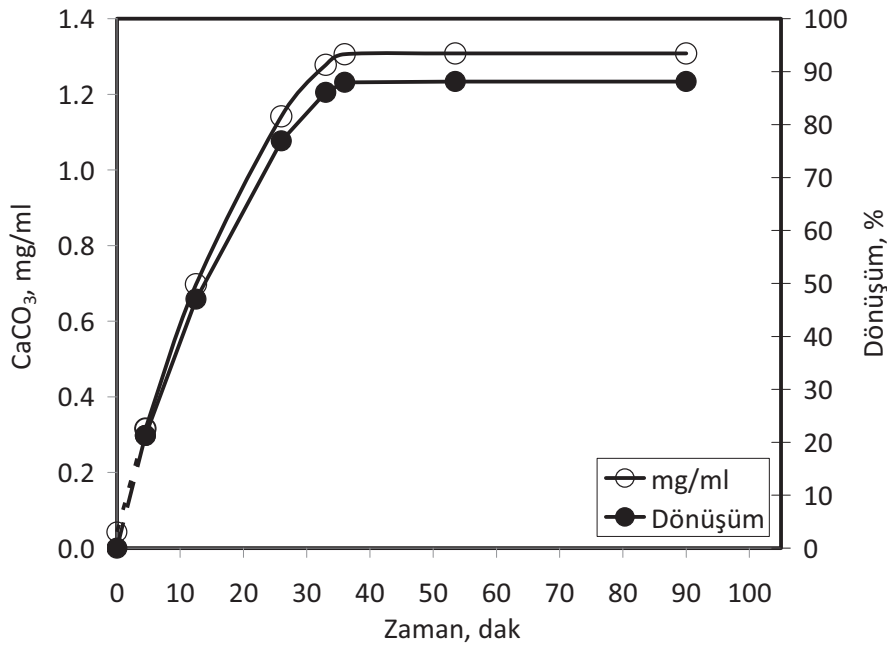
Geliştirilen yöntem ile yapılan çalışmalarda genel olarak Şekil 62'de gösterilen kristalizasyon mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmada, ilk olarak, Şekil 62a'da görüleceği üzere, prinç tanesi şeklinde nano CaCO_3 tanecikleri oluşmaktadır. Bu taneciklerin başlangıcının ortamda bulunan Ca^{++} ve OH^- iyonlarının bir araya gelerek oluşturdukları kümelerle sonradan oluşan $\text{CO}_3^{=}$ iyonlarının bağlanmasıyla bir çekirdekleşmenin başladığı, daha sonra CaCO_3 topakçıkları meydana geldiği, ve burdan da uçları sivri nano taneciklerin oluştuğu düşünülmektedir. XRD grafiklerinden sivri uçlu kısımların CaCO_3 'ün aragonit formu olduğu anlaşılmaktadır. Yüksek enerjili sivri uçlu kısımlar, kristalizasyon süreci içinde yeniden çözüldüğü görülmektedir. Hatta, Şekil 62b ve Şekil 62c'de sivri uçlu kısımlarda görüldüğü üzere, çözünme o kadar ileri gitmektedir ki, Şekil 62d ve Şekil 62e'de görüleceği üzere, içi boş CaCO_3 tanecikleri elde edilmektedir. Bu taneciklerin XRD grafiklerinden kalsit oldukları anlaşılmaktadır. Çözünme ya da yüzeyden erozyon fazla olması durumunda, Şekil 62f'de görüleceği üzere, tanecikler parçalanmakta ya da tamamen tükenerek ortamdaki yok olmaktadır. Ortamda yeterince iyon kalmadığında pH düşmeye başlamakta ve bu esnada, Şekil 62g'da görüleceği üzere, içi boşalmış tanecikler, hem enine hem de boyuna doğru yeniden kristallenme ile büyümekte, boşluklar kapanarak skelenorombohedral yapıda nano kalsit tanecikleri üretilmektedir.



Şekil 62. Geliştirilen yöntem ile üretilen nano CaCO_3 tanecikleri için kristalizasyon mekanizmasını

4.8.3. Kısa Penetrasyon Yönteminde Dönüşüm

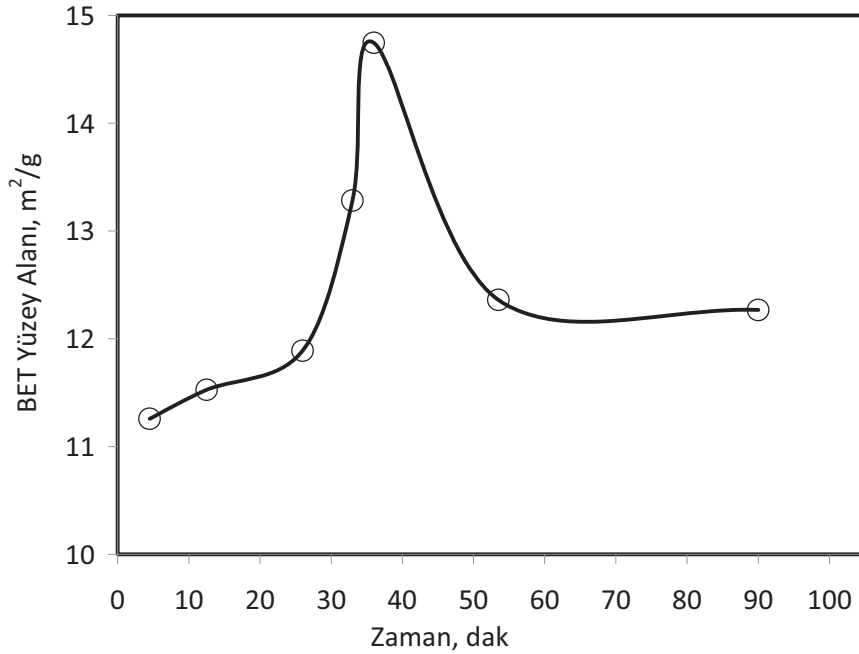
Kristalizasyon esnasında alınan numunelerden filtrasyon yöntemiyle elde edilen katı madde miktarı dönüşüm değerleri Şekil 63'de verilmiştir. Burada, ortamda bulunan katı miktarının tamamının CaCO_3 olduğu kabul edilmiştir. Şekilde gösterilen ilk değerler, Ca(OH)_2 'in safsızlığı nedeniyle ortamda bulunan %3'lük CaCO_3 miktarı teorik olarak hesaplanmış ve şekilde gösterilmiştir. Tepkime odasına CO_2 beslenmesi ile birlikte iletkenlik değeri 4.5 mS/cm'de %21.2 dönüşüm olmuştur. İletkenlik değeri 3.0 mS/cm'e gelindiğinde kalsiyum hidroksitin %47'si CaCO_3 'a dönüşmüştür. İletkenlik değeri 1.0 mS/cm iken %77 dönüşüme ulaşılmıştır. Daha sonra iletkenlik değeri 0.3 mS/cm'de alınan numuneden dönüşümün %86 civarında olduğu belirlenmiştir. İletkenlik değerinin yaklaşık 0.00 mS/cm'e düştüğü anda %88'lik bir dönüşüm olmuştur. İletkenlik değeri 0.00 mS/cm'den sonra dönüşüm tepkime sonuna kadar %88 civarında sabitlenmektedir. Şekil 59'da gösterilen SEM görüntülerinde iletkenlik değeri 0.00 mS/cm anında içi boş yapılar bulunmakta iken, tepkime sonuna doğru içi boş yapıların kapandığı görülmektedir. Özellikle dönüşümün 0.00 mS/cm'den sonra bariz bir biçimde değişmemesi bu iletkenlik değerine ulaşılması ile birlikte çözünme-yeniden kristallenme mekanizmasının baskın olduğunu ve tepkimenin tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 63. Kristalizasyon sürecinde elde edilen dönüşüm.

4.8.4. Üretilen Nano CaCO₃ Taneciklerinin Yüzey Alanı

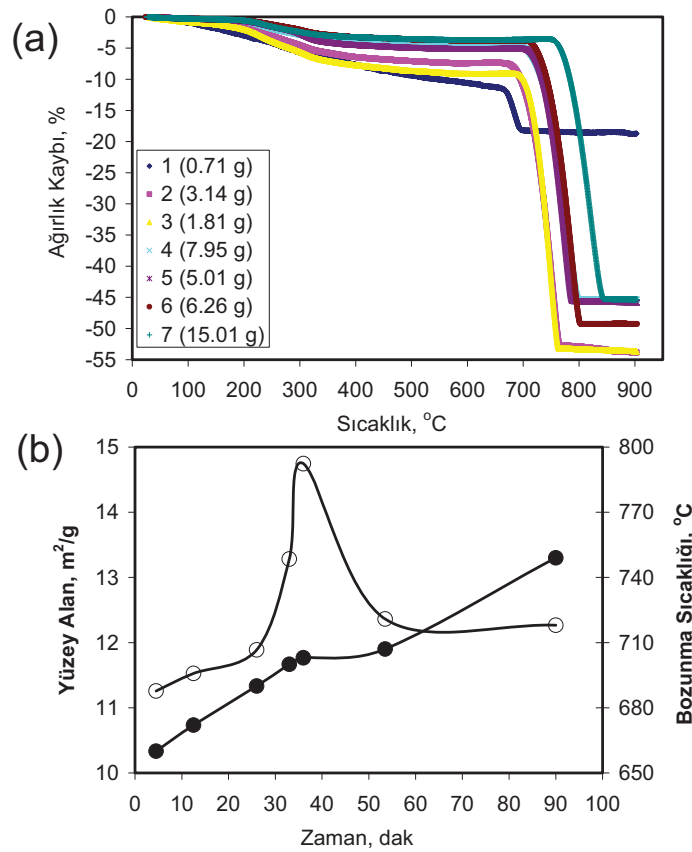
Kristalizasyon süresince oluşan Nano CaCO₃ taneciklerin ölçülen BET yüzey alanı Şekil 64'de görülmektedir. Kristalizasyon süresince üretilen Nano CaCO₃ tanecikleri SEM görüntüleri ise Şekil 59'da verilmektedir. Yüzey alanı ilk aşamada, yani iletkenlik değeri 4.5 mS/cm iken, yaklaşık 11.26 m²/g olarak ölçülmüştür. İletkenlik değeri azaldıkça, başka bir ifadeyle, dönüşüm arttıkça, iletkenlik değeri 1.0 mS/cm'e kadar azalmasıyla, yüzey alanı artmaktadır. İçi boş taneciklerin oluşmaya başlamasından dolayı, iletkenlik değeri 0.00 mS/cm'e düşene kadar yüzey alanı hızla artmış ve 14.75 m²/g'a ulaşmıştır. Özellikle SEM görüntülerinden de görüleceği üzere, iletkenlik değerleri 0.3 ve 0.00 mS/cm'de içi boş yapıların oluşması ile birlikte BET yüzey alanı hızla artmakta ve iletkenlik değeri 0.0 mS/cm'de en yüksek değerine ulaşmaktadır. Ortamda bulunan iyonların tükenmeye başlamasıyla pH düşmeye başlamakta ve çözünme-yeniden kristallenme mekanizmasının devreye girmesi ile içi boş yapıların yüzeylerinin kapandığı ve BET yüzey alanının düştüğü, tepkime sonunda 12.27 m²/g'a ulaştığı görülmektedir. Özellikle içi boş yapıların yüzey alanlarının tepkime boyunca elde edilen en yüksek BET yüzey alanına sahip olması, sanayide farklı alanlarda kullanma potansiyellerinin olabileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 64. Kristalizasyon süresince oluşan Nano CaCO₃ taneciklerin ölçülen BET yüzey alanı

4.8.5. Nano CaCO₃ Taneciklerinin TGA Analizi

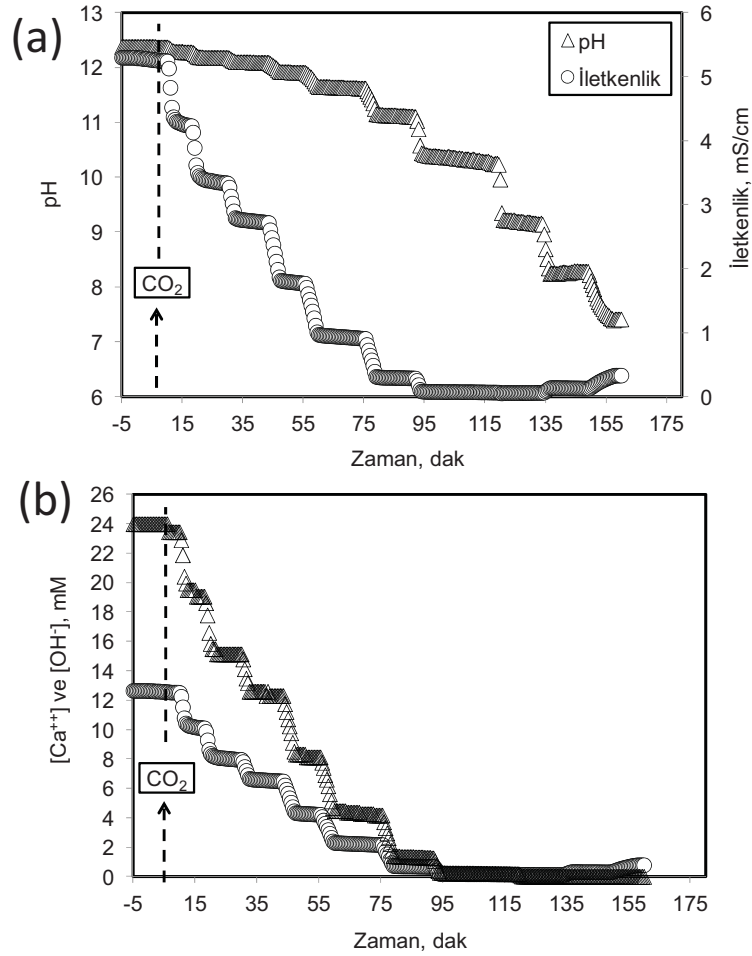
Geliştirilen yöntemle üretilen Nano CaCO₃ taneciklerin sıcaklıkla ağırlığındaki değişimin (TGA) analizi Şekil 65a'da verilmektedir. Sıcaklıkla ilk ağırlık kaybı yaklaşık 100 °C'da başlamakta ve 360 °C'ye kadar devam etmektedir. CaCO₃ taneciklerinin yapısal olarak bozunması ise yaklaşık 650 °C'da olmaktadır. Bozunma sıcaklıkları taneciklerin farklı oluşum düzeyleri için farklı olmaktadır. Örneğin, taneciklerin oluşum süreci ile birlikte yüzey alanı ve bozunma sıcaklıkları Şekil 65b'de verilmektedir. Şekil 59'da verilen SEM resimlerinden görüleceği üzere, prinç tanesi yapısından içi boş taneciklere dönüşüncüye kadar taneciklerin bozunma sıcaklığı yaklaşık 655 °C'dan 705 °C'a kadar artmaktadır. İçi boş tanecikler için bozunma sıcaklığı yaklaşık 705 °C'de sabit kalmaktadır. Kristalizasyonun son aşamasında, içi boş taneciklerin yüzeyleri çözünme-tekerrar kristallenme ile yeniden kapandığında, bozunma sıcaklığı yeniden artışla yaklaşık 750 °C'a yükselmektedir.



Şekil 65. Nano CaCO₃ taneciklerin sıcaklıkla ağırlığındaki değişimin (TGA) analizi

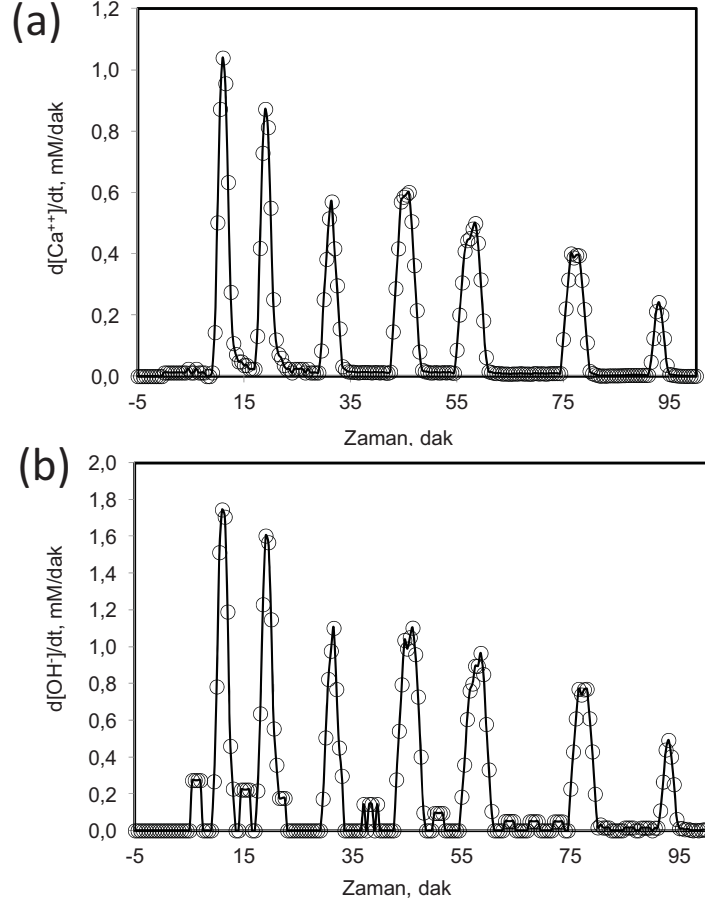
4.8.6. Nano CaCO₃ Oluşumunun İncelenmesi: Kesikli Yöntem

Kısa penetrasyon yönteminde tepkime süresince değişik iletkenlik değerlerinde, değişik morfolojilerde, farklı yüzey alanlarında, ve farklı özelliklerde CaCO₃ tanecikleri oluştuğu anlaşılmaktadır. İstenilen özelliklerde CaCO₃ elde etmek için kristalizasyonu istenilen iletkenlik değerinde durdurup farklı özelliklerde CaCO₃ üretilip üretilmeyeceği düşünülmüş ve bu yönde deneyler tasarlanmıştır. Tepkime süresince CO₂ beslenip bir süre sonra kesilmesi, pH değeri sabitlendiğinde CO₂'in tekrar beslenmesi ve bu işlemin devam ettirilmesi ile elde edilen pH ve iletkenlik değerleri ile birlikte, Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyon konsantrasyonları Şekil 66'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, CO₂'in kesilmesi ile birlikte stabilizasyon tankında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri değişmeden kalabilmektedir. Bu değerlerde görülen az bir azalma ise tepkime odasında biriken CO₂'in zamanla tüketildiğini göstermektedir.



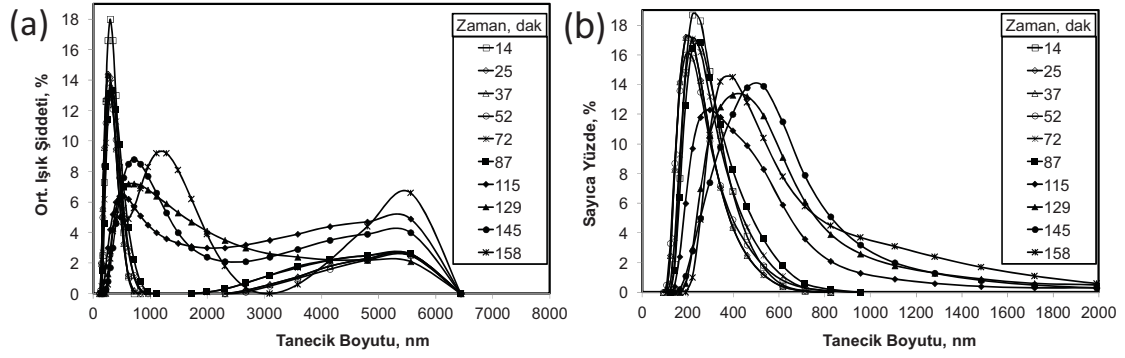
Şekil 66. Reaksiyon odasında kesikli olarak gönderilen CO₂ ile farklı özelliklerde CaCO₃ üretimi (a) pH ve iletkenlik değerleri, (b) hesaplanan Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyon konsantrasyonları

Kesikli tepkime esnasında hesaplanan Ca^{++} ve OH^- iyon konsantrasyonları kullanılarak, Şekil 67'de görüldüğü üzere, bu iyonların sistemde tüketim hızları hesaplanmıştır. Herbir CO_2 besleme esnasında Ca^{++} ve OH^- iyon tüketim hızları artmakta, CO_2 beslemesi kesildiğinde tekrar dönüşüm durma noktasına gelmektedir. Her iki iyon tüketim hızlarından, ortamda iyon konsantrasyonları azaldığından, zamanla tepkime hızının dereceli olarak azaldığı görülmektedir.



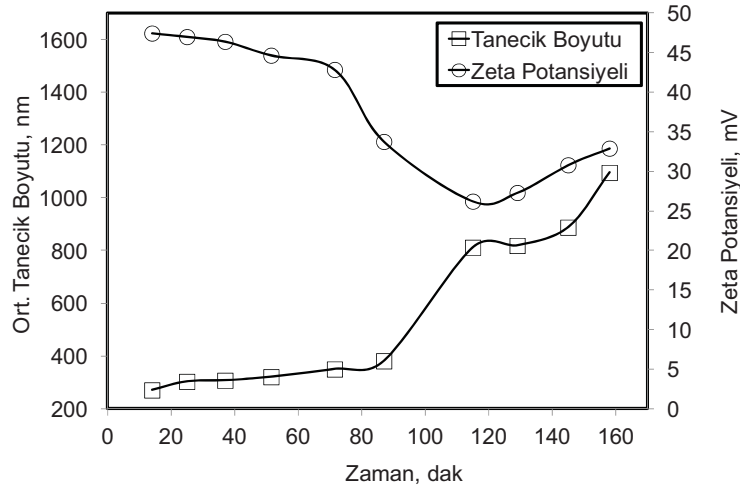
Şekil 67. Kesikli tepkime esnasında stabilizasyon tankındaki OH^- ve Ca^{++} iyon konsantrasyon değişim hızları

Tepkime boyunca çeşitli iletkenlik değerlerinde tepkime durdurulup iletkenlik ve pH değeri sabitlendiğinde analizleri yapılmak üzere numuneler alınmıştır. Şekil 68'de kesikli sistemde kristalizasyon süresince ölçülen tanecik boyut dağılımı verilmektedir. Kristalizasyonun ilk aşamasında, homojen bir boyut dağılımının var olduğu, ancak süreç ilerledikçe taneciklerin topaklaşmaya başladığı anlaşılmaktadır. Bu durum ışık şiddeti baz alınarak hesaplanan boyut dağılımında daha belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 68. Kesikli sistemde kristalizasyon süresince ölçülen tanecik boyut dağılımı (a) Işık şiddeti'ne göre boyut dağılımı, (b) sayıca boyut dağılımı

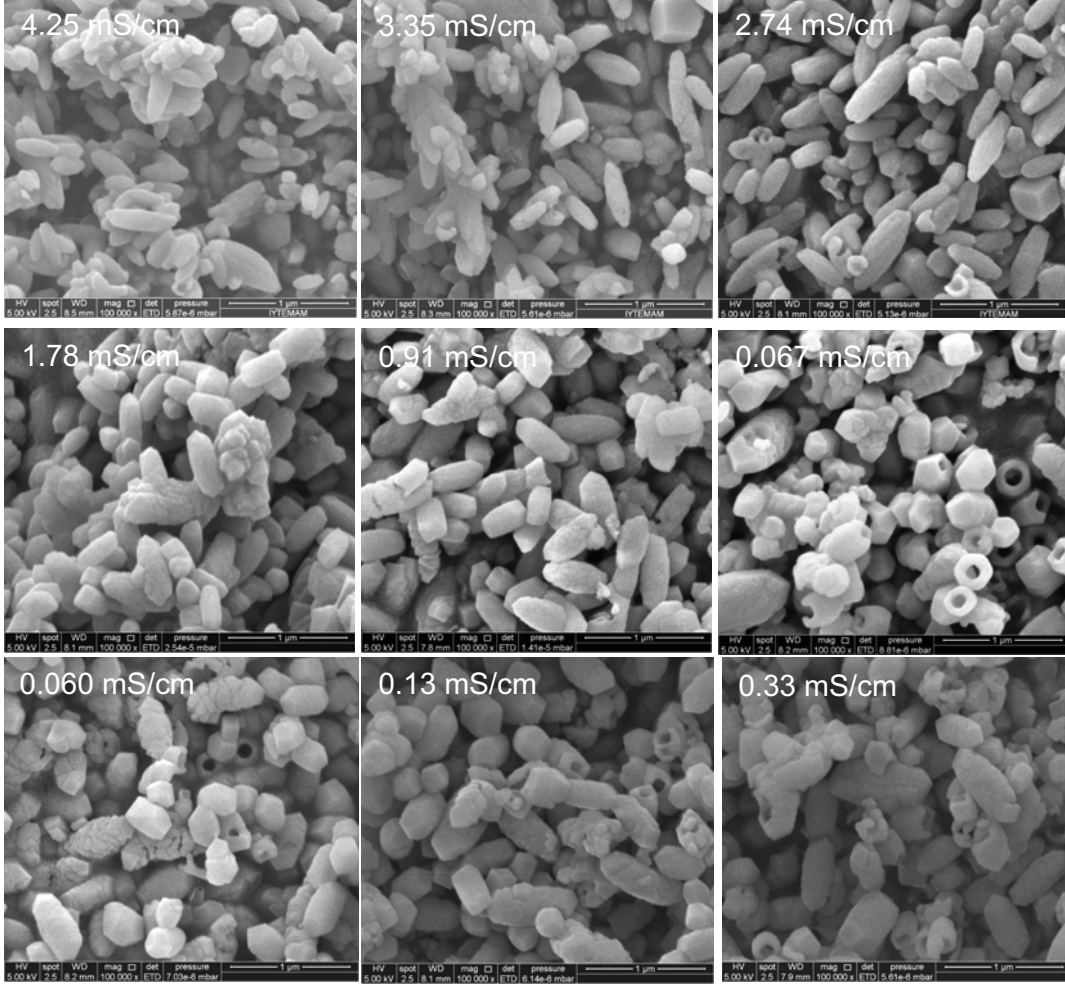
Kesikli sistemde ölçülen zeta potansiyeli değerleri ve ortalama tanecik boyutu Şekil 69'da verilmiştir. Zeta potansiyelinin 30 mV'un üzerinde olduğu durumda tanecikler topaklaşmadan ortamda bulunabilmektedirler. Ancak, zeta potansiyeli azaldıkça, taneciklerde ani olarak bir topaklaşma eğilimi başlamaktadır. Kesikli sistemde ilk 90 dakika içerisinde ortamda bulunan Ca^{++} ve OH^- iyonları tükenme eğilimine girdiğinde zeta potansiyeli değeri azalmaya başlamış, bu esnada ortalama tanecik boyutu artmıştır.



Şekil 69. Kesikli sistemde ölçülen zeta potansiyeli değerleri ve ortalama tanecik boyutu

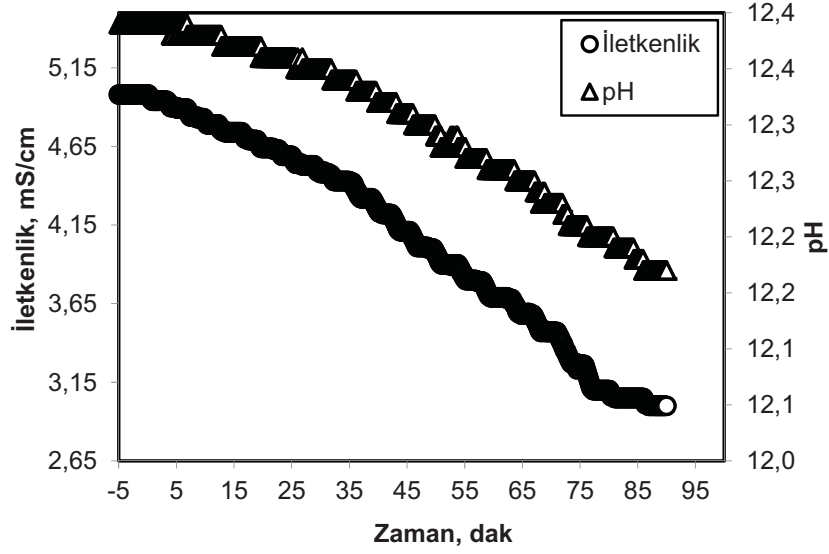
Kesikli sistemde elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri Şekil 70'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere oluşan tanecikler princi tanesi çeklindedirler. Ayrıca, taneciklerin bir topaklaşma eğiliminde oldukları da görülmektedir. Kesikli sistemde ortamda bulunan taneciklerin uzun zaman sistemde alıkonulması, taneciklerin morfolojisini etkiliyor olabilir.

İlerleyen kristalizasyon süreci içerisinde taneciklerin çözünerek içi boş taneciklere dönüştüğü görülmektedir. Kristalizasyonun sonlanma basamağında, pH'daki azalmaya bağlı olarak taneciklerin topaklaşma eğiliminde oldukları görülmektedir.

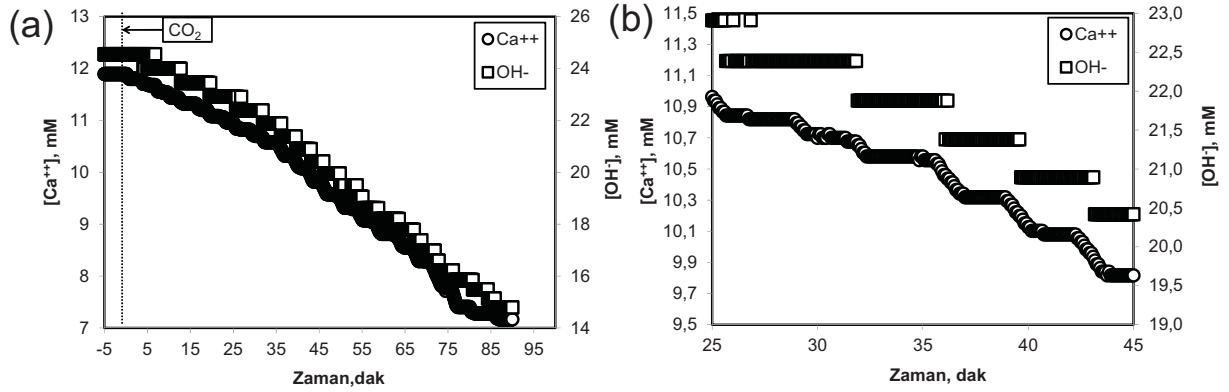


Şekil 70. Kesikli sistemde elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri

Başlangıç koşullarında taneciklerin yaklaşık 200 nm boyutunda pirinç tanesi şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Bu taneciklerin oluşmasında daha küçük taneciklerin rol alıp almadığı, alıyorsa, daha küçük taneciklerin üretilip üretilmeyeceği konusunda kesikli sisem ile bir çalışma yapılmıştır. Kesikli sistemde başlangıç koşulları için ölçülen pH ve iletkenlik değerleri Şekil 71'de gösterilmektedir. pH ve iletkenlik değerleri kullanılarak hesaplanan Ca^{++} ve OH^- iyon konsantrasyonları Şekil 72'de verilmiştir. Şekillerde görüleceği üzere, tepkime kabına CO_2 verildikten sonra, Ca^{++} ve OH^- iyon konsantrasyonları basamak basamak azalmaktadır.

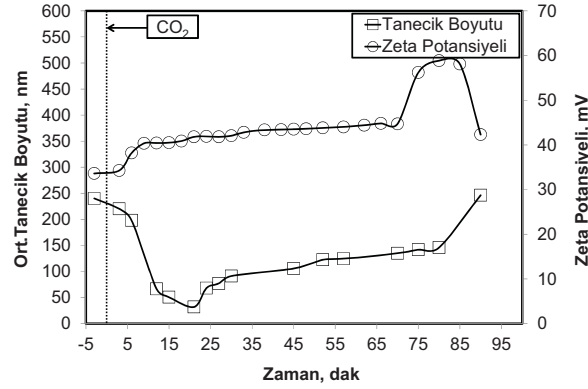


Şekil 71. Başlangıç koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için pH ve iletkenlik değerleri



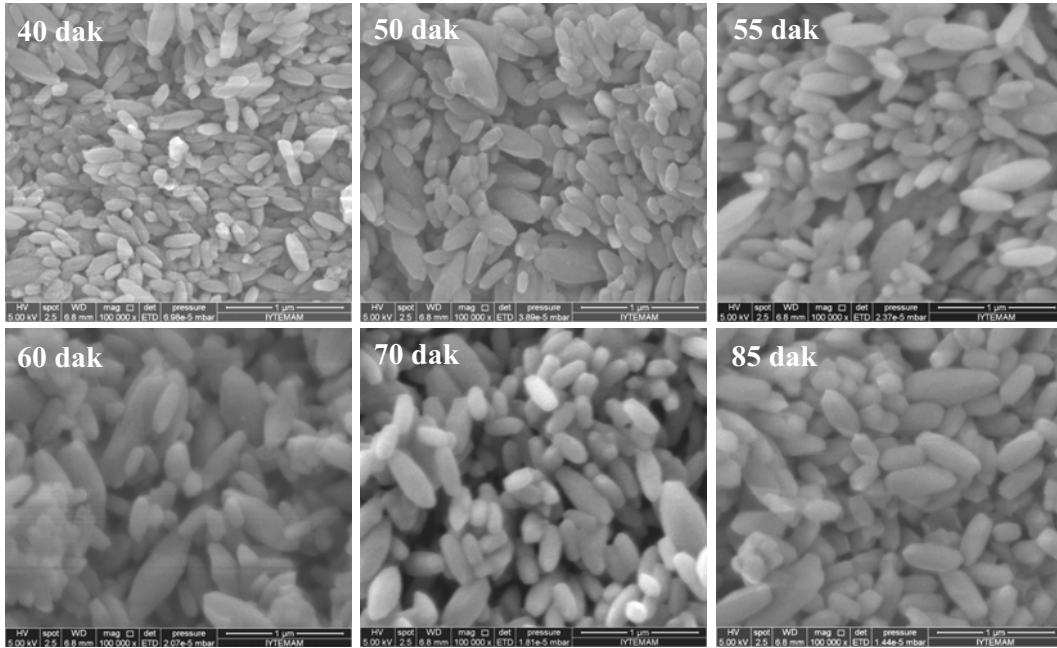
Şekil 72. Başlangıç koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için hesaplanan Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyonları konsantrasyonları (a) geniş aralık (b) dar bir aralık için gösterim

Başlangıç koşullarında oluşan tanecikler için kesikli sistemde ölçülen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu Şekil 73'de verilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, Zeta potansiyeli değeri başlangıçta 40 mV'un üzerindedir. Başlangıçta, çok kısa bir süre için 50 nm boyutlarda nano CaCO₃ elde edilebilmektedir. Bu tanecikler muhtemelen ortamda bulunan diğer tanecikler ile birleşerek daha büyük tanecikleri oluşturmakta, yada bu taneciklerin kendileri bir kristal büyüme merkezi oluşturarak büyümeye gitmektedirler. Şekil 72a'da görüleceği üzere, bu başlangıç koşullarında kesikli istemde 75 dak civarında ortama beslenen CO₂ miktarı biraz hızlı verilmiş, ve bu esnada hem zeta potansiyel değerinde bir artma, hem de tanecik boyutunda bir sıçrama olduğu görülmüştür.



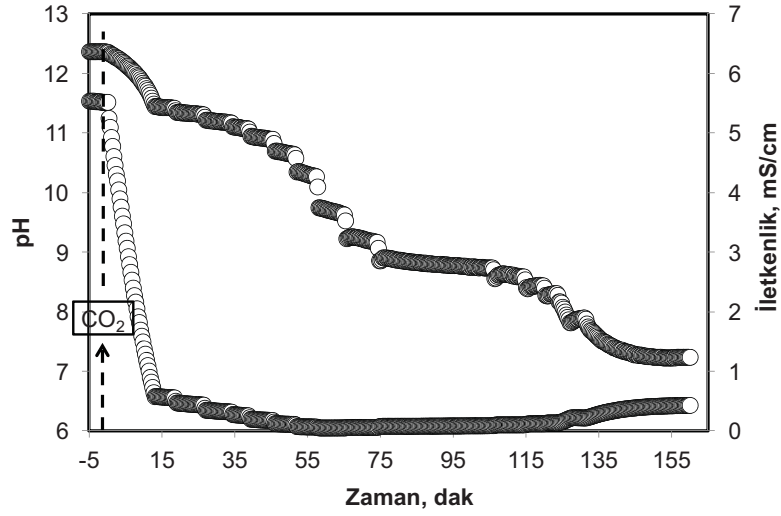
Şekil 73. Başlangıç koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için kesikli sistemde ölçülen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu

Başlangıç koşullarında kesikli sistemle oluşan taneciklerin SEM görüntüleri Şekil 74'de gösterilmektedir. Başlangıç koşullarının ilk evrelerinde tanecik boyut analizi yöntemiyle oluşturduğu gözlenen 50 nm boyutlarındaki tanecikler, mevcut santrifüj ayırma sistemiyle ayırabilecek ve analizlerde kullanabilecek yeterlilikte olmadığından numuneler alınamamış ve şekilde SEM görüntüleri gösterilememiştir. Ancak, 40.ncı dakikada alınan numunede yeterince örnek toplanabilmiştir. SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere, pirinç tanesi şeklinde, yaklaşık 100 nm tanecik boyutunda nano CaCO_3 tanecikleri üretmek mümkündür.



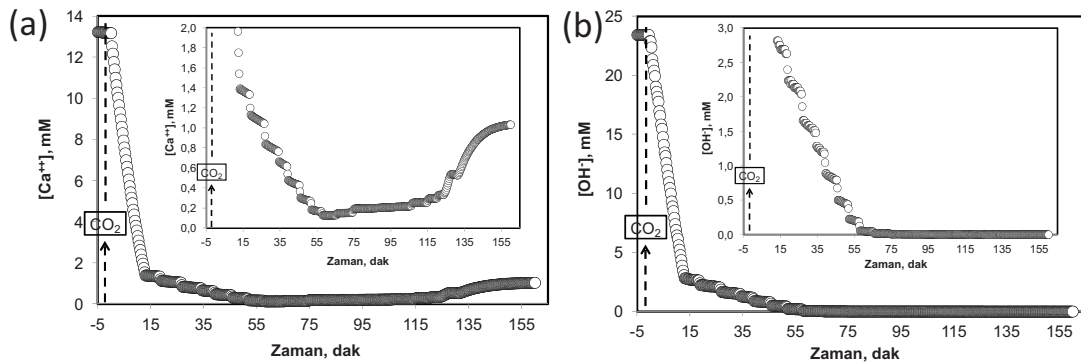
Şekil 74. Başlangıç koşullarında kesikli sistemle oluşan taneciklerin SEM görüntüleri

Kristalizasyonun sonlanma basamağında genelde içi boş tanecikler üretilmektedir. İçi boş taneciklerin oluşma mekanizması kesikli sistem ile incelenmiştir. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için pH ve iletkenlik değişimi Şekil 75'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, ilk 15 dakika içerisinde dönüşümün büyük bir kısmı tamamlanmış, oluşan taneciklerin yeniden çözülerek içi boş taneciklere dönüşme evresi başlamıştır. Tam bu evrede CO₂ tepkime kabına kesikli olarak beslenmiş ve taneciklerin dönüşüm mekanizması anlaşılmaya çalışılmıştır.



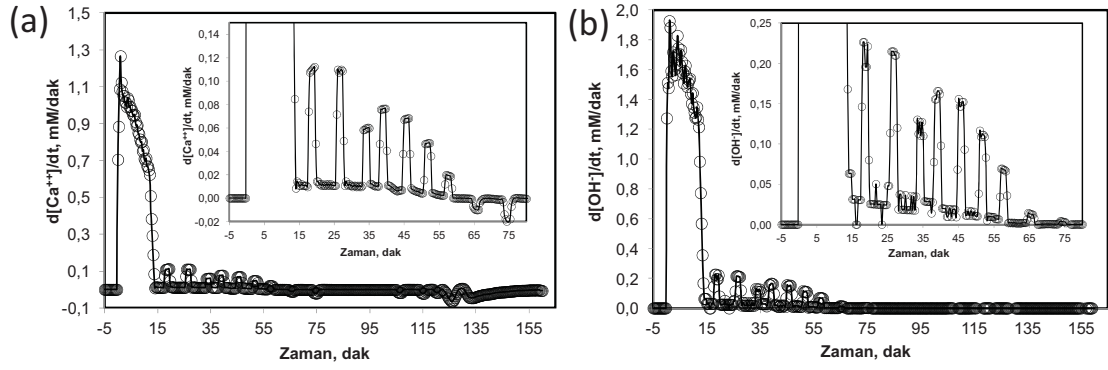
Şekil 75. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için pH ve iletkenlik değişimi

Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için hesaplanan Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyon konsantrasyonları Şekil 76'da verilmiştir. Kesikli koşullarda Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyon konsantrasyonlarında meydana gelen azalmalar iç grafiklerde daha detaylı olarak gösterilmektedir.



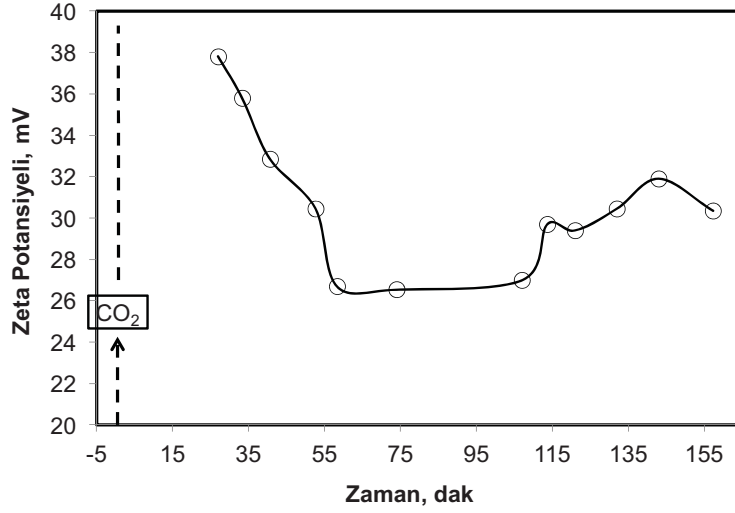
Şekil 76. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için hesaplanan (a) Ca⁺⁺ iyon konsantrasyonu, (b) OH⁻ iyon konsantrasyonu

Hesaplanan Ca^{++} ve OH^- iyon konsantrasyonlarından elde Ca^{++} ve OH^- iyonları dönüşüm hızları Şekil 77'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, sonlanma basamağında Ca^{++} ve OH^- iyonları dönüşüm hızları oldukça düşüktür. Bu evrede, her iki iyon için azalma hızları birbiriyle orantılıdır. Başka bir ifadeyle, OH^- iyonu dönüşüm hızı Ca^{++} iyonu dönüşüm hızından 2 kat fazladır. Oysa başlarda bu oran, OH^- iyonu dönüşüm hızının Ca^{++} iyonu dönüşüm hızının 2 katından daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 77. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için hesaplanan (a) Ca^{++} iyon dönüşüm hızı, (b) OH^- iyon dönüşüm hızı

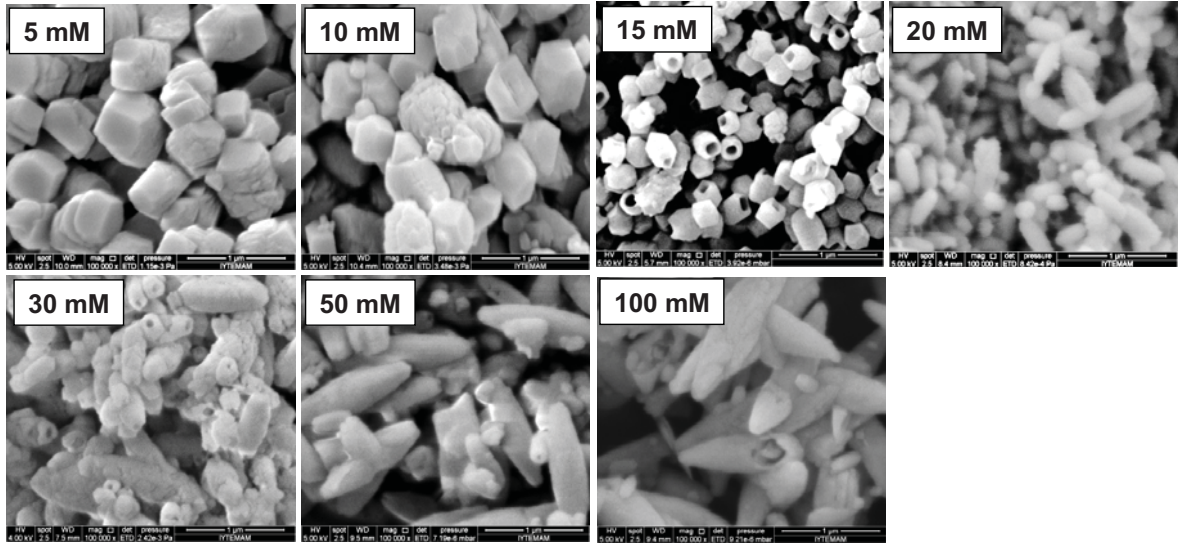
Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için ölçülen zeta potansiyeli değerleri Şekil 78'de gösterilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, zeta potansiyeli değeri, taneciklerin dönüşümüne bağlı olarak hızla azalmaktadır. Kesikli sistemde 55.nci dakikada ortamda bulunan iyonların tüketildiği, taneciklerin yüzeylerinde bulunan iyonların ise desorbe edilerek ortama verildiği, bu esnada taneciklerin ortalama zeta potansiyellerinin azaldığı görülmektedir. Bu aşamada, zeta potansiyel değeri 30 mV'un altında olduğundan taneciklerde bir topaklaşma eğiliminin olacağı beklenebilir.



Şekil 78. Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan tanecikler için ölçülen zeta potansiyeli

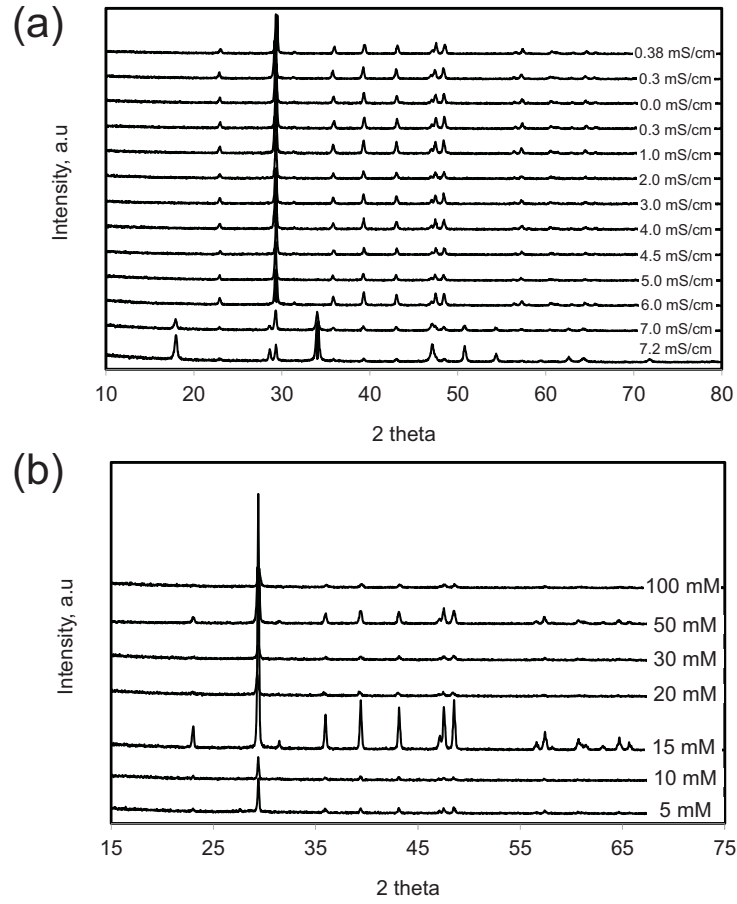
Sonlanma koşullarında kesikli sistemle oluşan taneciklerin SEM görüntüleri Şekil 79'da gösterilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, içi boş nano CaCO_3 tanecikleri dönüşümlerini henüz tamamlama aşamasına gelmişlerdir. Ancak, ortama kesiki olarak CO_2 verilmesiyle bir süreç başlamış ve delikli yapıların oluşması gecikmiştir. Bu taneciklerin hemen hemen homojen boyut dağılımı içerisinde oldukları görülmektedir. Ancak, ortamda iyon konsantrasyonları bittiğinde, ve pH göreceli olarak düşmeye başladığında, gözle görülür oranda bir topaklaşma meydana gelmektedir. Dönüşümün son aşamalarına doğru zeta potansiyeli bir miktar artma gösterse dahi, topaklaşmış olan bir kısım taneciklerin tekrar ortamda homojen olarak dağılmadıkları görülmektedir. Anlaşılan o ki, homojen boyut dağılımında ve farklı morfolojilerde nano CaCO_3 tanecikleri geliştirilen kısa penetrasyon yöntemi ile üretilebilmektedir.

tanecikleri daha çok romboskelenohedral yapıdadırlar. 15 mM Ca(OH)_2 konsantrasyonunda en küçük boyutta CaCO_3 tanecikleri üretiminin yapıldığı ve üretilen taneciklerin kristal yapılarının skelenorombohedral olduğu görülmektedir. 20 mM Ca(OH)_2 konsantrasyonunda tanecik boyutu dağılımı 15 mM'dakine göre daha geniş bir aralıkta olduğu ve küçük skelenohedral taneciklerin üretildiği görülmektedir. Ca(OH)_2 konsantrasyonu 30 mM ile 100 mM arasında daha çok skelenohedral taneciklerin boyutunun arttığı ve topaklaşma eğiliminde oldukları görülmektedir. Dolayısıyla ortamda çözünmemiş kalsiyum hidroksitinin bulunması büyük skelenohedral taneciklerin üretilmesine sebep olmaktadır.



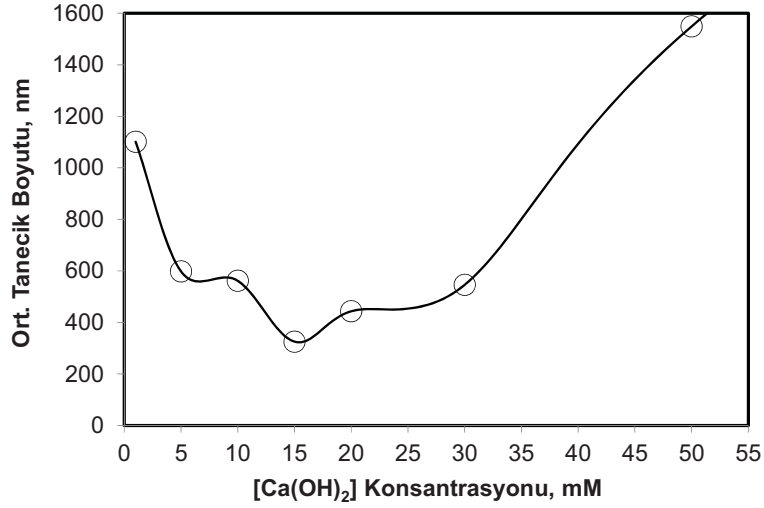
Şekil 93. Farklı Ca(OH)_2 konsantrasyonlarda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin karşılaştırılması

Ölçülen XRD grafiklerinden, üretilen bütün CaCO_3 taneciklerinin kalsit olduğu anlaşılmaktadır. 50 mM Ca(OH)_2 konsantrasyonlarda kristalizasyon süresince alınan numunelerden elde edilen XRD grafikleri Şekil 94a'da verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, kristalizasyonun ilk aşamasında ortamda kalsit yanında Ca(OH)_2 katı fazının olduğu, anlaşılmaktadır. İletkenlik değeri Ca(OH)_2 'in çözünürlük değerinin altına düştüğünde Ca(OH)_2 'e ait XRD pikleri kaybolmuş, iğne yapılı CaCO_3 taneciklerinin genelde aragonit formunda olmasına rağmen, üretilen taneciklerin yalnızca kalsit olduğu XRD piklerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, tüm Ca(OH)_2 konsantrasyon değerleri için tepkime sonunda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin kalsit formunda oldukları Şekil 94b'de görülmektedir.



Şekil 94. (a) 50 mM Ca(OH)₂ konsantrasyonlarda kristalizasyon süresince alınan numunelerden elde edilen XRD grafikleri, (b) farklı Ca(OH)₂ konsantrasyonlarda tepkime sonunda elde edilen CaCO₃ taneciklerinin XRD grafikleri

Farklı Ca(OH)₂ konsantrasyonlarda elde edilen CaCO₃ taneciklerinin ortalama tanecik boyutu Şekil 95’de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, Ca(OH)₂ çözünürlük değeri olan yaklaşık 20 mM Ca(OH)₂ konsantrasyonuna kadar konsantrasyon artıça ortalama tanecik boyutu azalmakta ve minimum değeri olan 200 nm’ye ulaşmaktadır. Ca(OH)₂ çözünürlük değerinden sonra artan konsantrasyonlar için elde edilen CaCO₃ taneciklerinin ortalama boyutu konsantrasyonla birlikte artmaktadır. Ancak, ölçülen tanecik boyutunun bir kısmının tanecikler arası etkileşimler ve topaklaşmalardan kaynaklandığı göz ardı edilmemelidir.

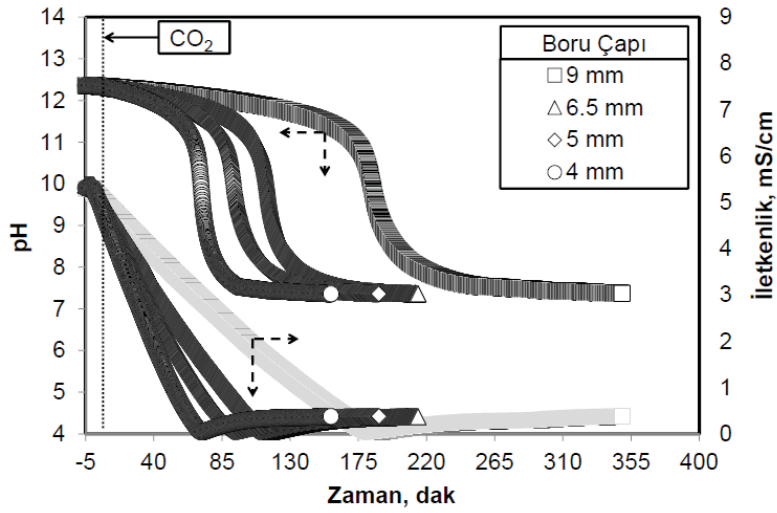


Şekil 95. Farklı Ca(OH)_2 konsantrasyonlarda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin ortalama tanecik boyutu

Sonuçta, düşük Ca(OH)_2 konsantrasyonlarında çözelti daha çok iyonlardan oluştuğu ve kimyasal yöntem gibi davrandığı, çözünürlük sınırı konsantrasyon değerlerinde, çözelti iyon ve iyon kümelerinden oluştuğu, küçük taneciklerin üretiminin yapılabileceği, çözünürlük sınırının üstünde konsantrasyon değerlerinde ise, çözelti iyon, iyon kümeleri, ve çözünmemiş Ca(OH)_2 katı fazından oluştuğu için büyük tanecik boyutunda CaCO_3 üretiminin yapılabileceği söylenebilir.

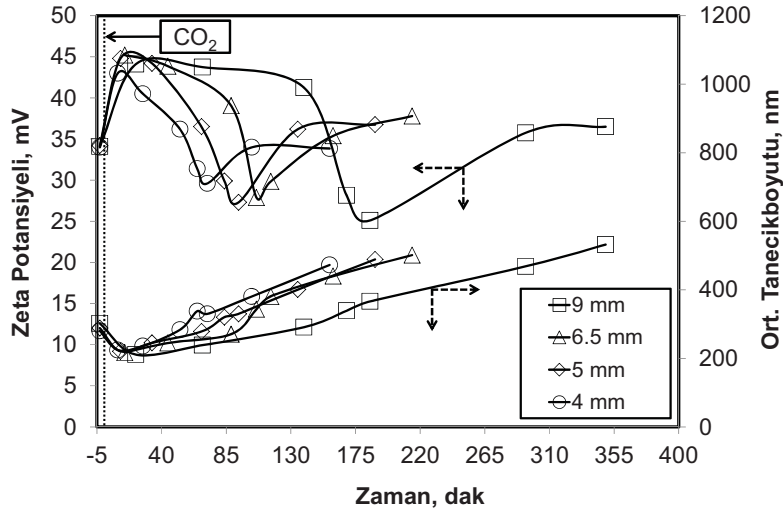
4.8.10. Sıvı Faz Akış Boru Çapının Etkisi

Kısa penetrasyon yönteminde Ca(OH)_2 çözeltisinin stabilizasyon tankından tepkime odasına beslenmesi esnasında tüm parametreler sabit tutulmak üzere reaksiyon çemberinde kullanılan borunun iç çapı değiştirildiğinde oluşacak CaCO_3 kristalizasyonu incelenmiştir. Sırasıyla 4, 5, 6.5 ve 9 mm'lik iç çapa sahip borular kullanılmıştır. Ca(OH)_2 çözeltisi akış hızı sabit tutulmuş, dolayısıyla boru çapı arttıkça tepkime kabında maksimum akış hızı azalmıştır. Sıvı faz akış boru çapı ile elde edilen pH ve iletkenlik değerleri Şekil 96'da verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, boru iç çapı azaldıkça kristalizasyon hızı artmakta, dolayısıyla kristalizasyon daha kısa bir sürede tamamlanmaktadır.



Şekil 96. Sıvı faz akış boru çapı ile elde edilen pH ve iletkenlik değerleri

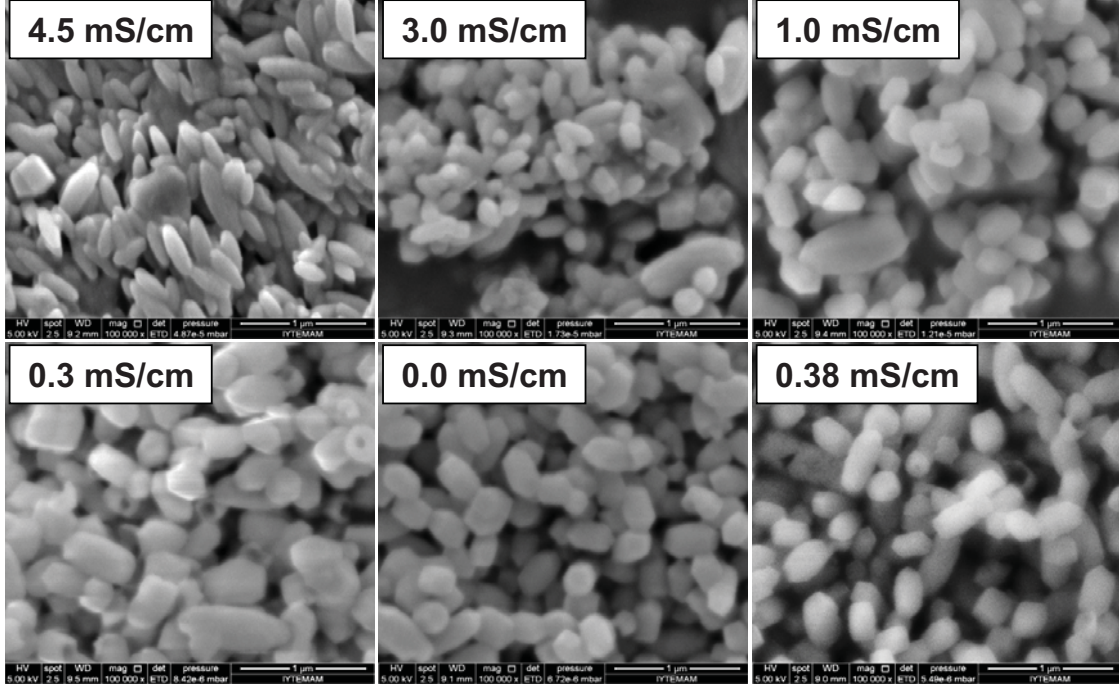
Sıvı faz akış boru çapı ile elde edilen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu Şekil 97'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, her bir boru çapı için elde edilen zeta potansiyeli ve tanecik boyutu benzer değişim göstermiştir. Boru çapı büyüdüğünde, maksimum hız düşük olacağından, kristalizasyon zamanı artmış, dönüşüm hızı yavaşlamış ancak oluşan tanecik boyutu pek değişmemiştir.



Şekil 97. Sıvı faz akış boru çapı ile elde edilen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu

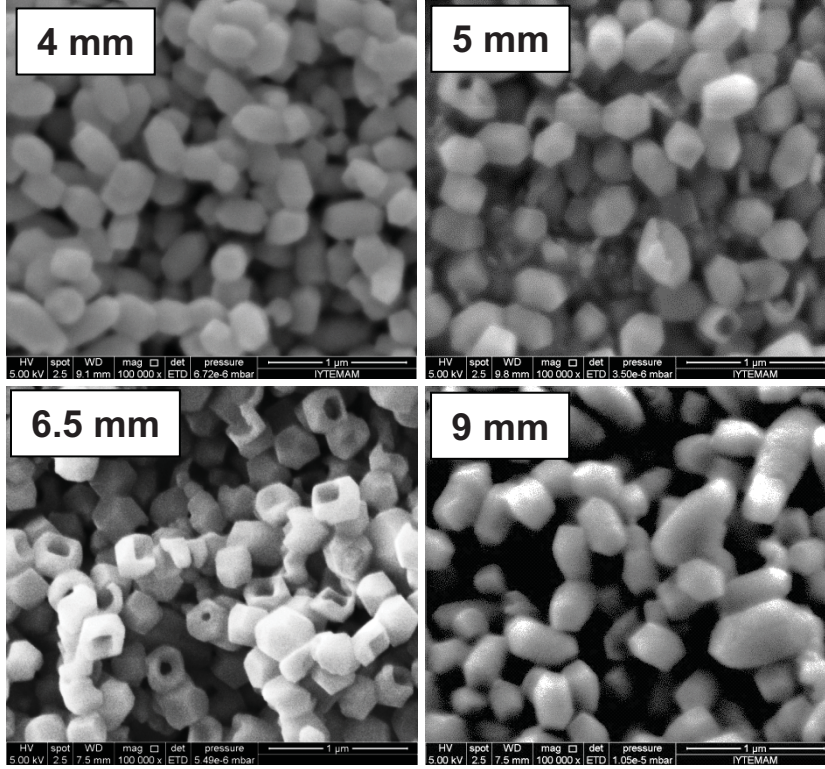
Sıvı faz akış boru çapı 4 mm için elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 98'de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, kristalizasyonun ilk aşamasında tipik olarak prinç tanesi şeklinde nano tanecikler elde edilmiş, dönüşümün ilerlemesiyle daha

küçük nano CaCO_3 tanecikleri üretilmiştir. Ancak, bu taneciklerin içi boş olanlarının sayısı oldukça azdır.



Şekil 98. Sıvı faz akış boru çapı 4 mm için elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri

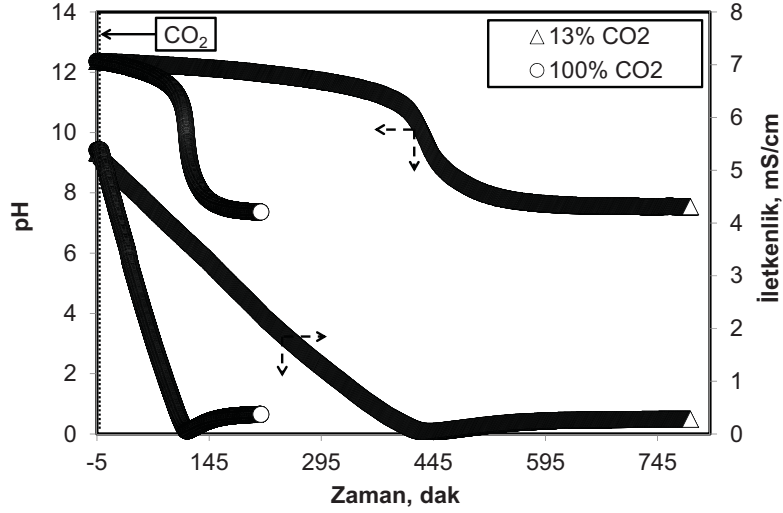
Farklı boru çapları ile elde edilen CaCO_3 tanecikleri Şekil 99'da gösterilen SEM resimlerinden karşılaştırılmaktadır. Şekilden görüleceği üzere, boru iç çapının azalması ile birlikte elde edilen taneciklerin boyutları daha dar bir aralıkta olup diğer boru çaplarında elde edilen taneciklere göre daha küçük boyutta olduğu görülmektedir. Boru çapının büyümesi ile birlikte tanecik boyut dağılımı daha geniş bir aralıkta dağılım gösterdiği SEM görüntülerinden görülmektedir. Ancak, taneciklerin kristal yapılarında bir değişme olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 99. Farklı boru çapları ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin karşılaştırılması

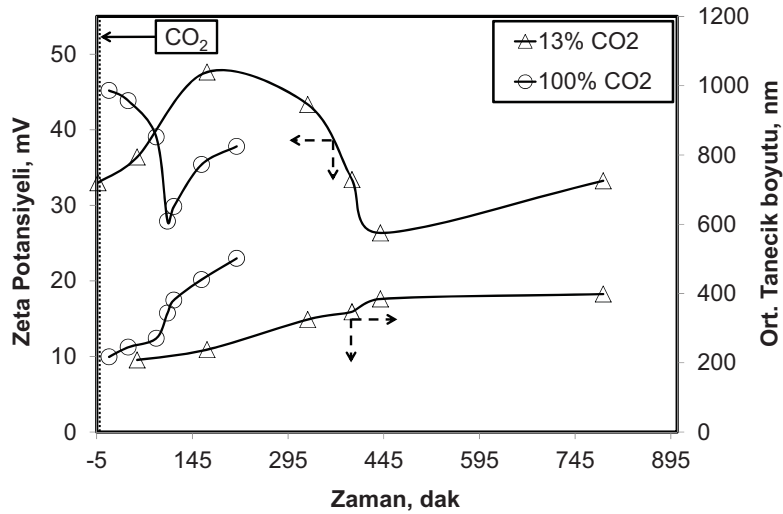
4.8.11. CO_2 Konsantrasyonu Etkisi

Farklı CO_2 konsantrasyonu kullanılarak CaCO_3 kristalizasyonu çalışılmıştır. Mümkün olduğunca düşük konsantrasyonda CO_2 kullanılması ve bu sayede CO_2 difüzyonunun azaltılması ile daha küçük nano CaCO_3 tanecikleri üretilmesi hedeflenmektedir. Şekil 100'de farklı CO_2 konsantrasyonlarında kristalizasyon süresince ölçülen pH ve iletkenlik değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, beklendiği gibi, düşük konsantrasyonlarda CO_2 gazı kullanıldığında dönüşüm hızı düşük olmakta, dolayısıyla kristalizasyonun tamamlanması daha uzun zaman almaktadır.



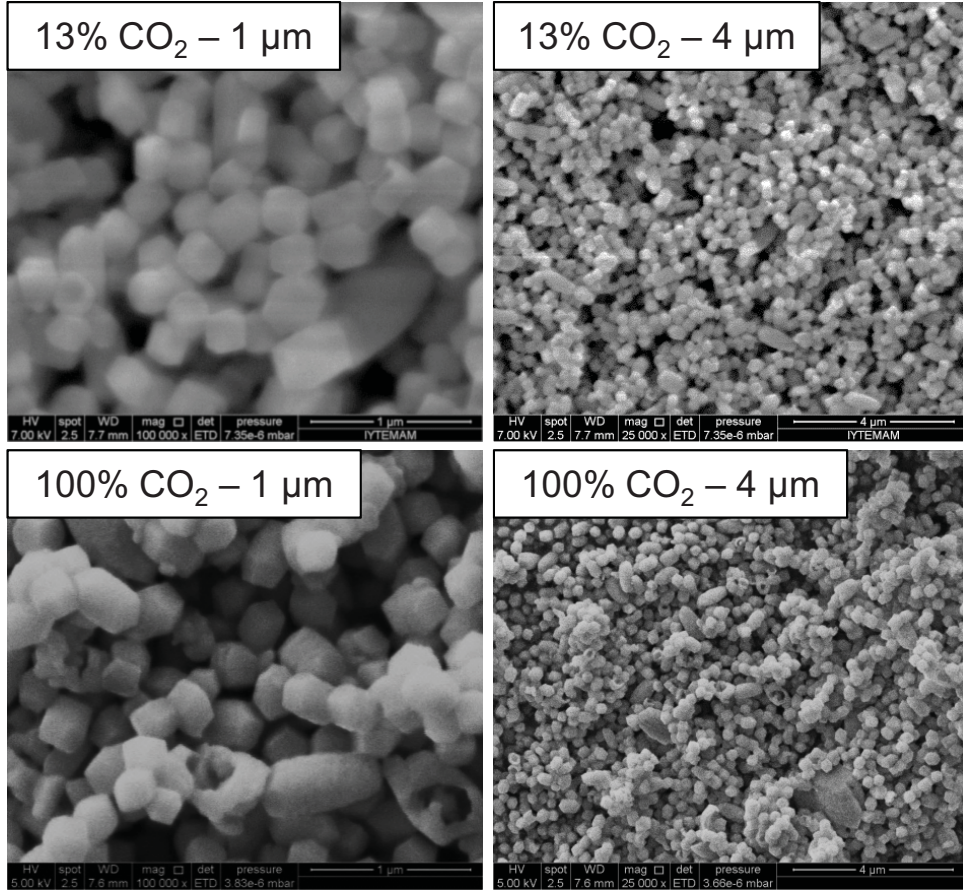
Şekil 100. Farklı CO₂ konsantrasyonu ile ölçülen pH ve iletkenlik değerleri

Farklı CO₂ konsantrasyonu ile elde edilen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu Şekil 101'de gösterilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, değişik yüzdelerdeki CO₂ beslenmesi ile gerçekleştirilen tepkimelerin zeta potansiyel değerleri değişimine bakıldığında pek bir fark gözükmemektedir. Ortalama tanecik boyutunun tepkime boyunca değişimine bakıldığında tepkime odasına beslenen CO₂'nin yüzdesi düşük iken elde edilen ortalama tanecik boyutu %100'lük CO₂ kullanımına göre daha küçüktür. Zeta potansiyel değerleri farklı CO₂ konsantrasyonu için benzer değişim göstermektedir.



Şekil 101. Farklı CO₂ konsantrasyonu ile elde edilen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu

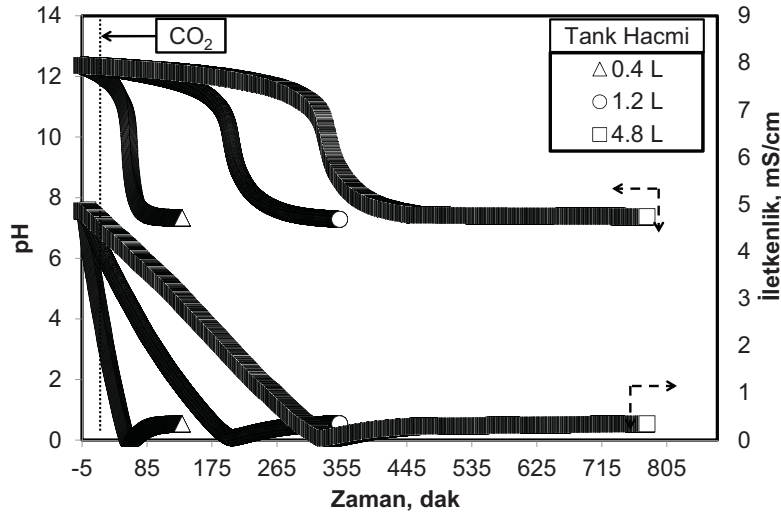
Farklı CO₂ konsantrasyonu ile üretilen CaCO₃ tanecikleri Şekil 102’de gösterilen SEM resimleri ile karşılaştırılmıştır. Şekilden görüleceği üzere, tepkime odasına beslenen CO₂’in yüzdesi düşürüldüğünde, üretilen taneciklerin boyutları birbirine çok yakın olmakla birlikte tanecik boyut dağılımları dar bir aralıkta olduğu görülmektedir. Yine 4 µm büyütmede gösterilen görüntüler karşılaştırıldığında düşük oranda CO₂ kullanılan kristalizasyon prosesinde taneciklerin daha homojen olduğu görülmektedir. CO₂’nun daha kontrollü verildiği düşük yüzdeli CO₂ beslenmesi, tanecik boyut dağılımı üzerinde etkin bir biçimde rol oynamaktadır. Yüksek yüzdeli CO₂ kullanmaya göre düşük yüzdeli CO₂ kullanmak, daha kübik yapıda tanecik üretimine neden olmaktadır. Bu da CO₂’in tepkime odasında difüzyon hızının azaltılmasıyla açıklanabilir. XRD grafiklerinden üretilen taneciklerin her iki CO₂ yüzde çalışması için kalsit olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 102. Farklı CO₂ konsantrasyonu ile üretilen CaCO₃ taneciklerinin karşılaştırılması

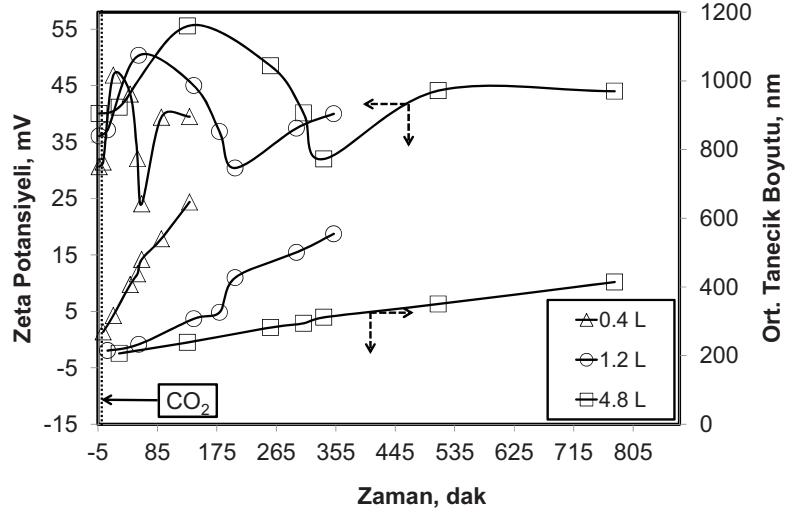
4.8.12. Stabilizasyon Tankı Hacmi Etkisi

Tepkime odasında CO₂'in sıvı faza difüzyonu sabit kabul edildiğinde, ortamda bulunan Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyon konsantrasyonları tüketilme hızı tank hacmi ile doğru orantılıdır. Bu orantı Denklem (36) ile ifade edilmiştir. Diğer işletim koşulları sabit olmak üzere farklı stabilizasyon tank hacimlerinde ölçülen pH ve iletkenlik değerleri Şekil 103'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere düşük tank hacminde Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyon tüketim hızı yüksek, dolayısı ile daha kısa zamanda dönüşüm tamamlanmakta, tank hacmi büyüdükçe iyon tüketim hızı düşük, dolayısıyla daha uzun zaman aralıklarında dönüşüm tamamlanmaktadır. Yapılan hesaplamalarda Denklem (36) doğrulamaktadır.



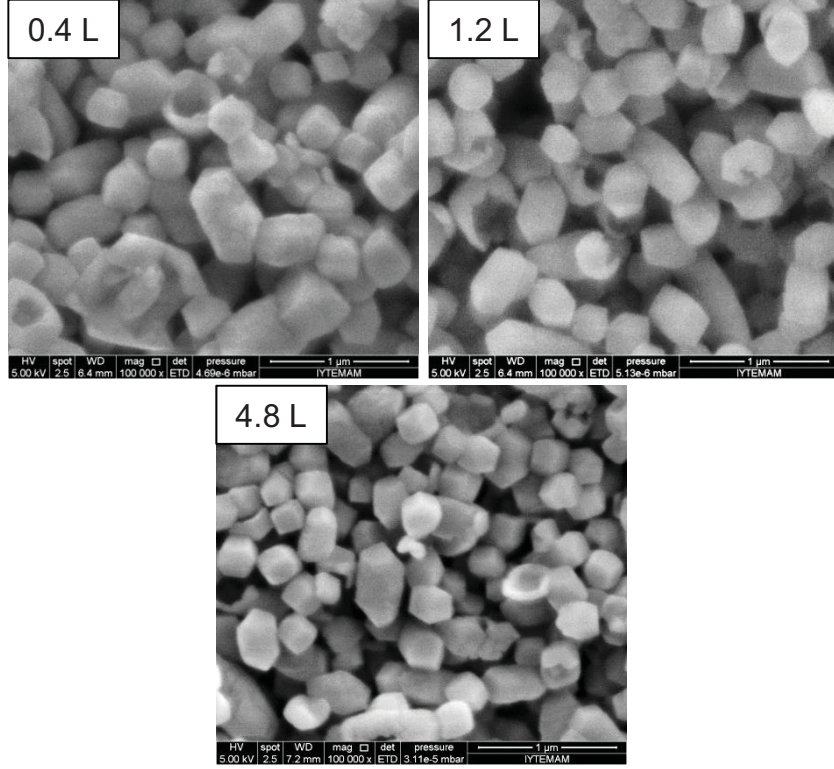
Şekil 103. Farklı stabilizasyon tank hacimlerinde ölçülen pH ve iletkenlik değerleri

Farklı stabilizasyon tank hacimlerinde ölçülen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu Şekil 104'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, zeta potansiyeli ve tanecik boyutu değerleri farklı stabilizasyon tank hacimlerinde benzer değişim göstermektedir. Zeta potansiyel değişimlerine bakıldığında hacmin artması ile birlikte tepkime süresince daha büyük değerlerde zeta potansiyelleri elde edilmiştir. Şekilden, tepkime boyunca ortalama tanecik boyutu yüksek hacim kullanıldığında düşük hacimlere göre daha küçük olduğu görülmektedir. Hacmin azalması ile birlikte tanecik boyutundaki bir miktar artma olduğu, bunun da zeta potansiyeli değerindeki düşmeden dolayı birbirleriyle etkileşim içinde olan taneciklerin ortamda var olduğu, ya da bazı taneciklerin topaklaşma eğiliminde oldukları, söylenebilir.



Şekil 104. Farklı stabilizasyon tank hacimlerinde ölçülen zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu

Farklı stabilizasyon tank hacimlerinde üretilen CaCO_3 tanecikler Şekil 105'de verilen SEM görüntülerinde karşılaştırılmıştır. Şekilde görüleceği üzere, stabilizasyon tankı hacminin artması ile birlikte taneciklerin ortalama boyutunun küçüldüğü ve daha dar bir aralıkta tanecik dağılımının olduğu görülmektedir. Özellikle en düşük tank hacminde tanecik boyutları büyük, bazı taneciklerin bir biri ile topaklaşma içinde oldukları ve bu nedenle daha geniş bir tanecik boyut dağılımı içinde oldukları görülmektedir.

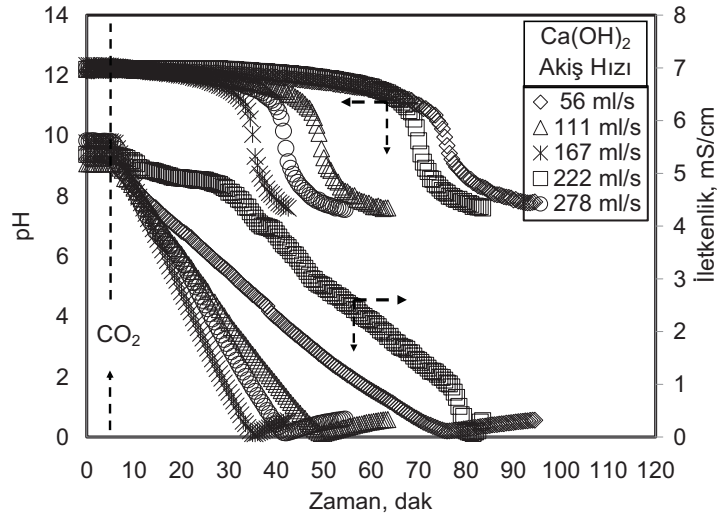


Şekil 105. Farklı stabilizasyon tank hacimlerinde üretilen CaCO_3 taneciklerinin karşılaştırılması

4.9. Büyük Ölçekte Nano CaCO_3 Üretimi

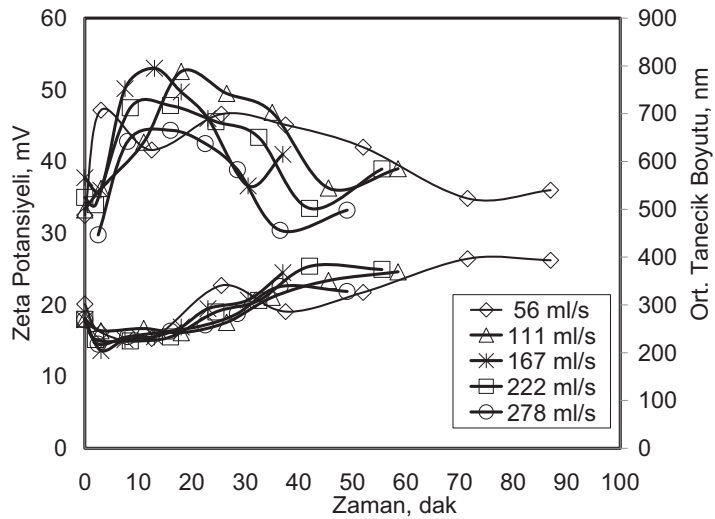
Tasarlanan kısa penetrasyon yöntemiyle büyük ölçekte nano CaCO_3 üretimi için yaklaşık 12 lt büyüklüğünde bir stabilizasyon tankı, sanayi ölçekli bir pompa, ve büyük hacimde bir tepkime kabından oluşan, Şekil 21’de gösterilen deney düzeneğine benzer bir düzenek hazırlanmıştır. Büyük ölçekte CaCO_3 eldesinde gerekli parametreler çalışılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu kısımda daha çok, tasarlanan kısa penetrasyon yöntemiyle büyük ölçekte üretilebilen CaCO_3 tanecikleri kısaca özetlenmeye çalışılacaktır.

Büyük ölçekli düzenekte farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ akış hızında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri Şekil 106’da verilmektedir. Artan akış hızlarına karşı kristalizasyon hızının arttığı ve buna bağlı olarak kristalizasyon süresinin kısılması beklenmektedir. Ancak şekilde, özellikle tepkime odası hacmi büyük olduğundan, işletim koşulları her bir deneme için aynı koşullarda kontrol edilemediği anlaşılmaktadır. Ancak, görünen o ki, CO_2 ’in sıvı faz içerisine difüzyon hızına bağlı olarak, uygulanan akış hızlarında dönüşüm yaklaşık 90 dak içerisinde tamamlanmaktadır.



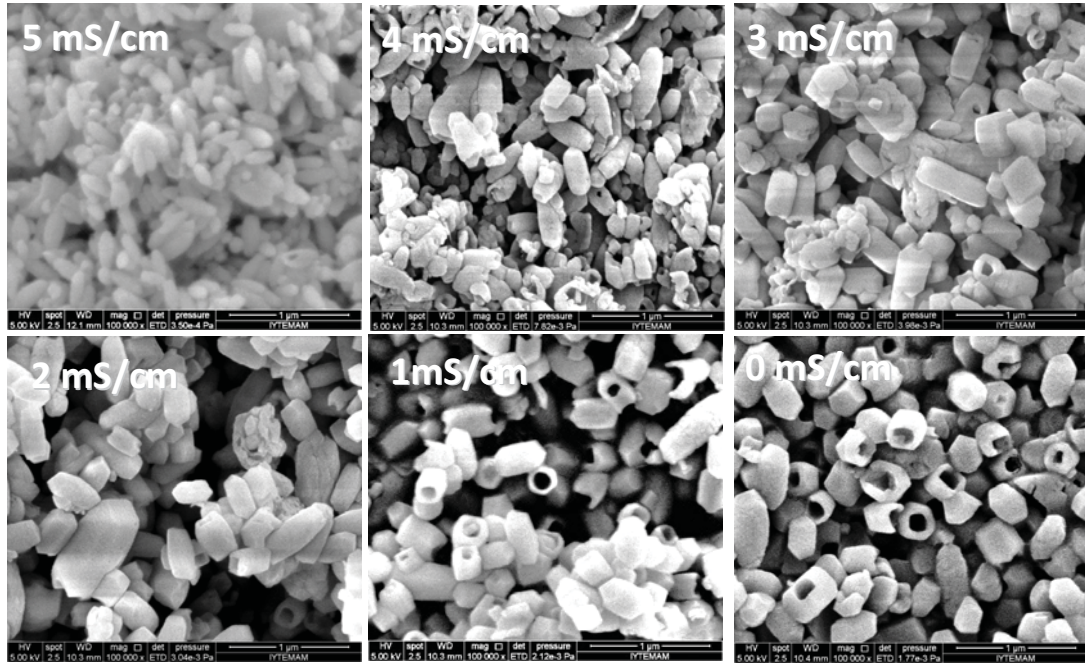
Şekil 106. Farklı Ca(OH)₂ akış hızlarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri

Farklı Ca(OH)₂ akış hızında alınan numunelerde ölçülen zeta potansiyeli ve ortama tanecik boyutu Şekil 107'de verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere, zeta potansiyeli tüm akış hızlarında kristalizasyon süresince +30 mV'un üzerindedir. Ortamda bulunan Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyonlarının tükenme noktasına geldiği iletkenlik değeri 0.0 mS/cm civarında, zeta potansiyel değerinde az bir düşme meydana geldiği görülmektedir. Tüm akış hızlarında zeta potansiyel değerleri ve tanecik boyutundaki değişimin benzer olması, sanayi tipi pompa kullanılarak elde edilen yüksek akış hızlarında istenilen taneciklerin üretilebileceği izlenimi vermektedir.



Şekil 107. Farklı Ca(OH)₂ akış hızlarında alınan numunelerde ölçülen zeta potansiyeli ve ortama tanecik boyutu

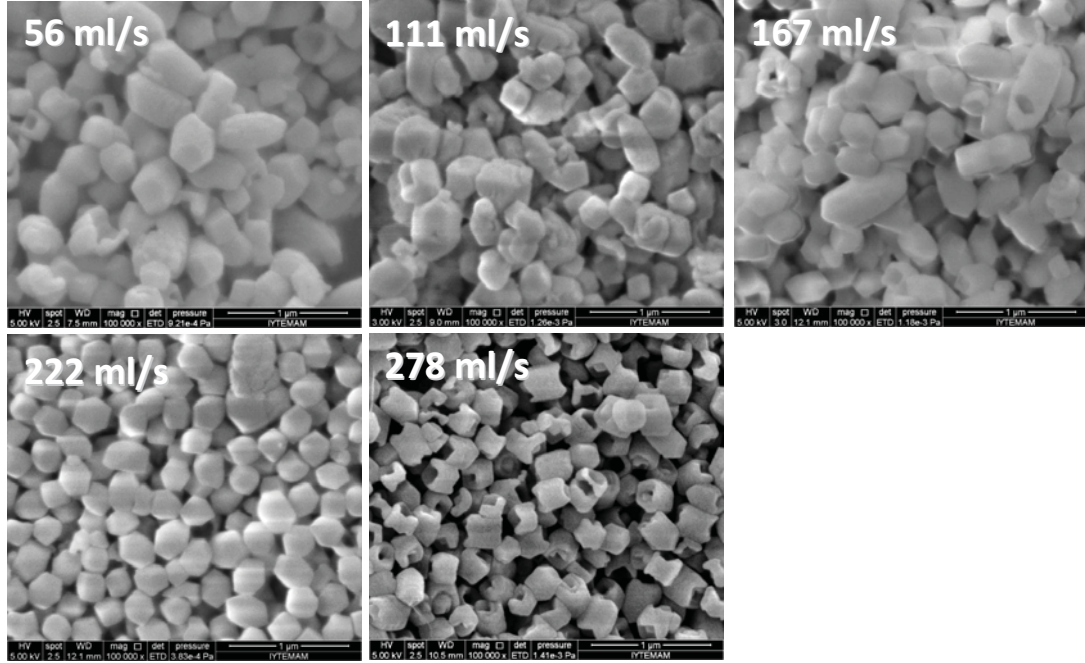
Ca(OH)_2 akış hızı 278 ml/s ($1.0 \text{ m}^3/\text{h}$) olduğunda kristalizasyon süresince elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri Şekil 108'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, laboratuvar ölçeğinde elde edilen görüntülere benzer kristal tanecikleri büyük ölçekte de elde edilebilmektedir. Şekilde, kristalizasyonun başlarında prinç tanesi şeklinde taneciklerin oluştuğu, bu taneciklerin topaklaşma eğiliminde oldukları, ya da diğer taneciklerin yüzeyinde çekirdekleşip büyüdüğü anlaşılmaktadır. Kristalizasyonun ilerleyen aşamalarında taneciklerin daha da büyüdüğü, daha yüksek enerjili olan uç kısımların erozyona uğrayarak daha kübik, fakat içleri boşalan, taneciklere dönüştükleri görülmektedir. Ortamda Ca^{++} ve OH^- iyonlarının tükendiği 0.0 mS/cm iletkenlik değerlerinde daha çok içleri boş taneciklerden oluşan nano CaCO_3 tanecikleri üretilebilmektedir.



Şekil 108. Ca(OH)_2 akış hızı 278 ml/s ($1.0 \text{ m}^3/\text{h}$) olduğunda kristalizasyon süresince elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri

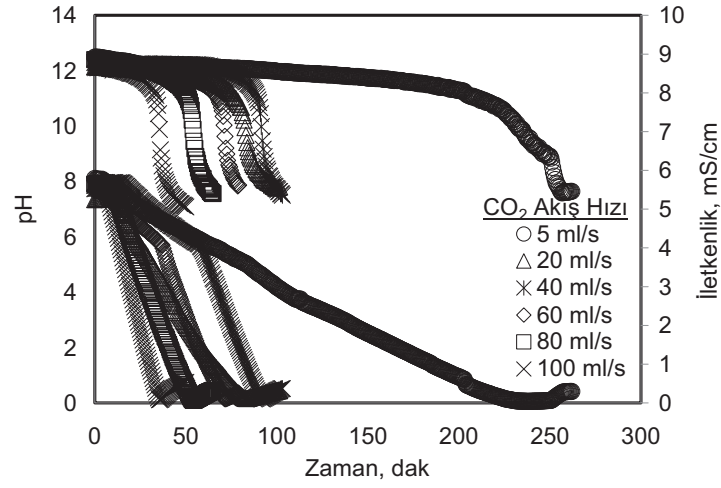
Farklı Ca(OH)_2 akış hızlarında kristalizasyon sonunda elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri Şekil 109'da karşılaştırılmaktadır. Şekilden görüleceği üzere, büyük ölçekte üretilen CaCO_3 taneciklerinin tamamen nano boyutlarda, ve XRD grafiklerinden anlaşıldığı üzere hepsi de kalsit formundadırlar. Özellikle düşük akış hızlarında üretilen bazı taneciklerin topaklaşma eğiliminde oldukları, yüksek akış hızlarında ise daha homojen boyut dağılımında ve delikli yapıda nano tanecikler üretildiği görülmektedir. Ancak, tanecikler arasındaki

topaklaşma bazen kurutma esnasında da görülebilmektedir. Ayrıca, farklı morfolojilerde taneciklerin üretilmesi işletim koşullarına bağlı olduğu anlaşılmaktadır.



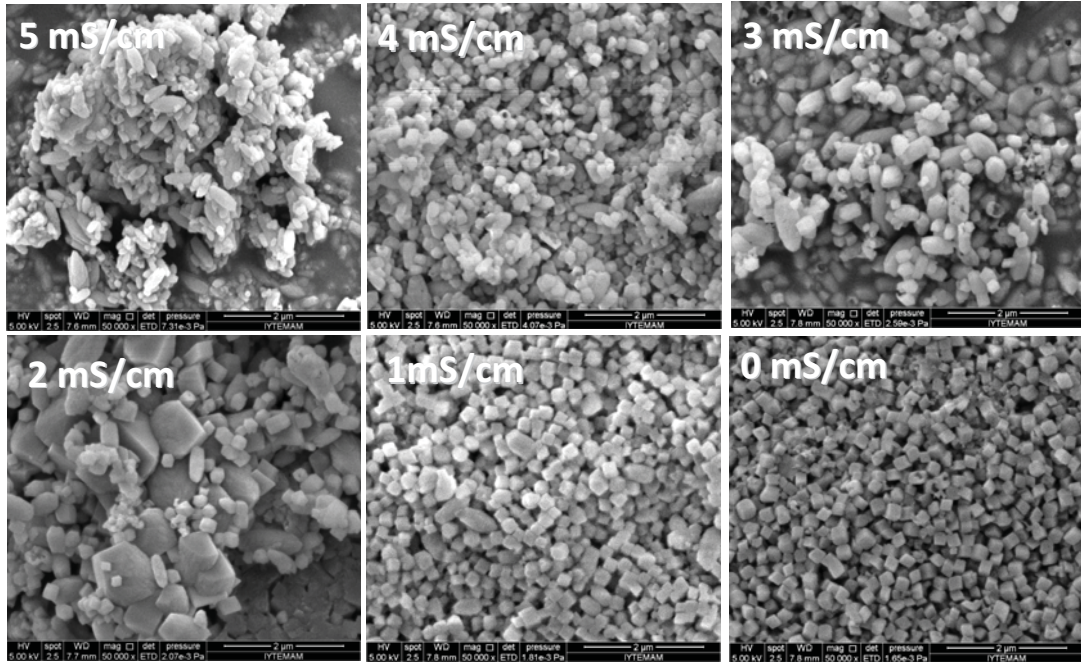
Şekil 109. Farklı Ca(OH)₂ akış hızlarında kristalizasyon sonunda elde edilen taneciklerin SEM görüntüleri

Farklı CO₂ akış hızlarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri Şekil 110'da gösterilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, en düşük CO₂ akış hızı olan 5 ml/s CO₂ akış hızında kristalizasyon hızı en yavaş ve dolayısıyla kristal dönüşüm zamanı en uzun olmuştur. Bu, tepkime kabına gaz fazın beslenmesi, ya da CO₂ 'in sıvı faz içerisinde difüzyon hızı ile yakından ilgilidir. Bu özel durum dışında kalan CO₂ akış hızlarında dönüşüm 90 dakika içerisinde tamamlanmıştır.



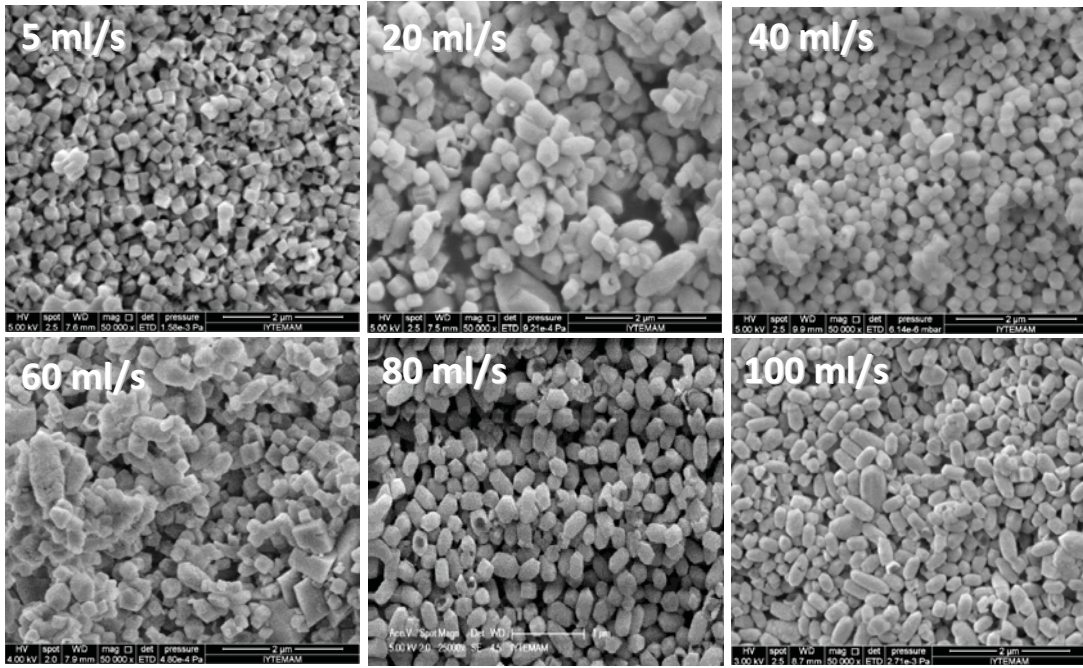
Şekil 110. Farklı CO₂ akış hızlarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri

CO₂ akış hızı 5 ml/s olduğu durumda kristalizasyon sürecinde elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 111'de verilmektedir. 2 µm büyütmede gösterilen bu görüntülerde, prizm tanesi şeklinde başlayan ilk tanecikler, kristalizasyon sürecinde, 2 mS/cm iletkenlik değerinde SEM görüntüsünde görüleceği üzere, bazı safsızlıkların varlığında, küçük tanecikler olarak neredeyse kübik taneciklere dönüşmektedir. Şekilden görüleceği üzere, üretilen tanecikler hemen hemen homojen bir boyut dağılımına sahiptirler.



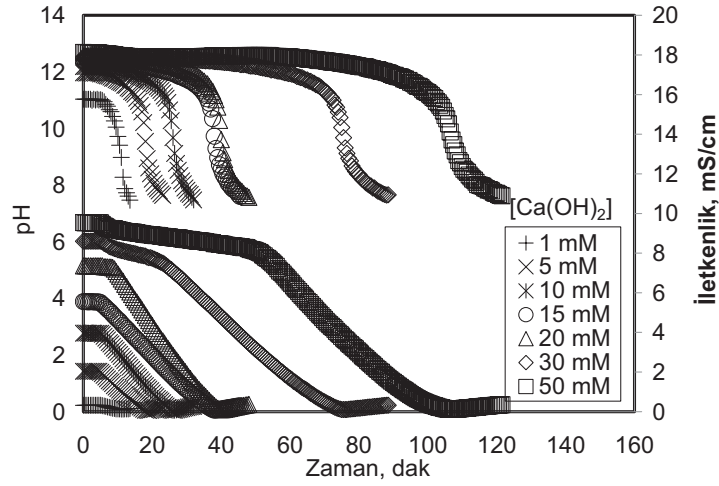
Şekil 111. CO₂ akış hızı 5 ml/s olduğu durumda kristalizasyon sürecinde elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüleri

Farklı CO₂ akış hızlarında kristalizasyon sonunda elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 112'de karşılaştırılmaktadır. Şekilden görüleceği üzere, farklı CO₂ akış hızlarına rağmen elde edilen CaCO₃ tanecikleri nano boyutlarda ve neredeyse homojen boyut dağılımındadırlar. CO₂ akış hızı arttıkça, taneciklerin daha çok topaklaşma yönünde bir eğilim içinde olması beklenmektedir. Ancak, büyük ölçekte çalışılan sistemde sıvı fazın akış hızının yüksek olması sebebiyle, işletim koşullarına bağlı olarak, topaklaşmanın minimum düzeylerde olduğu görülmektedir.



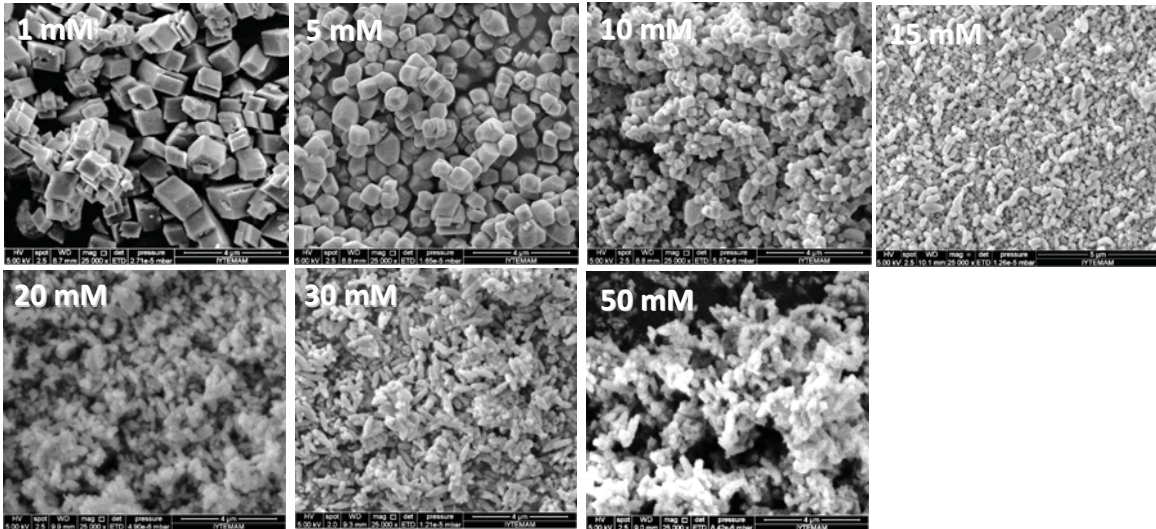
Şekil 112. Farklı CO₂ akış hızlarında kristalizasyon sonunda elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüleri

Farklı Ca(OH)₂ konsantrasyonlarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri Şekil 113'de verilmiştir. Şekilde iletkenlik değerlerinden görüleceği üzere, Ca(OH)₂'in çözünürlük konsantrasyonu altındaki konsantrasyonlarda ortama CO₂ girişi olur olmaz dönüşüm başlamaktadır. Ca(OH)₂'in çözünürlük konsantrasyonu üzerindeki konsantrasyonlarda ise kristalizasyon süresince tüketilen Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyonları yerine sıvı ortamda henüz çözünmeden bulunan Ca(OH)₂ katı fazın çözünmesiyle yenileri üretileceğinden, pH ve iletkenlik değerlerindeki azalma oldukça yavaş olmaktadır. Bu süreç tamamlandığında, pH ve iletkenlik değerleri beklendiği üzere düşük konsantrasyonlarda olduğu gibi benzer hızda azalmaya başlamaktadır. Labaratuvar ölçeğinde elde edilen bilgilerden, yüksek konsantrasyonlarda özellikle katı fazın yüzeyinde çekirdekleşerek büyüyen tanecikler topaklaşmış olarak kristal ortamında bulunmaktadır.



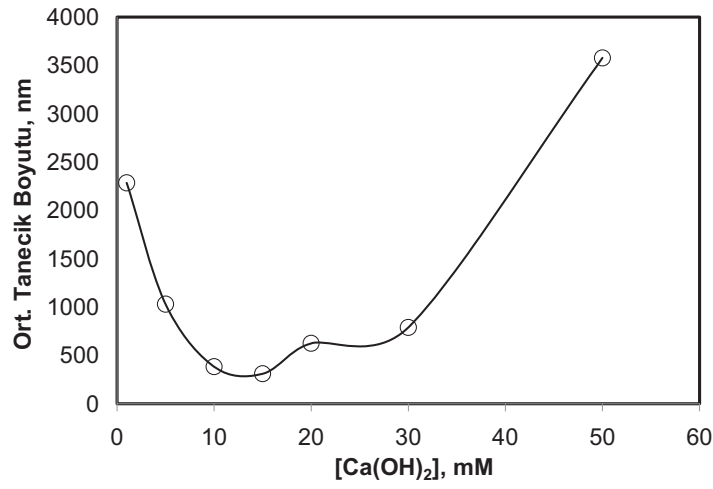
Şekil 113. Farklı Ca(OH)₂ konsantrasyonlarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri

Farklı Ca(OH)₂ konsantrasyonlarında kristalizasyon sonunda elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 114'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, Ca(OH)₂'in çözünürlük konsantrasyonu altındaki konsantrasyonlarda neredeyse mikron boyutlarda CaCO₃ tanecikleri elde edilirken, Ca(OH)₂'in çözünürlük konsantrasyonu değrine yakın konsantrasyonlarda oldukça homojen nano CaCO₃ tanecikleri elde edilmektedir. Ca(OH)₂'in çözünürlük konsantrasyonu üzerindeki konsantrasyonlarda ise nano tanecikler elde edilmektedir fakat bu taneciklerin daha çok topaklaşma içerisinde oldukları görülmektedir. Topaklaşmanın kristalizasyon mekanizmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.



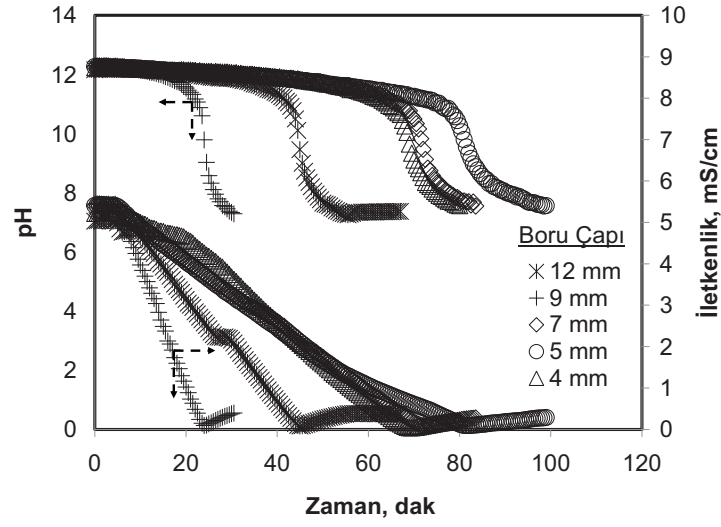
Şekil 114. Farklı Ca(OH)₂ konsantrasyonlarında kristalizasyon sonunda elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüleri

Farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonlarında üretilen CaCO_3 tanecikleri için ölçülen ortalama tanecik boyutu Şekil 115’de verilmiştir. Ortalama tanecik boyutu ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu arasındaki benzer bir ilişki laboratuvar ölçeğindeki deney düzeneğinden de elde edilmiş idi. Ölçülen ortalama tanecik boyutundan anlaşılan o ki, minimum tanecik boyutu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’in çözünürlük konsantrasyonu değerine yakın konsantrasyonlarda olmaktadır. Bu değer bu çalışmada 15 mM olarak tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda nano tanecikler elde edilebilmektedir fakat bunlar topaklaşmış olarak ortamda bulunmaktadırlar. Topaklaşma kristalizasyon mekanizmasının bir sonucu olup bu problemin çözümüne yönelik bir çalışma ileride yeni bir proje olarak denenebilir.



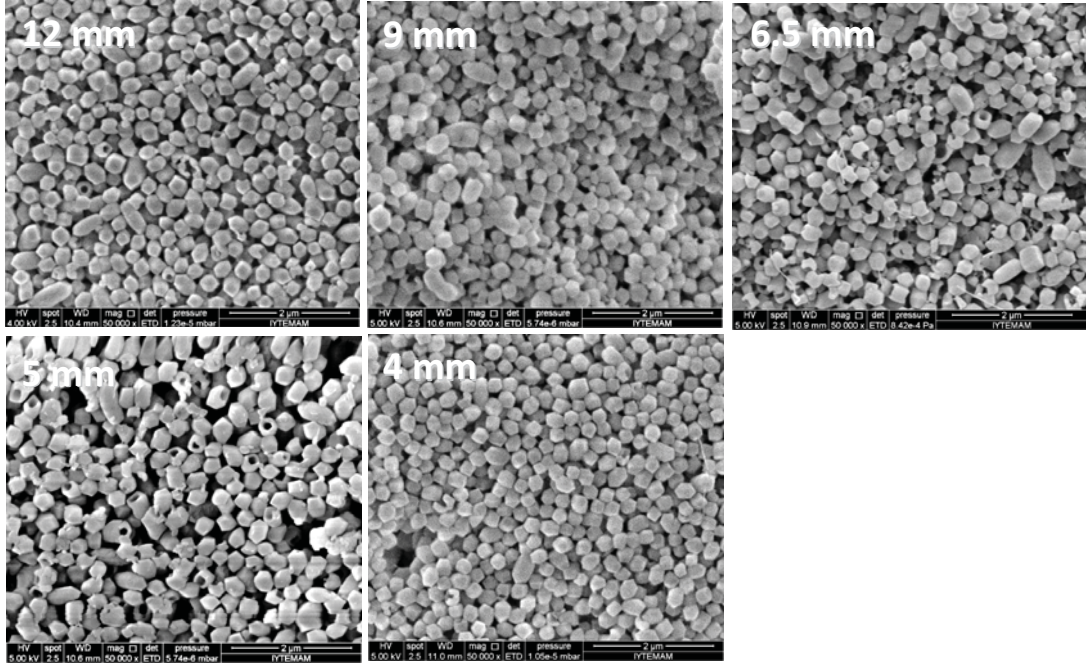
Şekil 115. Farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonlarında elde edilen CaCO_3 tanecikleri için ölçülen ortalama tanecik boyutu

Tepkime odasında CO_2 ile temasta bulunan silindirik sıvı akışı esnasında kristalizasyon hızı ve tanecik oluşumu üzerine etkilerini araştırmak üzere farklı boru çapları kullanılmıştır. Farklı boru çaplarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri Şekil 116’da verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, tepkime odasının büyük olmasından ve CO_2 gazının ortama verilme şekline bağlı olarak, yapılan ölçümlerde farklı boru çapları için belli bir trend görülememiştir. Ancak, her bir boru çapı için kristalizasyon 20 dak ile 80 dak arasında değişen sürelerde tamamlanmıştır.



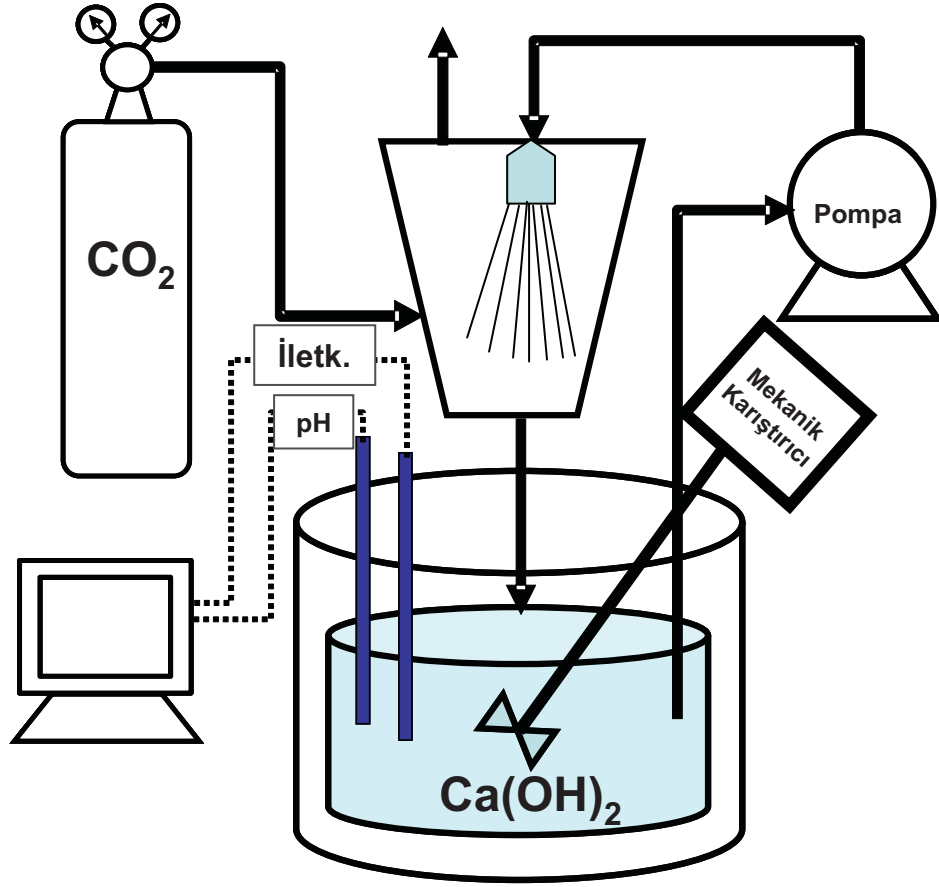
Şekil 116. Farklı boru çaplarında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri

Farklı boru çaplarında kristalizasyon sonunda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 117'de görülmektedir. Her bir boru çapı için elde edilen CaCO_3 tanecikleri nano boyutlarda, homojen boyut dağılımında, ve farklı morfolojilerdedirler. Kristalizasyon hızının yüksek olduğu, ya da kristalizasyon zamanının kısa sürede tamamlandığı 12 mm ve 9 mm çaplı borularda tanecikler genelde oval şekildedirler. Diğer taraftan, kristalizasyon hızının düşük olduğu, ya da kristalizasyon zamanının uzun sürede tamamlandığı 6.5 mm ve 5 mm çaplı borularda tanecikler genelde delikli yapıdadırlar. 4 mm çaplı borudan elde edilen CaCO_3 tanecikleri ise genelde daha küçük boyutlarda ve küresel'e yakın şekillerdedirler.



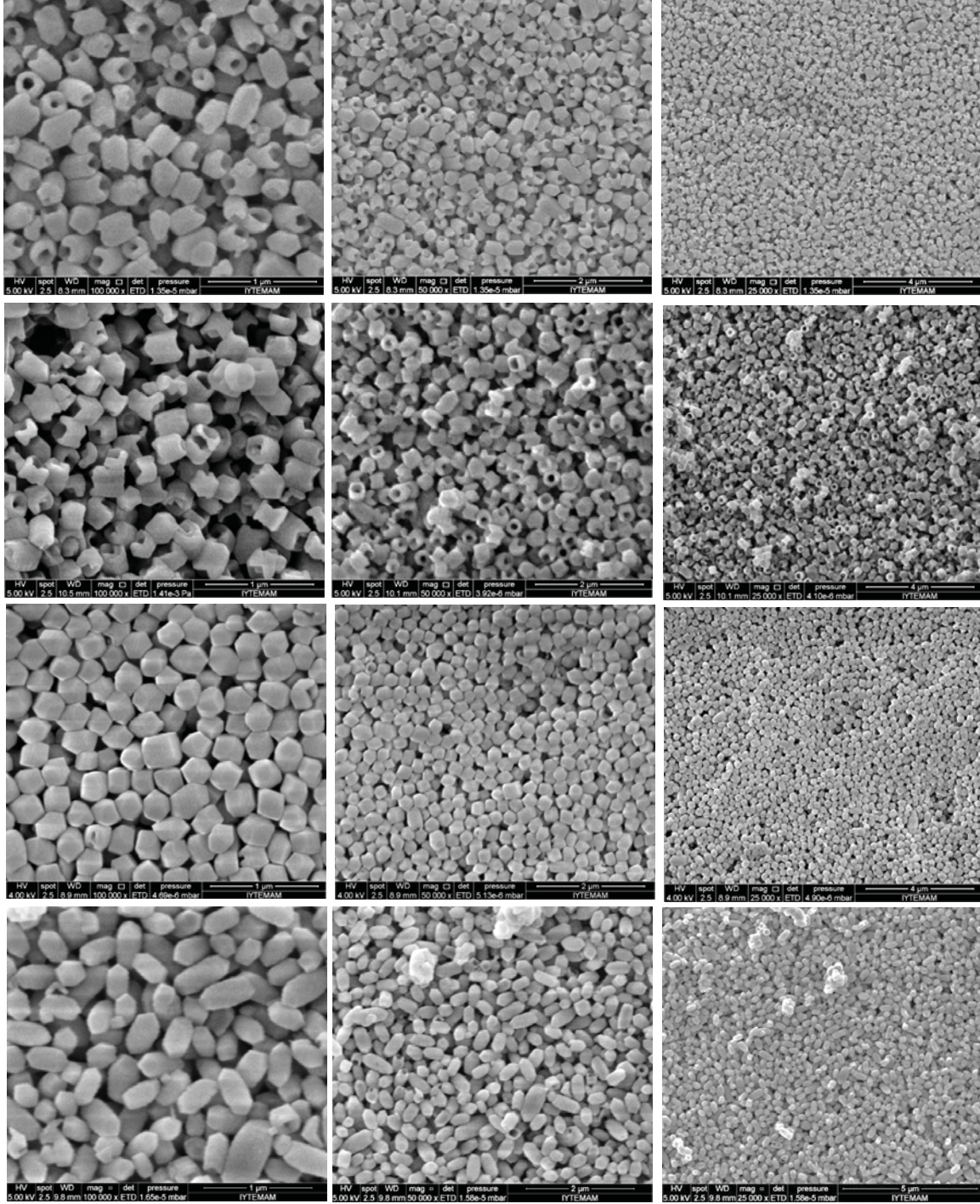
Şekil 117. Farklı boru çaplarında kristalizasyon sonunda elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri

Farklı boru çaplarında elde edilen CaCO_3 tanecikleri boyut olarak pek etkilenmemişlerdir. Bu çalışmanın sonunda, büyük ölçekte nano CaCO_3 tanecikleri üretmek üzere Şekil 118’de gösterilen deney düzeneği tasarlanmıştır. Deney düzeneğinde görüleceği üzere, bir stabilizasyon tankı içerisinde bulunan Ca(OH)_2 çözeltisi, büyük ölçekte bir pompa vasıtasıyla alınarak, tepkime kabına göndermekte, tepkime kabında sıvı çözelti delik çapı yaklaşık 0.2 mm olan bir yağmurlama sisteminden geçerek ortamda buluna CO_2 gazı ile temas etmektedir.



Şekil 118. Büyük ölçekte nano CaCO_3 tanecikleri üretim düzeneği

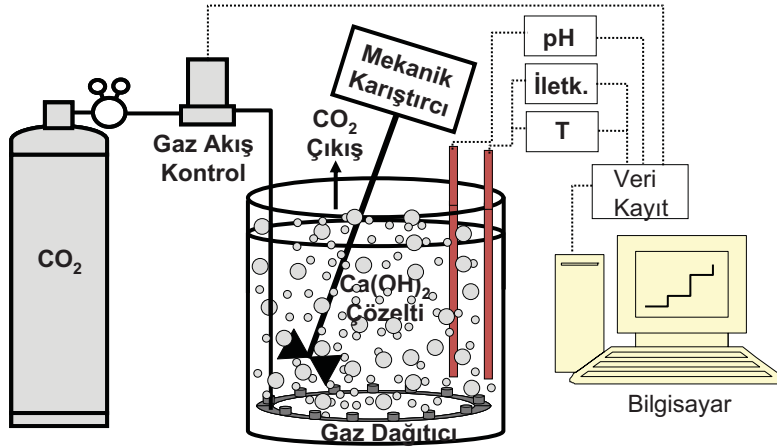
Mevcut düzenek ile elde edilen bazı CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 119'da gösterilmektedir. Şekilde, 1 μm , 2 μm , ve 4 μm büyütmelerde görüntüler karşılaştırılmıştır. Görüntülerden görüleceği üzere, elde edilen CaCO_3 tanecikleri nano boyutlarındadırlar. Boyut dağılımları neredeyse homojendir. Taneciklerin birbirleri ile etkileşimleri oldukça az ve topaklaşma problemi neredeyse yoktur. Farklı morfolojilerde nano CaCO_3 tanecikleri üretilebilmektedir. En önemlisi, bu taneciklerin üretimi tekrarlanabilir, yeniden üretilebilirdir. Geliştirilen yöntem hedefler doğrultusunda çalışmaktadır.



Şekil 119. Geliştirilen büyük ölçek kristalizasyon sisteminde üretilen bazı CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüleri

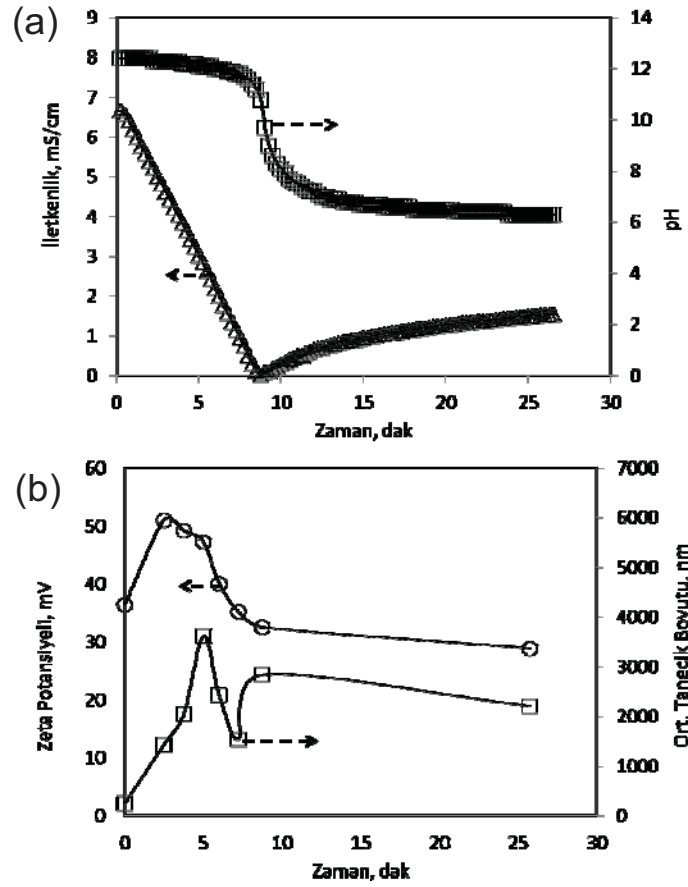
4.10. Karıştırılmalı Tank ile Nano CaCO_3 Üretimi İçin Yöntem Geliştirme

Karıştırılmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla CaCO_3 üretimi için kullanılan tipik bir düzenek Şekil 120'de gösterilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, CO_2 bir dağıtıcı vasıtasıyla Ca(OH)_2 çözeltisi bulunun bir tankın dibinden verilmekte ve tankı terk edinceye kadar çözelti içerisinde çözünmektedir. Bu esnada, çözeltinin her bir noktasında, bir yandan kristalizasyon olurken, diğer yandan bölgesel olarak pH değerlerinde bir değişim olabilmektedir.



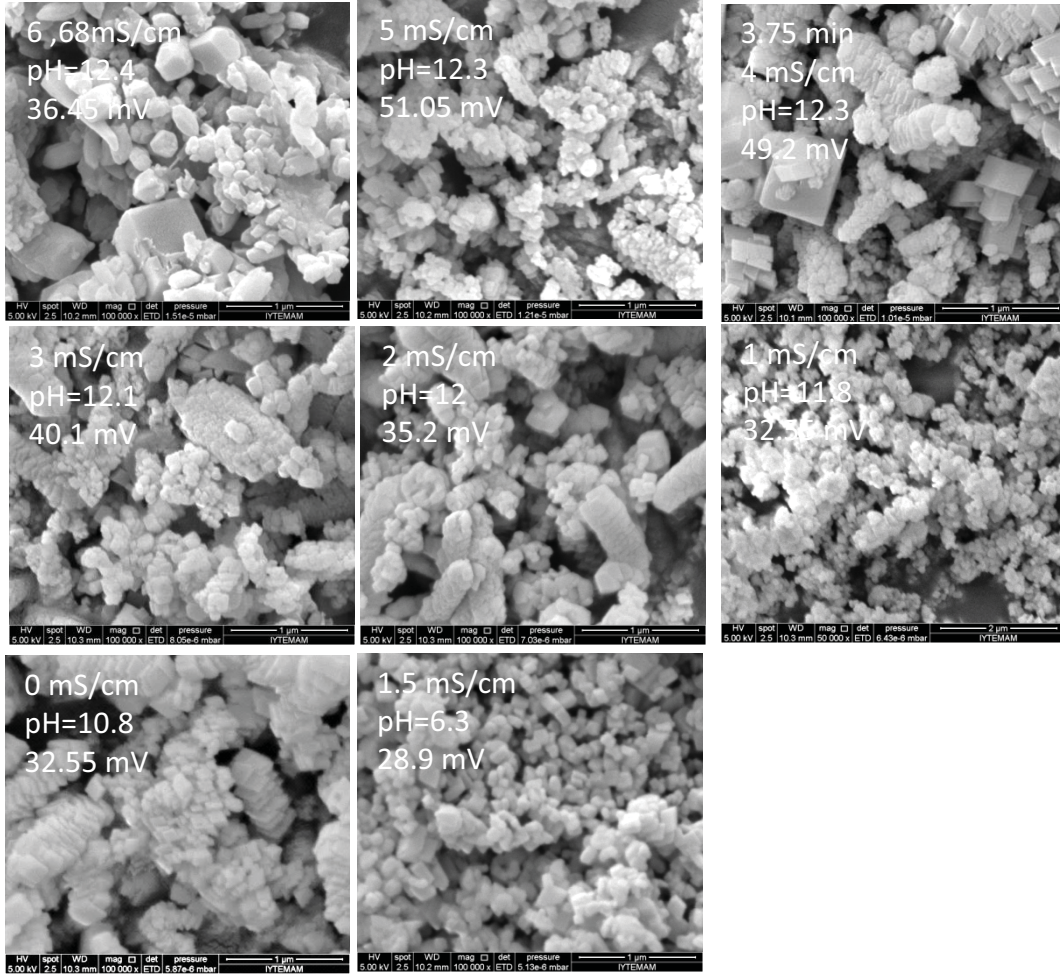
Şekil 120. Karıştırılmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla CaCO_3 üretimi

Karıştırılmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla CaCO_3 üretimi esnasında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri ile zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu Şekil 121'de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, kristalizasyon hızı oldukça yüksektir. Tanecikler çok kısa bir zamanda oluşmaktadır. Oluşan tanecikler için zeta potansiyeli değeri +30 mV'dan büyüktür. Ancak, dönüşüm süreci boyunca zeta potansiyel değeri hafif azalmaktadır. Öte yandan ölçülen ortalama tanecik boyutu ilk başlarda artmakta, daha sonra azalmakta ve yeniden artmaktadır. Zeta potansiyel değeri +30 mV'dan büyük olmasına rağmen ortalama tanecik boyutunun $2 \mu\text{m}$ 'dan büyük olması pek olağan karşılanmamıştır.

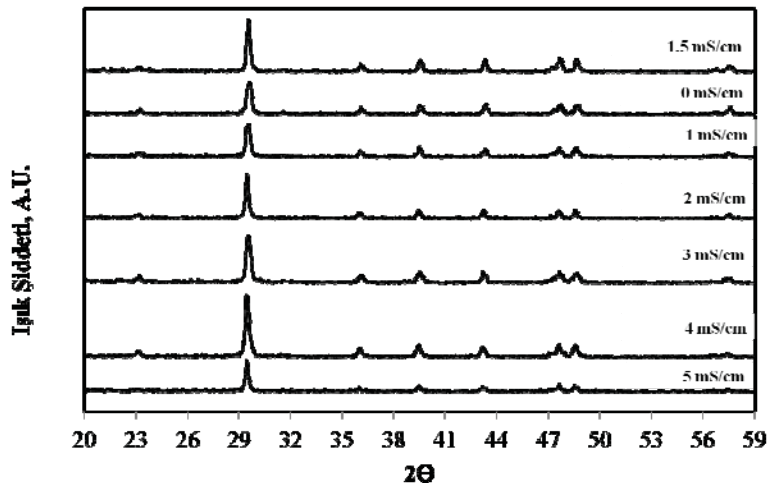


Şekil 121. Karıştırmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla CaCO₃ üretimi esnasında ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri ile (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu

Karıştırmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla üretilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüsü Şekil 122’de gösterilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, kristalizasyonun ilk aşamalarında mikron altı boyutlarda CaCO₃ tanecikleri oluşmaktadır, ancak bu tanecikler hemen topaklaşarak zincir yapıda mikron boyutlarında tanelere dönüşmektedirler. Kristalizasyonun son aşamasında, ortam pH’ının da düşmesiyle topaklaşmış nano tanecikler yeniden ayrılarak, topaklaşmış nano taneciklere dönüşmektedirler. Üretilen bu taneciklerin XRD grafikleri Şekil 123’de verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere, kristalizasyonun tüm aşamalarında üretilen taneciklerin kalsit oldukları anlaşılmaktadır.

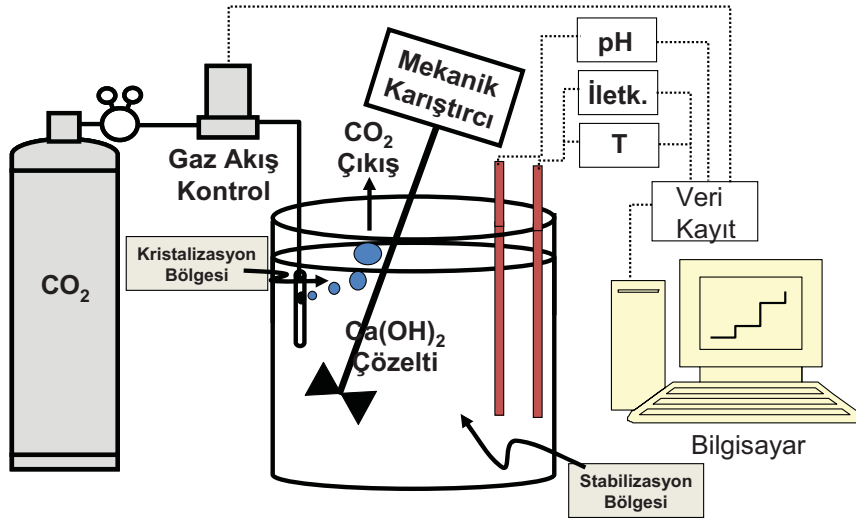


Şekil 122. Karıştırmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla üretilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü



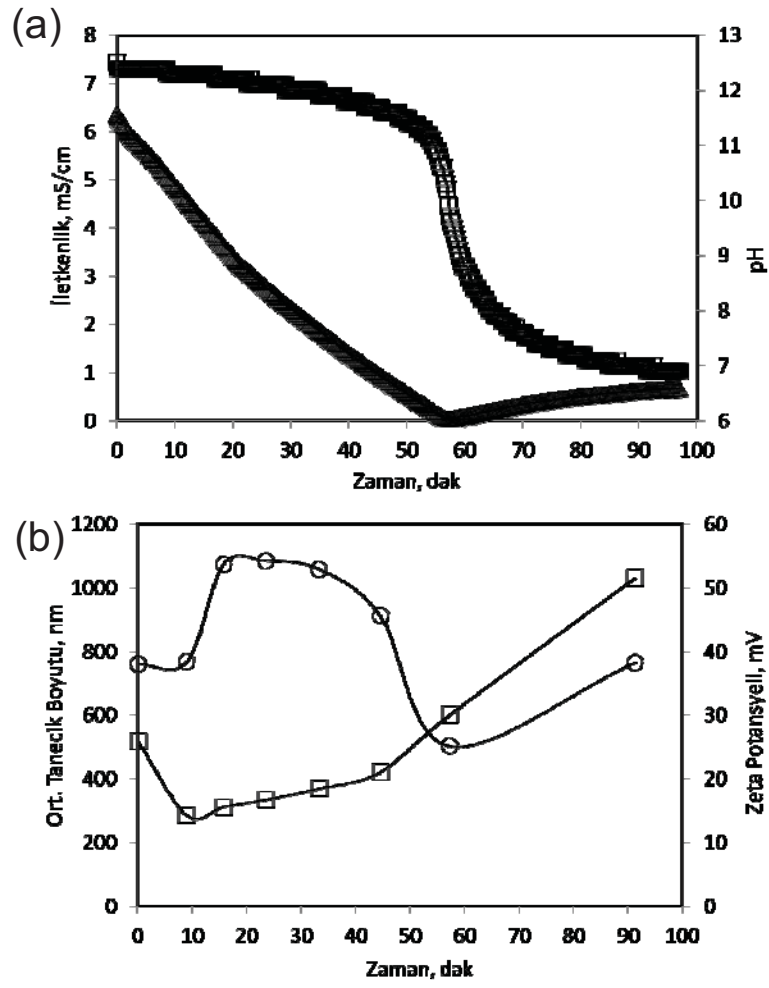
Şekil 123. Karıştırmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla üretilen CaCO_3 taneciklerinin XRD grafikleri

Karıştırılmalı bir tank içerisinde bir gaz dağıtıcı yardımıyla üretilen CaCO_3 taneciklerinin nano boyutlarda fakat topaklaşmış olarak bulunmalarının nedeni CO_2 'in ortamda dağıtılmasından kaynaklı olabilir. CaCO_3 taneciklerinin Ca(OH)_2 içerisinde stabilizasyonu Bölüm 4.3'de izah edilmiş idi. Geliştirilen yöntemde, CO_2 ortamında nano CaCO_3 taneciklerinin sentezlenmesi ve çok kısa bir süre içerisinde Ca(OH)_2 çözeltisi içerisinde alınarak stabilizasyonunun sağlanması hedeflenmektedir. Bu düşünceyle, nano CaCO_3 tanecikleri üretmek üzere geliştirilen karıştırılmalı tank tepkime kabı Şekil 124'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, karıştırılmalı tank içerisinde bir kristalizasyon bölgesi, bir de stabilizasyon bölgesi bulunmaktadır. Düşüncemizin test edilebilmesi için, CO_2 ortama bir delikten baloncuklar halinde verilmektedir. Baloncuklar sıvı Ca(OH)_2 çözeltisi ile kısa bir temas süresi ardından atmosfere ulaşmaktadır. Bu esnada oluşan CaCO_3 tanecikleri karıştırmanın etkisiyle Ca(OH)_2 çözeltisi içerisinde dağılmaktadır.



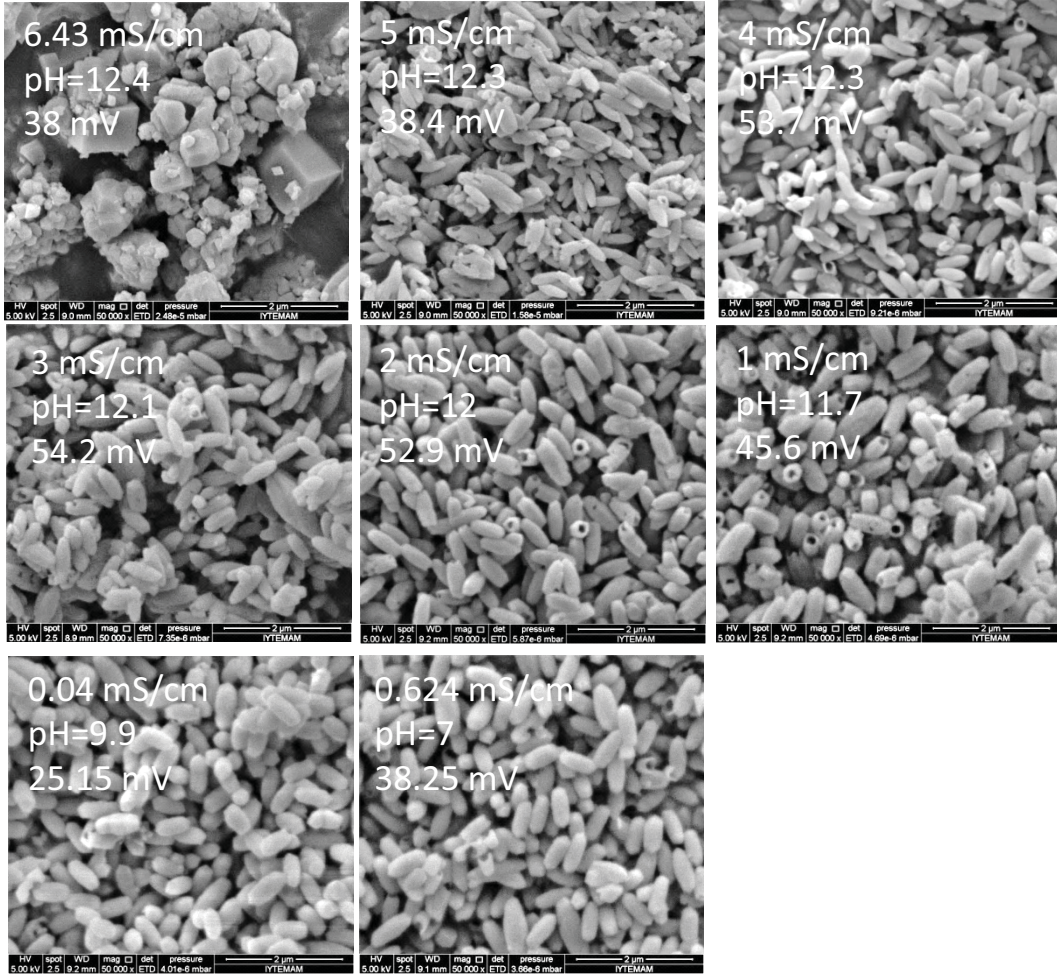
Şekil 124. Nano CaCO_3 tanecikleri üretmek üzere geliştirilen karıştırılmalı tank tepkime kabı

Geliştirilen karıştırılmalı tank tepkime kabı için ölçülen pH ve iletkenlik değerleri ile zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu Şekil 125'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, kristalizasyon 60 dakika gibi bir sürede tamamlanmıştır. Zeta potansiyel değeri tipik olarak 30 mV değerinin üzerindedir, ancak iletkenlik değeri 0.0 mS/cm değerine yaklaşırken pH ve iletkenlik değerleri düşmektedir. Bu esnada zeta potansiyel değeri hafif artma eğiliminde iken ortalama tanecik boyutu, bu evrede daha hızlı artmaktadır.



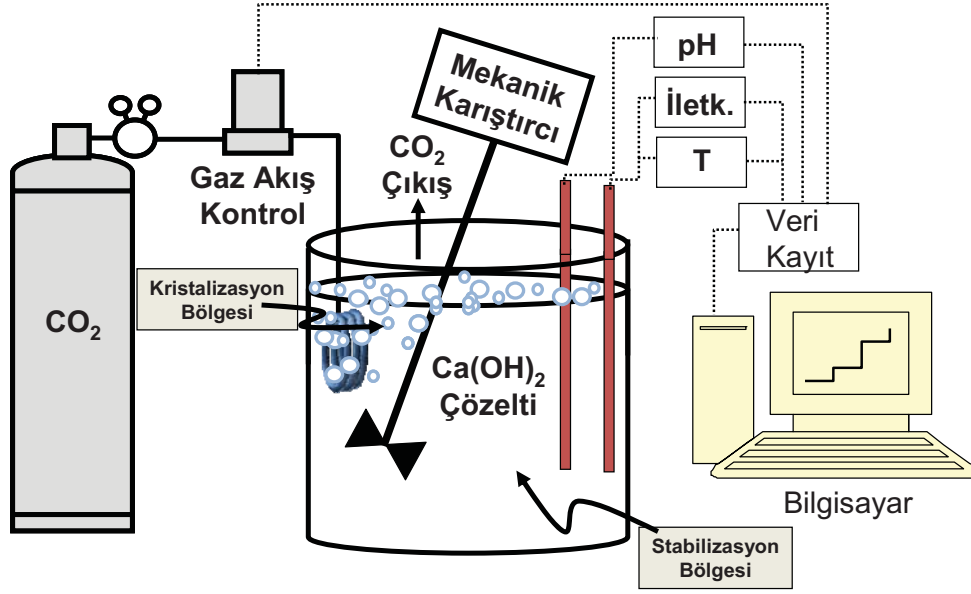
Şekil 125. Geliştirilen karıştırmalı tank tepkime kabı için ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri ile (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu

Geliştirilen karıştırmalı tank tepkime kabı ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 126'da görülmektedir. Şekilde görüleceği üzere, Ca(OH)_2 çözeltisi içerisinde CO_2 köpükçükleri kontrollü bir şekilde verildiğinde ve oluşan tanecikler Ca(OH)_2 çözeltisi içerisinde stabilize edildiklerinde topaklaşma problemi olmaksızın nano tanecikler elde edilebilmektedir. Kristalizasyonun ilk aşamalarında prinç tanesi şeklinde CaCO_3 tanecikleri üretilmekte, bu taneciklerden zaman zaman içi boş tanecikler meydana gelmekte, ancak kristalizasyonun son aşamalarında oval şekilde CaCO_3 nano tanecikleri elde edilmektedir. Bu dönüşüm mekanizması, yukarıda bahsedilen kısa penetrasyon yöntemi dönüşüm mekanizması ile hemen hemen benzerdir.



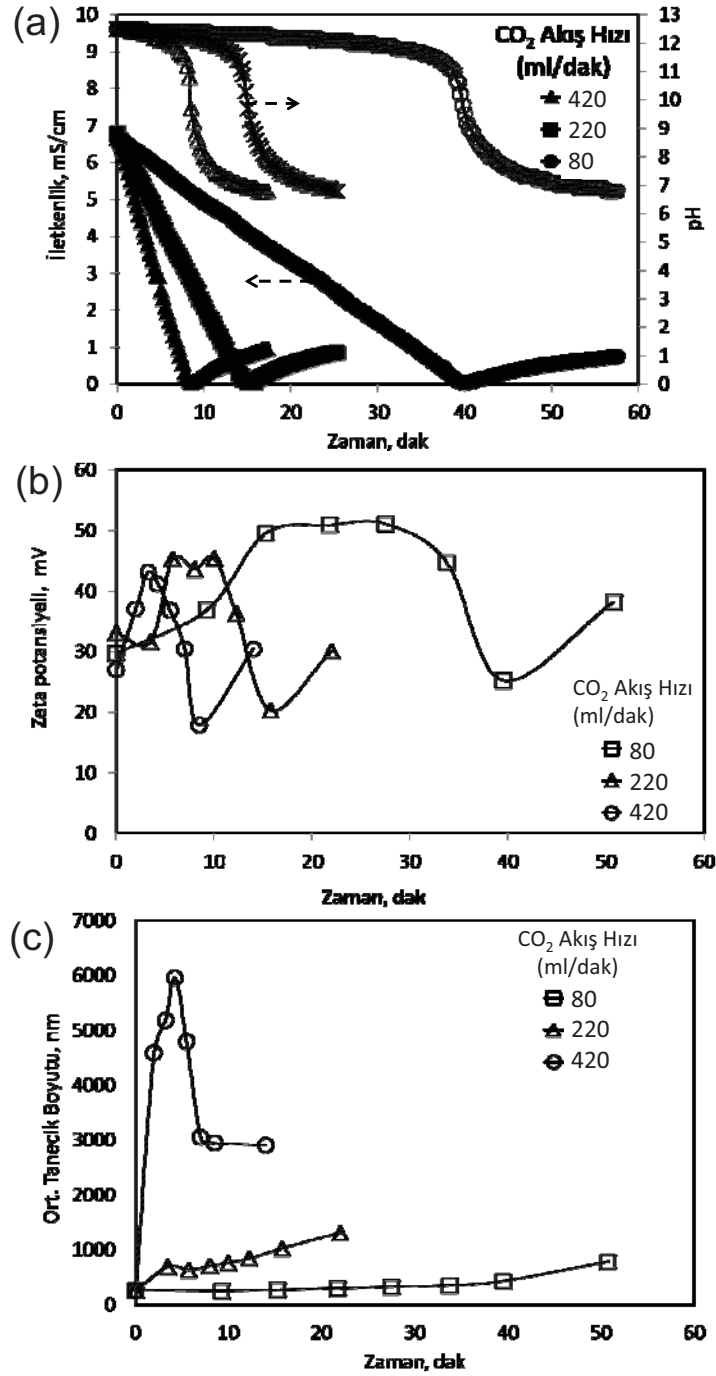
Şekil 126. Geliştirilen karıştırırmalı tank tepkime kabı ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri

Geliştirilen karıştırırmalı tank yöntemiyle çok daha küçük tanecikler elde etmek mümkündür. CO_2 gazı akış hızının yüksek olduğu durumda oluşan nano CaCO_3 tanecikleri, stabilizasyon bölgesinde yeterince kısa bir zamanda alınabilirse, henüz topaklaşma olmadan yaklaşık 50 nm'den küçük tanecikler üretilebilir. Bu amaçla, karıştırırmalı tank ile büyük ölçekte nano CaCO_3 eldesi için Şekil 127'de gösterilen bir düzenek tasarlanmıştır. Bu düzende CO_2 , 1 cm çapında, yaklaşık 0.2 mm büyüklüğünde delikleri olan helozonik bir sarmal boru vasıtasıyla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisinin hemen yüzeye yakın bir bölgesinden sıvı faza verilmektedir. Kristalizasyon bölgesi olarak adlandırdığımız bu bölgede CaCO_3 taneciklerinin oluşması sağlanmakta, ve karıştırmanın etkisiyle bu taneciklerin çok kısa bir sürede $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi içerisinde dağıtılarak stabiliteilerinin sağlanması hedeflenmektedir.



Şekil 127. Karıştırılmalı tank ile büyük ölçekte nano CaCO₃ eldesi için geliştirilen düzenek

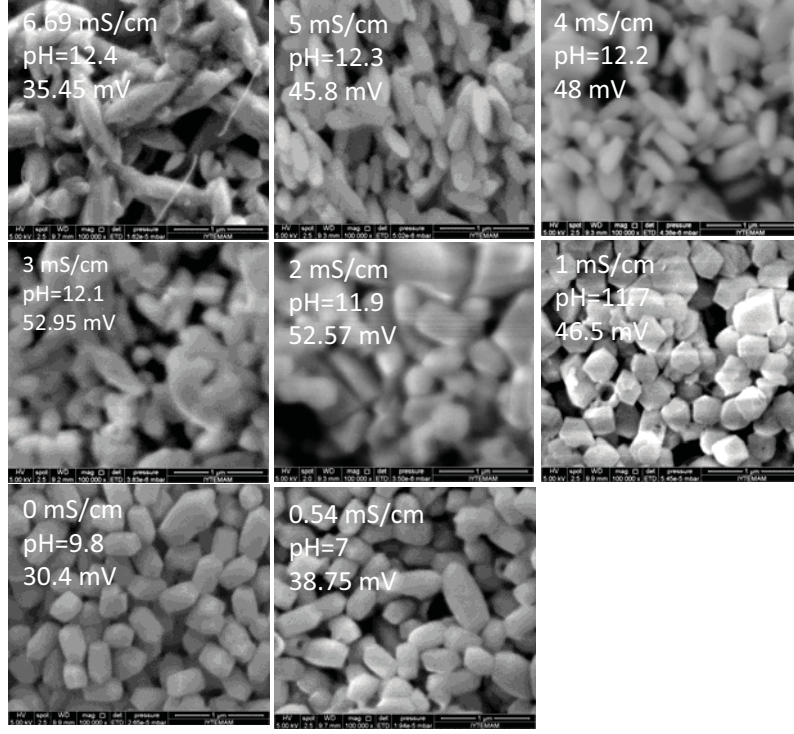
Geliştirilen karıştırılmalı tank ile 80 ml/dak, 220 ml/dak, ve 420 ml/dak CO₂ akış hızlarında CaCO₃ üretimi gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon esnasında ölçülen pH ve iletkenlik değerleri ile zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu Şekil 128'de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, CO₂ akış hızı arttıkça, kristalizasyon hızı artmakta, taneciklerin oluşum zamanı daha kısa sürede olmaktadır. Bu esnada oluşan taneciklerin zeta potansiyeli +30 mV'un üzerinde olmakta, ancak kristalizasyonun sonlanma aşamalarına doğru zeta potansiyel değeri hafif düşmekte, oluşan taneciklerin çözünmesiyle zeta potansiyel değerlerinde hafif bir artma olmaktadır. Öte yandan, ortalama tanecik boyutu CO₂'in yüksek akış hızlarında 6 µm boyutlarına kadar çıkmakta, kristalizasyonun ilerleyen aşamalarında 3 µm mertebelerine kadar düşmektedir. Düşük akış hızlarında ölçülen ortalama tanecik boyutu 1 µm'den küçük olduğu görülmektedir.



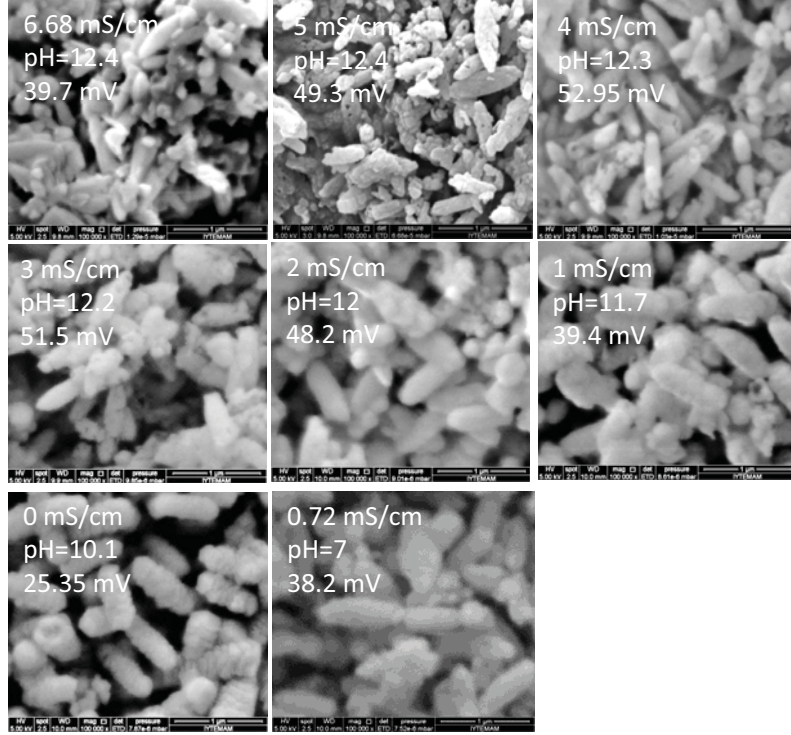
Şekil 128. Geliştirilen karıştırılmalı tank ile farklı CO₂ akış hızlarında CaCO₃ eldesi esnasında ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri, (b) zeta potansiyeli, (c) ortalama tanecik boyutu

Geliştirilen karıştırılmalı tank ile farklı CO₂ akış hızlarında elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüleri sırayla Şekil 129, Şekil 130, ve Şekil 131’de verilmiştir. Şekil 129’da görüleceği üzere, düşük CO₂ akış hızında oluşan CaCO₃ tanecikleri oval şekilde ve topaklaşma problemi hemen hemen görülmemektedir. CO₂ akış hızı artırılığında Şekil 130’da görüldüğü üzere genelde zincir yapıda ve hafif topaklaşmış CaCO₃ tanecikleri elde

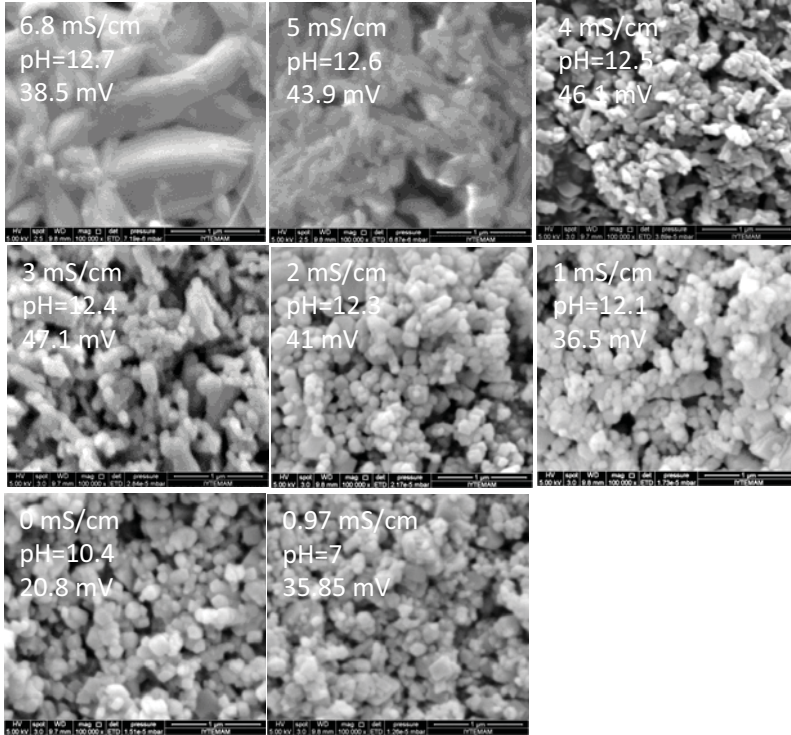
edilmektedir. CO₂ akış hızı daha da artırıldığında, Şekil 131’de görüldüğü üzere, çok daha küçük nano CaCO₃ tanecikleri elde edilmekte, ancak bu tanecikler ortamda topaklaşmış halde bulunmaktadır.



Şekil 129. Geliştirilen karıştırırmalı tank ile 80 ml/dak CO₂ akış hızında elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüsü



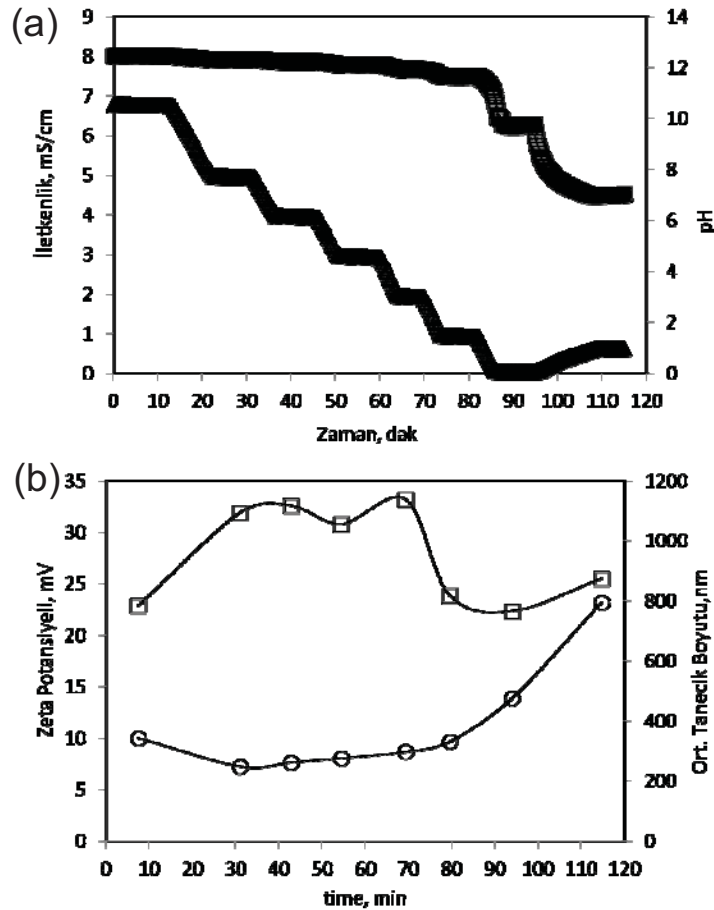
Şekil 130. Geliştirilen karıştırımlı tank ile 220 ml/dak CO₂ akış hızında elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüsü



Şekil 131. Geliştirilen karıştırımlı tank ile 420 ml/dak CO₂ akış hızında elde edilen CaCO₃ taneciklerinin SEM görüntüsü

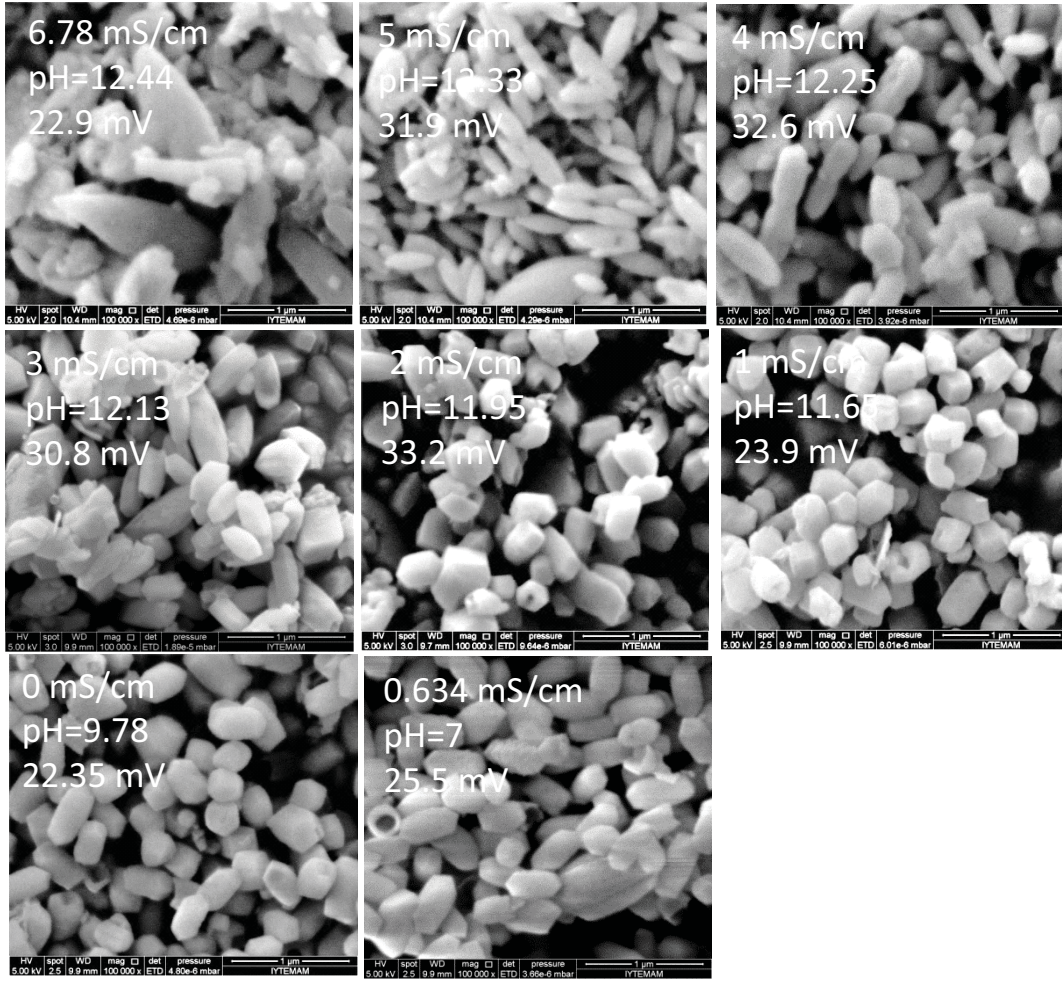
Şekil 131'de görüldüğü üzere, çok daha nano fakat topaklaşmış CaCO_3 tanecikleri üretilmektedir. Topaklaşma probleminin üstesinden gelmek ve daha nano CaCO_3 tanecikleri üretebilmek üzere iki yöntem denenmiştir. Bunlardan ilki, kesikli yöntem, diğeri ise, jet akış hızı yöntemidir.

Karıştırmalı tank içinde kesikli yöntem ile CaCO_3 eldesinde ölçülen pH ve iletkenlik değerleri ile zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu Şekil 132'de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, CO_2 'in ortama verilmesiyle belli bir dönüşüm sağlanmış, bu andan itibaren oluşan taneciklerin stabilizasyonu için CO_2 akışı kesilmiştir. Bu süreç dönüşüm tamamlanıncaya kadar devam etmiştir. Bu esnada elde edilen zeta potansiyel değerleri +30 mV değerinden büyüktür. Ancak, kristalizasyonun son aşamasında zeta potansiyel değeri tipik olarak hafif azalmıştır. Ölçülen ortalama tanecik boyutu yaklaşık 250 nm civarındadır. Ancak, ortalama tanecik boyutu kristalizasyonun sonlarına doğru hafif artma göstermiştir.



Şekil 132. Karıştırmalı tank içinde kesikli yöntem ile CaCO_3 eldesinde ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri ile, (b) zeta potansiyeli ve tanecik boyutu

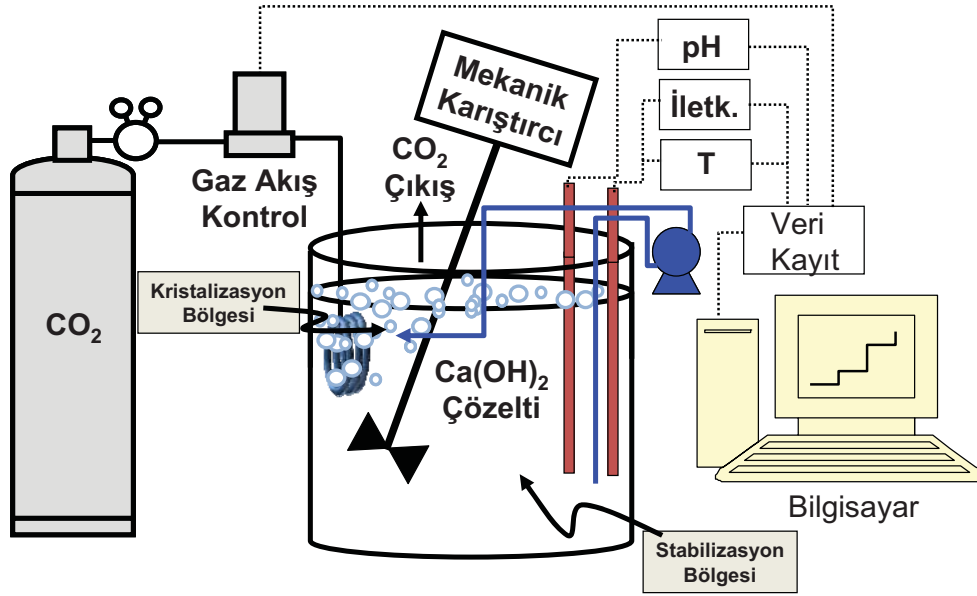
Karıştırırmalı tank içinde kesikli yöntem ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 133'de verilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, başlangıçta pirinç tanesi şeklinde oluşan nano CaCO_3 tanecikleri kristalizasyon süresince çözünerek daha yuvarlak nano taneciklere dönüşmektedir. Üretilen nano CaCO_3 taneciklerinin stabilizasyonu için kesikli yöntem tercih edilebilir.



Şekil 133. Karıştırırmalı tank içinde kesikli yöntem ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü

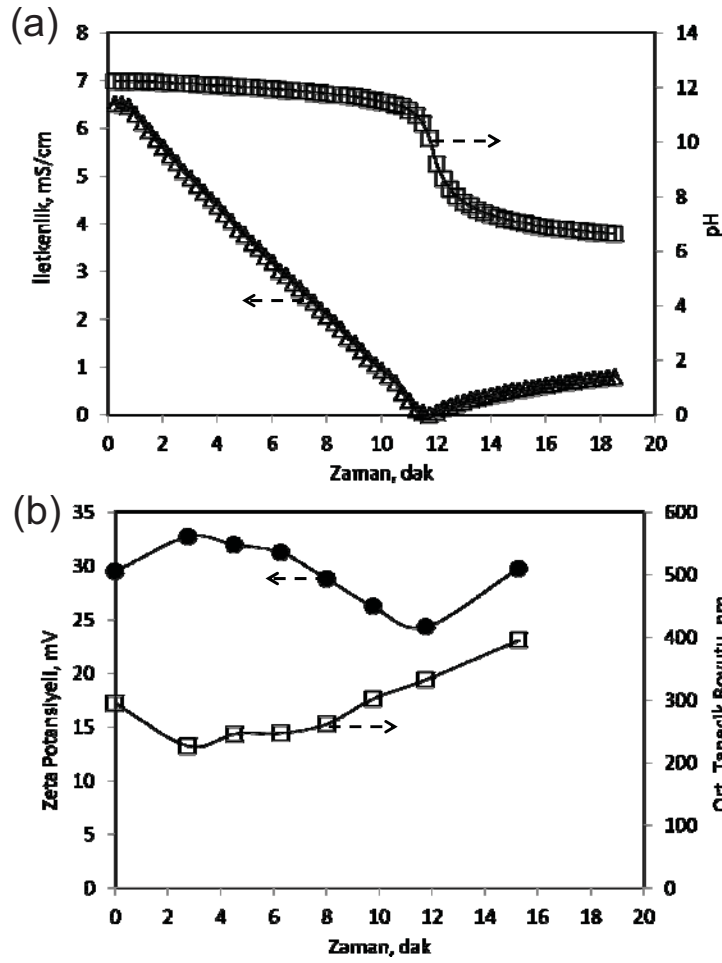
Karıştırırmalı tank içinde jet akış hızı yöntemi ile CaCO_3 eldesi için geliştirilen düzenek Şekil 134'de verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere, CO_2 çözelti içerisinde yüksek hızda verilirken, bir pompa vasıtasıyla tankın stabilizasyon bölgesinden alınan çözelti bir borulu akış vasıtasıyla doğrudan kristalizasyon bölgesine jet akış hızıyla verilmektedir. Burada amaç,

oluşan nano CaCO_3 taneciklerinin topaklaşmaya meydan vermeden stabilizasyon bölgesine almak ve stabil nano CaCO_3 tanecikleri üretmektir.



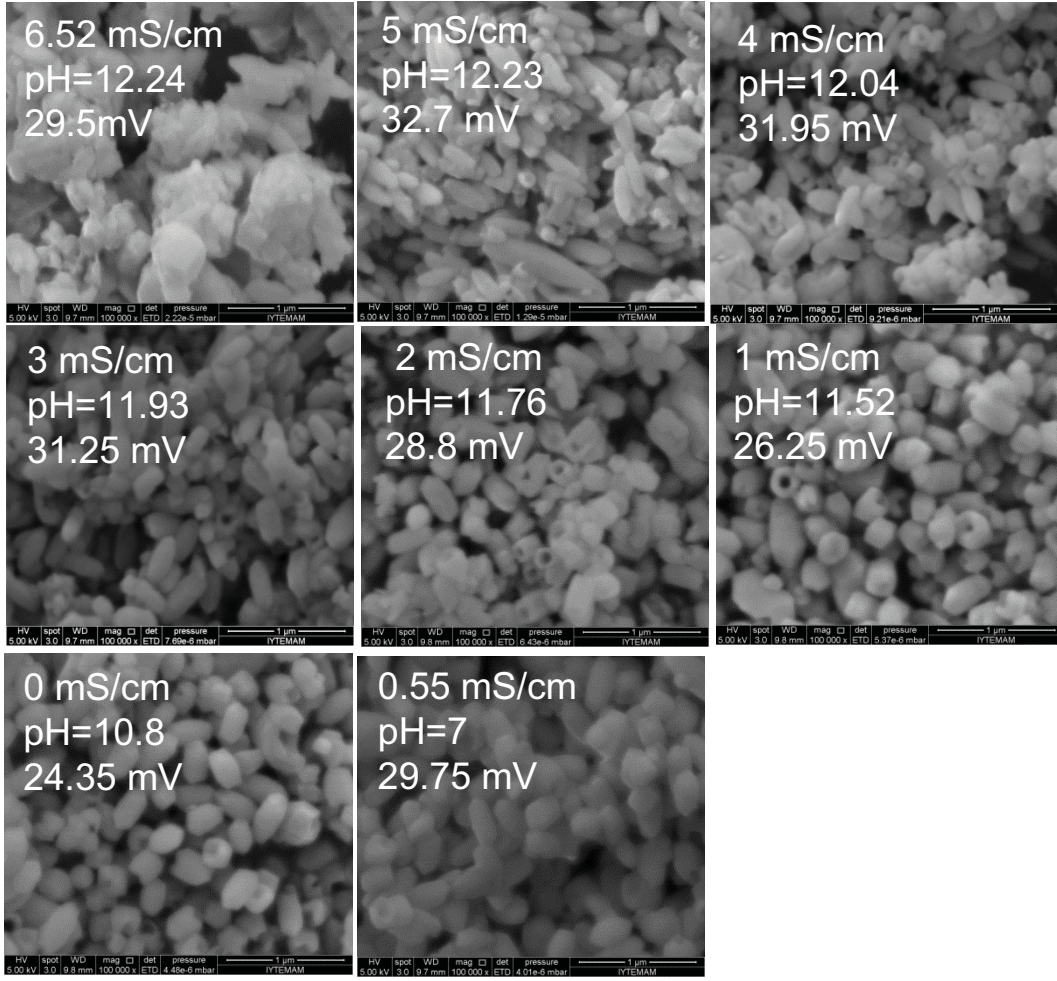
Şekil 134. Karıştırılmalı tank içinde jet akış hızı yöntemi ile CaCO_3 eldesi için geliştirilen düzenek

Karıştırılmalı tank içinde jet akış hızı yöntemi ile CaCO_3 eldesinde ölçülen pH ve iletkenlik değerleri ile zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu Şekil 135'de verilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, kristalizasyon 12 dak gibi bir sürede tamamlanmıştır. Zeta potansiyel değeri 30 mV civarındadır. Ölçülen tanecik boyutundaki değişim yok denecek kadar azdır.



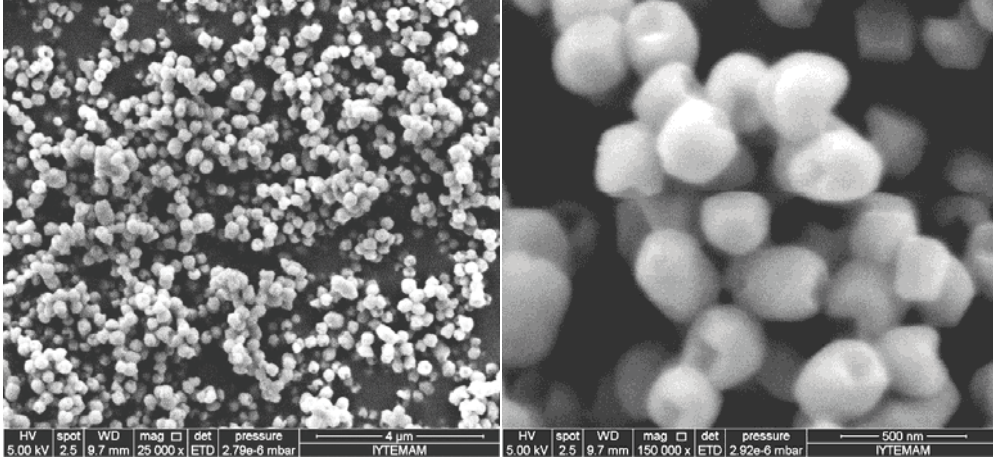
Şekil 135. Karıştırmalı tank içinde jet akış hızı yöntemi ile CaCO_3 eldesinde ölçülen (a) pH ve iletkenlik değerleri ile, (b) zeta potansiyeli ve ortalama tanecik boyutu

Karıştırmalı tank içinde jet akış hızı yöntemi ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüleri Şekil 136'da verilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, yüksek CO_2 akış hızında topaklaşmaya meyilli nano CaCO_3 tanecikleri jet akış hızı sayesinde kristalizasyon bölgesinden alınarak stabilizasyon bölgesine taşınmakta ve daha stabil CaCO_3 tanecikleri elde edilebilmektedir. Elde edilen tanecikler, yukarıda gösterildiği gibi geliştirilen kısa penetrasyon yönteminde elde edilen taneciklere benzemektedirler.



Şekil 136. Karıştırmalı tank içinde jet akış hızı yöntemi ile elde edilen CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü

Farklı çalışma koşullarında daha homojen dağılımlı nano CaCO_3 tanecikleri elde edilebilmektedir. Örnek olarak, Şekil 137’de jet akış hızı yöntemi ile elde edilen homojen boyut dağılımlarda nano CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü verilmektedir. Şekilde görüleceği üzere, nano boyutta, homojen boyut dağılımında, farklı üretim yöntemleriyle nano CaCO_3 tanecikleri üretebileceği TÜBİTAK destekli mevcut çalışmada gösterilmiştir.



Şekil 137. Jet akış hızı yöntemi ile elde edilen homojen dağılımlı nano CaCO_3 taneciklerinin SEM görüntüsü

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, nano boyutta, homojen boyut dağılımında, ve farklı morfolojilerde CaCO_3 üretmek, ve büyük ölçekte ve istenen özelliklerde CaCO_3 üretebilmek için prosesler geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada ilk olarak Kimyasal yöntem ile kristalizasyon mekanizması ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, Ca^{++} ve $\text{CO}_3^{=}$ iyonlarını farklı hızlarda karıştırarak oluşan küçük taneciklerin topaklaşarak kümeleştikleri görülmüştür. Kimyasal yöntemde iyonların çok yavaş ve kontrollü bir şekilde karıştırılabildiğinde, nano CaCO_3 taneciklerinin üretilbileceği değerlendirilmektedir.

CaCO_3 'ün Ca(OH)_2 içerisinde stabilize olduğu görülmüştür. Ticari CaCO_3 'ün zeta potansiyel değeri yaklaşık -10 mV olarak ölçülmüştür. Ancak, CaCO_3 tanecikleri Ca(OH)_2 çözeltisi içerisinde dağıtıldığında zeta potansiyel değeri +30 mV'un üzerine çıkmıştır. Ayrıca, CaCO_3 'ün kendi çözeltisi içerisindeyken görülmeyen, fakat Ca(OH)_2 çözeltisi içerisindeyken CaCO_3 tanecikleri üzerinde gözle görülür erozyonlar olduğu görülmüştür. Buna ilave olarak, CaCO_3 taneleri üzerinde nano boyutlarda yer yer agregate tanecikler olduğu görülmüş ve yüzeyin bir tür yeni iyonlarla kaplandığı değerlendirilmiştir. Sonuçta, CaCO_3 'ün Ca(OH)_2 içerisinde stabil olduğu anlaşılmıştır.

Karbonizasyon yöntemi ile kristalizasyon için gerekli olan karbon dioksit (CO_2)'ün çok yavaş ve kontrollü olarak Ca(OH)_2 çözeltisi içerisine ilavesi ile nano CaCO_3 tanecikleri üretilbileceği düşünülmüş ve buna yönelik yöntemler ve deney düzenekleri tasarlanmıştır.

CO₂'in Ca(OH)₂ çözeltisine transfer hızı gaz-sıvı ara yüzeyine bağlı olduğu değerlendirilmiş ve bir mini reaktör sistemi tasarlanmıştır. CO₂'in dar bir alanda mini reaktörün sıvı yüzeyinden Ca(OH)₂ çözeltisine verilmesiyle nano CaCO₃ taneciklerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Ancak, oluşan tanecikler daha çok topaklaşma eğilimi içinde oldukları görülmüştür.

CO₂'in ortama kontrollü verilebilmesi için kısa penetrasyon yöntemi geliştirilmiş ve buna bağlı olarak deney düzenekleri tasarlanmıştır. Bu yöntemde, CO₂'in Ca(OH)₂ çözeltisine transfer hızının daha çok sıvı fazın akış hızına, gaz-sıvı yüzey alanına, ve çöaelti içerisinde OH⁻ iyon konsantrasyonuna bağlı olduğu anlaşılmıştır. Deney düzeneği, CaCO₃ taneciklerinin Ca(OH)₂ çözeltisi içerisinde stabilizasyonu için bir stabilizasyon tankı, ve ortama CO₂'in kontrollü verilebilmesi için bir kristalizasyon odasından oluşmaktadır. Bu her iki bölüm bir birinden ayrıdır. Stabilizasyon tankı içerisinde ölçülen Ca⁺⁺ ve OH⁻ iyonları tüketilme hızının CO₂ transfer hızıyla alakalı olduğu anlaşılmıştır. Nano boyutlarda, homojen boyut dağılımında, ve farklı morfolojilerde kalsit (CaCO₃) tanecikleri sentezlemek üzere stabilizasyon tankı karıştırma hızı, sıvı faz akış hızı, gaz faz akış hızı, Ca(OH)₂ konsantrasyonu, sıvı faz akış boru çapı, ve stabilizasyon hacmi gibi parametreler çalışılmıştır. Farklı stabilizasyon tankı karıştırma hızında yöntemin tekrarlanabilir ve güvenilir olduğu anlaşılmıştır. Geliştirilen yöntem ile nano boyutta, homojen boyut dağılımında, delikli yapıda, ve farklı morfolojilerde CaCO₃ üretilebileceği gösterilmiştir. Bu türde, özellikle delikli yapıda nano CaCO₃ tanecikleri, literatürde bilgimiz dahilinde bulunmamaktadır ve, ilk defa bu proje kapsamında üretilebilmiştir.

Kısa penetrasyon yöntemi büyük ölçekte farklı parametreler ile denenmiş ve çok daha homojen boyut dağılımında, delikli yapıda, ve farklı morfolojilerde nano CaCO₃ tanecikleri üretilmiştir.

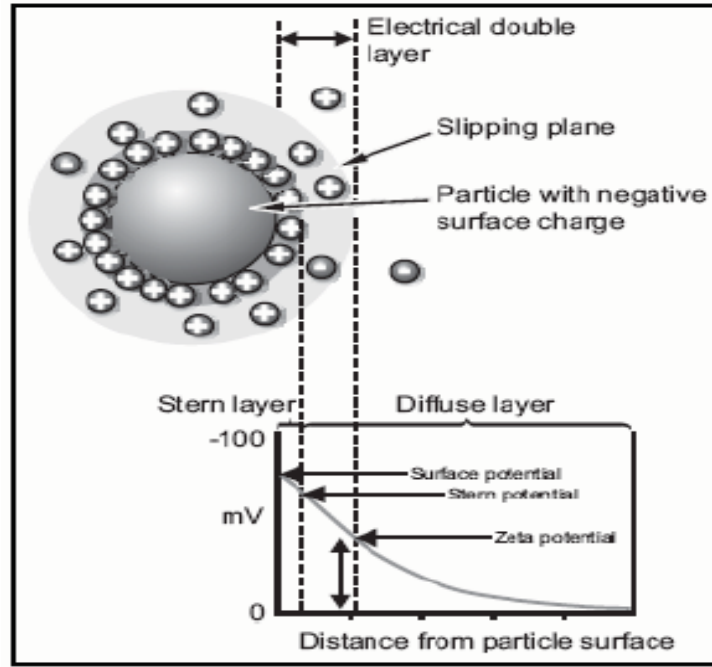
CaCO₃'in Ca(OH)₂ içerisinde stabilizasyonundan faydalanarak, karıştırmalı bir tank reaktör içerisinde kristalizasyon bölgesi ile stabilizasyon bölgesini birbirinden ayırmak suretiyle, kısa penetrasyon yönteminde elde edilen taneciklere benzer tanecikler elde edilmiştir.

EKLER

EK-1

TANECIKLER ARASI ETKİLEŞİMLER VE KALSİT-SU SİSTEMİNİN KOLOİDAL KARARLILIĞI

Kalsit Tanecikleri Çevresindeki Elektrostatik Çift Katman : Ca(OH)_2 tozları suya eklendiğinde, konsantrasyona bağlı bir çözelti ya da süspansiyon elde edilir. Karbonizasyonun başında Ca(OH)_2 tozları ile sıvı-katı sistemi elde edilir. Sudaki CaCO_3 ayrıca sıvı-katı sisteminin bir parçasıdır. Tozlar sıvıların varlığında elektrostatik yüklü yüzeylere sahip olurlar. Tanecik yüzeylerinin net yükünün çevredeki arayüzey alanının iyon dağılımı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Zıt yüklü iyonların (karşı iyon) taneciklere olan konsantrasyonu, tanecik yüzeyinin net yük gelişimine bağlı olarak artar. Bu nedenle, kolloid taneciklerin yüzeylerindeki yük agregesi, Şekil 138'de görüldüğü gibi her bir bireysel taneciğin etrafındaki katı/sıvı arayüzeyinde elektrikli çift katman (EDL) oluşmasına sebep olur (Knez ve ark., 2006). Taneciği çevreleyen sıvı tabaka iki kısımdan oluşur: Bunlar Stern tabaka (iç bölge) ve difüzyon tabaka (dış bölge)'dir. Stern tabakada, iyonlar güçlü bir şekilde bağlıdırlar. Difüzyon tabakada ise daha az bağlıdırlar. İyonlar ve tanecikler difüzyon tabakanın içerisindeki kavramsal sınırlarda kararlı bir formda bulunurlar. Bir tanecik yerçekimine bağlı olarak iyonlar ve sınırlar ile birlikte hareket eder (Şekil 138'deki hidrodinamik kayma ya da kayma düzleminin yüzeyi). Ancak, sınırların ötesindeki hiç bir iyon tanecik ile hareket etmez. Bu sınırda bir potansiyel oluşur ve buna Zeta potansiyeli denir.



Şekil 138. Taneciğin etrafındaki elektrokinetik oluşum ve elektrikli çift katman (EDL) (Knez ve ark., 2006)

Çözeltideki zıt yüklü iyonlar yüzeye bağlanırlar (Helmholtz çift katmanlı model). İyonların çift katmanlı çözelti tarafında olduğu varsayıldığında, düşük elektrolit konsantrasyonlarında, yüzey yüklerinin dengede olması amacıyla iyonların agregasyonu için geniş bir çözelti kalınlığı oluşabilir (Gouy-Chapman modeli). Isısal hareketin sonucu olarak, elektrik yükü tanecik yüzeyinden uzaklık ile artar ve sıvı fazda daha geniş uzaklıklar ile azalır. Bu teoride, potansiyel fonksiyonu Poisson-Boltzman denkliği ile bağlantılıdır. Eğer çözelti tek ve simetrik elektrolit içeriyorsa, difüzyon tabakadaki potansiyel profili Denklem (37)-(39) ile hesaplanır (Kes, 2007).

$$\psi(x) = \frac{2RT}{zF} \cdot \ln \left[\frac{1 + \gamma \cdot e^{-\kappa H}}{1 - \gamma \cdot e^{-\kappa H}} \right] \quad (37)$$

$$\gamma = \frac{\left[e^{\frac{zF\psi_0}{2RT}} - 1 \right]}{\left[e^{\frac{zF\psi_0}{2RT}} + 1 \right]} \quad (38)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z^2 F^2 C_0}{RT\epsilon\epsilon_0}} \quad (39)$$

Burada, $\psi(x)$, çözeltildeki x , noktasındaki taneciğin potansiyeli (volts), R , gaz sabiti (8.314 J/mol.K), T , sıcaklık (Kelvin), z , elektrolit değeri (su için 1.0), F , Faraday sabiti (96484.5 C/mol), κ , çift katmanın karşılıklı kalınlığı (m^{-1}), H , iki taneciği ayıran uzaklığın uzunluğu, C_0 , elektrolit konsantrasyonu (su için 1mM), ϵ , suyun bağıl dielektrik sabiti (78.5) ve ϵ_0 ise, vakumun bağıl dielektrik sabitidir ($8.854 \times 10^{-12} C^2/J.m$).

Yüksek iyonik kuvvet, güçlü iyonik çekime sebep olur, difüzyon tabakayı daha kararlı yapar ve ayrıca perdeleme etkisine sebep olur. Taneciğin çevresinde bir potansiyel alan oluşur ve bu alan taneciklerin birbiri ile etkileşimini etkiler. Dolayısıyla, kolloidlerin kararlılığına ulaşılır. Kolloid sistemlerin potansiyel kararlılığı zeta potansiyelinin büyüklüğü ile bağlantılıdır. Eğer tüm tanecikler büyük zeta potansiyeline (negatif ya da pozitif) sahipse, birbirlerini itmeye meyilli olacaklardır ve agregasyon için eğilim kalmayacaktır. Ancak, eğer tanecikler düşük zeta potansiyeline sahip olurlarsa, taneciklerin biraraya gelmesini engelleyecek hiç bir kuvvet olmayacaktır ve tanecikler agregasyona uğrayarak kümeleşeceklerdir. Moleküler ya da iyonik çözeltilerin kararlılıkları aynı zamanda faz geçişinin zor ya da yavaşlık fonksiyonu olarak da bilinirler (Derjaguin, 1976). +30 mV'dan daha pozitif ya da -30 mV'dan daha negatif zeta potansiyelli tanecikler genelde kararlı olarak düşünülürler (Kes, 2007). Zeta potansiyeli aynı zamanda kolloidal kararlılık için tanecikler arası etkileşim enerjisinin hesaplanmasında en etkili parametredir (Kes, 2007). Termodinamik görüşler baz alınarak, tüm kolloidal çözeltiler doğal olarak kararsızdır ve çözeltili sistemlerin bütün serbest enerjisinin indirgenmesi ile koagülasyon ya da kohezyon (yapışma) eğilimine sahip olurlar. Ancak, dağıntık fazların agregasyonuna karşı bir bariyer sağlamak, bir araya gelme hızının azalması ile önemli bir kararlılık elde edilmesi ile sonuçlanabilir. Bu durumun asıl nedeni koagülasyona karşı potansiyel bariyerin yapısının elektrostatik olmasıdır.

İki özdeş yüklü tanecik birbirine yaklaştığı zaman, elektrikli çift katmanları üst üste binmeye başlar, itici kuvvet oluşmasına sebep olur. Serbest enerji değişiminden dolayı, iki taneciğin EDL'leri arasında itici etkileşim oluşur. Bu sebeple, enerji bu itmeyi aşmak zorundadır. Tanecikler birbirleriyle temasa geçtikleri zaman, itme enerjisi maksimum değere sahip olur. Eğer tanecikler EDL'nin dışındaysalar, enerji sifıra yaklaşır. Maksimum enerji yüzey potansiyeli ile bağlantılıdır. İtme etkileşimi (V_{el}) artan tanecikler arası uzaklık ile, git gide hızlanarak azalır ve Denklem (40) ile hesaplanır.

$$V_{el} = \frac{\pi\epsilon\epsilon_0 d_1 d_2}{2(d_1 + d_2)} \cdot \left[2\psi_1 \psi_2 \cdot \ln \left[\frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} \right] + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \cdot \ln(1 - e^{-2\kappa H}) \right] \quad (40)$$

Burada, ϵ , suyun bağıl dielektrik sabiti (78.5), ϵ_0 ise, vakumun bağıl dielektrik sabiti ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J.m}$), d taneciğin çapı, ψ_1 ve ψ_2 , tanecik 1 ve tanecik 2'nin potansiyelleri, κ , çift katmanın karşılıklı kalınlığı (m^{-1}) ve H , iki taneciği ayıran uzaklığın uzunluğudur.

EDL'nin kalınlığı (κ) süspansiyon kompozisyonuna, vb. bağlıdır, ve süspansiyonda iyonik türlerinin aktiviteleri ve değeri ile oluşur. Kalınlık bir çözeltide genelde yaklaşık 3κ - 4κ kadardır. EDL aynı zamanda, kolloidal tanecikler arasındaki elektrostatik itme etkileşimini de etkiler. Denklem (3.4) ince çift katmanların çift elektrostatik etkileşimini açıklar (i.e, $\kappa < \rho$), ve düşük yüzey potansiyelleri ($\psi < 25.7 \text{ mV}$) ve simetrik elektrolitler ($z^+ = z^-$) için olan Debye-Hückel yaklaşımından türetilmiştir (Knez ve ark., 2006).

Van der Waals kuvvetleri basit olarak, özellikle devamlı dipol momentine sahip olan kutup molekülleri arasındaki çekme etkileşimini tanımlar. Büyük hacimler ve ilgili etkileşim katsayıları (Hamaker sabiti) arasındaki çekme etkileşiminin özellikleri, Hamaker (1937) tarafından geliştirilmiştir. Çekme enerjisi, tanecikler içerisindeki atomlar arası elektrik kuvvetlerinin bir sonucudur ve Hamaker sabiti bunları tanecik hacmi fonksiyonu olarak gösterir. Van der Waals etkileşim enerjisinin büyüklüğü, i ve j taneciklerinin (A_{ij}) Hamaker sabitine, tanecik boyutuna ve taneciklerin ayırma uzaklıklarına (H) bağlıdır ve Denklem (41) ile hesaplanır.

$$V_{vdw} = -\frac{A_{ij} \cdot d_1 \cdot d_2}{12 \cdot (d_1 + d_2) H} \quad (41)$$

Hamaker sabiti her bir ayırma boşluğu için farklıdır. Etkili Hamaker sabiti değişik ortamlardaki tanecikler için türetilmelidir. Eğer kolloidal dağılıma, sudaki kalsit-kalsit ($A_{11}=A_{22}$) gibi iki özdeş tanecikten oluşuyorsa, etkili Hamaker sabiti Denklem (42)'daki gibi hesaplanır.

$$A_t = A_{131} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2 \quad (42)$$

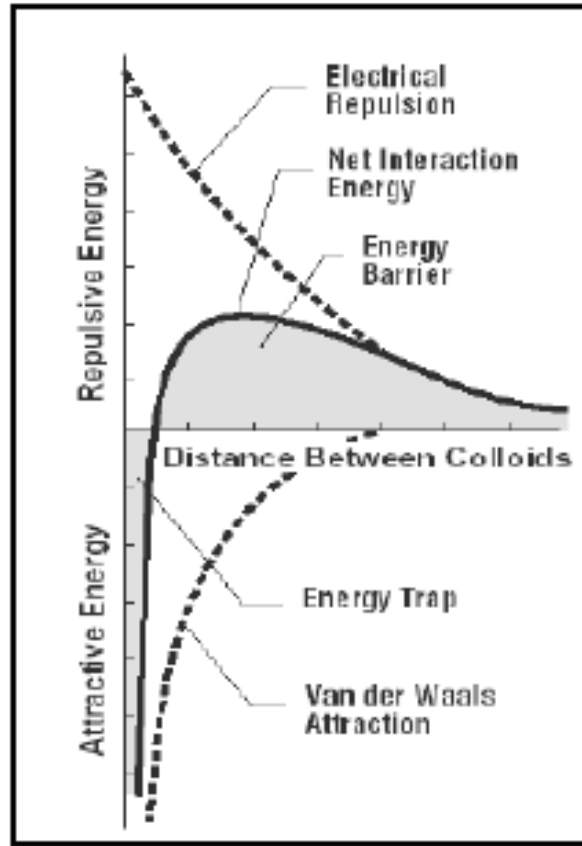
Burada, A_t , kalsit-su kolloidal dağılımının etkili Hamaker sabiti, A_{11} , sudaki kalsit için Hamaker sabiti, A_{33} ise, su için Hamaker sabitidir.

DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek) teorisi kolloidal dağılımın kararlılığı için güçlü bir açıklama sunar (Hoek ve Agarwal, 2006). DLVO teorisi baz alınarak formüle edilen koloidal etkileşimler, sık sık, tanecik kümeleşmesi, koagülasyon, kolloid birikimi gibi doğal olayların araştırılmasında kullanılır ve kolloidal kararlılığı tanımlar (Bhattacharjee ve ark., 1998). Teori, iki tanecik arasındaki iki zıt kuvvet (çekme kuvvetleri-van der Waals, ve itme kuvvetleri-Elektrikli çift katman) sonucu oluşan toplam enerji ile ilgilidir (Liu ve Hsu, 2009). Toplam enerji Denklem (43)'de verilmiştir.

$$V_{tot} = V_{el} + V_{vdw} \quad (43)$$

DLVO eğrileri,

Şekil 139'de gösterildiği gibi toplam enerji ve kolloidler arasındaki uzaklık grafiğinin çizilmesi ile elde edilir. Her bir uzaklıkta, daha büyük olan değerden daha küçük olan değer çıkarımı ile net enerji elde edilir. Eğer itme bölümü oluşursa, maksimum itme enerjisi noktası, kolloidel sistemin enerjisi olur. Bariyerin yüksekliği, sistemin nasıl kararlı olduğunu gösterir. Eğer bariyer kaldırılırsa, net etkileşim sadece çekme olur ve tanecikler topaklaşmaya başlar (Kes, 2007).



Şekil 139. DLVO eğrisi¹⁰⁸.

KOLLOİD STABİLİTESİ VE TANECİK ÇÖKELMESİ İÇİN KULLANILAN MATHCAD PROGRAM KODLARI

1. Su-CaCO₃ Tanecikleri İçin Etkileşim Enerjisi Hesabı

$$\begin{aligned}
 F_m &:= 96484.56 \cdot \frac{\text{coul}}{\text{mole}} & R_m &:= 8.3144 \cdot \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}} & k &:= 1.380658 \cdot 10^{-23} \cdot \frac{\text{joule}}{\text{K}} & T_m &:= 298.15 \cdot \text{K} \\
 \epsilon_0 &:= 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{\text{coul}^2}{\text{joule} \cdot \text{m}} & \epsilon &:= 78.5 & H_m &:= 1 \cdot A, 2 \cdot A .. 10000A & z &:= 2 & A_m &:= 10^{-10} \text{ m} \\
 \psi_{OC} &:= -0.01492 \cdot \text{volt} & R_C &:= 0.1 \cdot \mu\text{m} & C_0 &:= 1 \cdot \frac{\text{mole}}{\text{m}^3} & \mu_m &:= 10^{-6} \cdot \text{m} \\
 A_{CWC} &:= 2.23 \cdot 10^{-20} \cdot \text{J} & \kappa_C &:= \sqrt{\frac{2 \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot C_0}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot R \cdot T}} & \kappa_C &:= 2.08 \times 10^8 \frac{1}{\text{m}}
 \end{aligned}$$

Total interaction energy between calcite particles:

$$V_t(H) := \frac{\pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot R_C^2}{2k \cdot T \cdot R_C} \cdot \left(2 \cdot \psi_{OC}^2 \cdot \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa_C \cdot H}}{1 - e^{-\kappa_C \cdot H}} \right) + 2 \psi_{OC}^2 \cdot \ln \left(1 - e^{-2 \cdot \kappa_C \cdot H} \right) \right) - \frac{A_{CWC} \cdot R_C^2}{12 \cdot k \cdot T \cdot H \cdot R_C}$$

2. Su İçerisinde CaCO₃ Tanecikleri İçin Potansiyel Profili Hesabı

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &:= 12 & \psi_w &:= -14.92 \cdot \text{mV} & h &:= .1 \cdot \text{nm}, .2 \cdot \text{nm} .. 100 \cdot \text{nm} \\
 R_m &:= 8.314 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) & k_m &:= 1.380658 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} & F_m &:= 96484.5 \cdot \frac{\text{C}}{\text{mol}} \\
 A_C &:= 2.23 \cdot 10^{-20} \cdot \text{J} & A_W &:= 5.47 \cdot 10^{-20} \cdot \text{J} \\
 A_t &:= \left(\sqrt{A_C} - \sqrt{A_W} \right)^2 & x &:= 0 \cdot \text{nm}, .1 \cdot \text{nm} .. 100 \cdot \text{nm} \\
 \psi_{O1} &:= -0.01492 \cdot \text{volt} & \psi_{O2} &:= -0.01492 \cdot \text{volt} & \epsilon_0 &:= 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{J} \cdot \text{m}} & \epsilon &:= 78 \\
 C_0 &:= 0.001 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} & R_{p1} &:= 0.1 \mu\text{m} & T_m &:= 298 \cdot \text{K} & z &:= 2 \\
 & & R_{p2} &:= 0.1 \mu\text{m} \\
 \kappa &:= \sqrt{\frac{2 \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot C_0}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T}} & \frac{1}{\kappa} &:= 4.793 \cdot \text{nm}
 \end{aligned}$$

Calculation of Potential at a point in solution

$$\gamma := \frac{\exp \left(\frac{z \cdot F \cdot \psi_{O1}}{2 \cdot R \cdot T} \right) - 1}{\exp \left(\frac{z \cdot F \cdot \psi_{O1}}{2 \cdot R \cdot T} \right) + 1} \quad \kappa_w := \sqrt{\frac{2 \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot C_0}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T}} \quad \psi_w(x) := \frac{2 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{1 + \gamma \cdot e^{-\kappa \cdot x}}{1 - \gamma \cdot e^{-\kappa \cdot x}} \right)$$

EK-2

TANECİKLERİN VE TOPAKLAŞMIŞ KÜMELERİN ÇÖKELME HIZI

Taneciklerin yerçekimi etkisinde çökme ya da askıda kalmasını belirleyen net kuvveti belirlemek için, malzemeye etki eden kuvvetleri hesaplamak gerekir. Bu kuvvetler: yerçekimi kuvveti (F_g), kaldırma kuvveti (F_b) ve sürüklenme kuvveti (F_d)'dir. Taneciklerin ve kütlelerin düşmesine sebep olan yerçekimi kuvveti (F_g), Denklem (44) ile verilebilir.

$$F_g = m_p \cdot g = \rho_p \cdot V_p \cdot g = \rho_p \frac{\pi \cdot d_p^3}{6} \cdot g \quad (44)$$

Burada, F_g , yerçekimi kuvveti ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$), m_p , tanecik kütlesi (g), g , yerçekimi ivmesi (9.81 m s^{-2}), ρ_p , tanecik yoğunluğu (kg m^{-3}), d_p , tanecik çapı (μm) ve V_p , taneciğin hacmi (m^3)'dir.

Yukarıya doğru olan kaldırma kuvveti, aşağı doğru olan yerçekimi kuvvetine direnç gösterir. Yerçekimi kuvveti tanecik yoğunluğuna bağlıyken, kaldırma kuvveti de, akışkan yoğunluğuna bağlıdır. Kaldırma kuvveti, akışkanın Denklem (45)'de verilen tanecik tarafından yer değiştirmesi dolayısıyla oluşur.

$$F_g = m_f \cdot g = \rho_f \cdot V_f \cdot g = \rho_f \frac{\pi \cdot d_p^3}{6} \cdot g \quad (45)$$

Burada, F_g , yerçekimi kuvveti ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$), ρ_f , akışkanın yoğunludur (kg m^{-3}).

Tanecik yerçekimi kuvvetinin etkisi ile aşağı doğru hareket etmeye başladığı zaman, aşağı doğru hız arttıkça artan bir direnç kuvveti ile karşılaşır. Bu kuvvet sürüklenme kuvveti olarak bilinir ve Denklem ((46) ile ifade edilir.

$$F_d = \frac{A_p \cdot \rho_p \cdot V_p^2 \cdot C_D}{2} = \frac{\pi \cdot d_p^2 \cdot \rho_f \cdot v^2 \cdot C_D}{8} \quad (46)$$

F_d sürüklenme kuvveti ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$), A_p taneciğin kesit alanı, v_p taneciğin hızı ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ve C_D birimsiz sürüklenme sabitidir. C_D değeri taneciğin hızı ve akışkanın tanecik etrafındaki akma şekli ile alakalıdır. Diğer birimsiz sayı ise, Denklem (47) ile verilen Reynolds sayısıdır (Re), ve tanecik üzerine etki eden arayüzey etkisi ile viskoz etkisinin oranıdır.

$$Re = \frac{d_p \cdot \rho_f \cdot v}{\mu_f} \quad (47)$$

Burada, μ_f , akışkanın viskozitesidir ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Akışkan içinde tanecik üzerine etki eden net kuvvet (F_{net}) yerçekiminin, kaldırma ve sürüklenme kuvvetlerinin bir kombinasyonudur. F_{net} Denklem (48) ve Denklem (49) (Newton'ın 2.nci yasası) ile hesaplanır.

$$F_{net} = F_g - F_b - F_d \quad (48)$$

$$F_{net} = m_p \cdot g - m_f \cdot g - F_d(t) = m_p \cdot a(t) \quad (49)$$

Burada, a , taneciğin ivmesi ($m \cdot s^{-2}$) ya da hızın zamana göre türevidir ve Denklem (50)'de gösterilen sürüklenme kuvvetine bağlıdır.

$$a(t) = \frac{dv_p(t)}{dt} = \frac{F_{net}}{m_p} = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p}\right) \cdot g - \frac{6 \cdot F_d(t)}{\rho_p \cdot \pi \cdot d_p^3} \quad (50)$$

Reynolds sayısı düşük olan tanecikler için ($Re < 0.2$), akışın Stoke alanında Laminar olduğu düşünülür. Bu koşullarda, sürüklenme katsayısı, C_D , Denklem (51) ile verilebilir (Brown ve Lawler, 2003).

$$C_D = \frac{24}{Re} = \frac{24}{\frac{d_p \cdot \rho_f \cdot v}{\mu_f}} = \frac{24 \cdot \mu_f}{d_p \cdot \rho_f \cdot v} \quad (51)$$

Denklem (46), Denklem (50), ve Denklem (51) tekrar düzenlenirse, Stokes bölgesi çökme hızı, Denklem (52) ve Denklem (53)'de görüleceği üzere, zamana bağlı olarak elde edilir.

$$\frac{dv_p(t)}{dt} = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p}\right) \cdot g - \frac{18 \cdot \pi \cdot \mu_f \cdot d_p \cdot v_p(t)}{\rho_p \cdot \pi \cdot d_p^3} \quad (52)$$

$$v_p(t) = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot d_p^2 \cdot g}{18 \mu_f} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{18 \mu_f}{\rho_p \cdot d_p^2} \cdot t\right)\right] \quad (53)$$

Bu, Stoke bölgesinde, yavaş akış koşulları için, terminal çökme hızı, net yerçekim kuvveti sürüklenme kuvvetine eşit olduğu zaman oluşur ($F_{net} = 0$) (Brown ve Lawler, 2003). Zaman sonsuza giderken, tanecik sabit bir hıza ulaşır ve Stoke bölgesi için terminal hız olarak bilinen Denklem (54) elde edilir.

$$v_p = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot d_p^2 \cdot g}{18 \mu_f} \quad (54)$$

Stoke bölgesi için kritik tanecik boyutu Denklem (55)'de verilen $Re < 0.2$ aralığı kullanılarak hesaplanabilir.

$$Re < 0.2 \rightarrow \frac{d_p \cdot \rho_f \cdot v_p}{\mu_f} < 0.2 \rightarrow d_p < \left[\frac{3.06 \mu_f^2}{\rho_f (\rho_p - \rho_f) g}\right]^{1/3} \quad (55)$$

Kalsit taneciklerinin ($\rho_p = 2710 \text{ kg m}^{-3}$) suyun içinde düşünülürken ($\rho_f = 999 \text{ kg m}^{-3}$; $\mu_f = 1.12 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; $g = 9.81 \text{ m sec}^{-2}$), kalsit için kritik tanecik boyutu $d_p < 61.173 \text{ }\mu\text{m}$ olarak hesaplanır. Dolayısıyla, üretilen kalsit taneciklerinin boyutu $1 \text{ }\mu\text{m}$ 'dan düşük olduğu için kalsitin kolloidal ortamda, ya da tanecik boyut ölçümü sırasında, çökme hızı sadece Stoke bölgesinde Denklem (54) ile hesaplanabilir.

TANECİK ÇÖKELMESİ İÇİN KULLANILAN MATHCAD PROGRAM KODU

1. Sabit Çökme hızı Hesabı (Stoke Bölgesi)

$$\begin{aligned} \rho_w &:= 999 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} & \mu_w &:= 1.12 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{sec}} & \rho_s &:= 2710 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} & g &:= 9.81 \cdot \frac{\text{m}}{\text{sec}^2} \\ P &:= \left[\frac{3 \cdot \mu_w^2}{4 \cdot (\rho_s - \rho_w) \cdot \rho_w \cdot g} \right]^{\frac{1}{3}} & Q &:= \left[\frac{4 \cdot (\rho_s - \rho_w) \cdot \mu_w \cdot g}{3 \cdot \rho_w^2} \right]^{\frac{1}{3}} & d &:= 0.01 \cdot \mu\text{m}, 0.1 \cdot \mu\text{m}, 10 \cdot \mu\text{m} & D(d) &:= \frac{d}{P} \\ U_{st_w}(d) &:= \frac{(\rho_s - \rho_w) \cdot d^2 \cdot g}{18 \cdot \mu_w} & U_{n_w}(d) &:= 0 & U_{c_w}(d) &:= 0 \end{aligned}$$

KAYNAKLAR

- Beskova, B., Starkova, M., Sarka, E., Gojny, J., and Bubnik, Z., Application of carbonatation lime as a filler for adhesives, *Zuckerindustrie* 134, 486-490, (2009).
- Bhattacharjee, S., Elimelech, M., and Borkovec, M., Dlvo interaction between colloidal particles: Beyond derjaguin's approximation, *Croatica Chemica Acta* 71, 883-903, (1998).
- Bolze, J., Peng, B., Dingenouts, N., Panine, P., Narayanan, T., and Ballauff, M., Formation and growth of amorphous colloidal CaCO_3 precursor particles as detected by time-resolved saxs, *Langmuir* 18, 8364-8369, (2002).
- Briones, M. J. I., Lopez, E., Mendez, J., Rodriguez, J. B., and Gago-Duport, L., Biological control over the formation and storage of amorphous calcium carbonate by earthworms, *Mineralogical Magazine* 72, 227-231, (2008).
- Brown, P. P., and Lawler, D. F., Sphere drag and settling velocity revisited, *Journal of Environmental Engineering-Asce* 129, 222-231, (2003).
- Burns, J. R., and Jachuck, J. J., Monitoring of CaCO_3 production on a spinning disc reactor using conductivity measurements, *Aiche Journal* 51, 1497-1507, (2005).
- Campos, J. S. D., Ribeiro, A. A., and Cardoso, C. X., Preparation and characterization of pvd/ CaCO_3 composites, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 136, 123-128, (2007).
- Carmona, J. G., Morales, J. G., and Clemente, R. R., Rhombohedral-scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, *Journal of Colloid and Interface Science* 261, 434-440, (2003).
- Carmona, J. G., Morales, J. G., Sainz, J. F., Loste, E., and Clemente, R. R., The mechanism of precipitation of chain-like calcite, *Journal of Crystal Growth* 262, 479-489, (2004).
- Chen, J. F., Wang, Y. H., Guo, F., Wang, X. M., and Zheng, C., Synthesis of nanoparticles with novel technology: High-gravity reactive precipitation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39, 948-954, (2000).
- Chen, Jian-Feng, Wang, Yu-Hong, Guo, Fen, Wang, Xin-Ming, and Zheng, Chong, Synthesis of nanoparticles with novel technology: High-gravity reactive precipitation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39, 948-954, (2000).
- Derjaguin, B. V., Main factors affecting stability of colloids, *Pure and Applied Chemistry* 48, 387-392, (1976).
- Domingo, C., Garcia-Carmona, J., Loste, E., Fanovich, A., Fraile, J., and Gomez-Morales, J., Control of calcium carbonate morphology by precipitation in compressed and supercritical carbon dioxide media, *Journal of Crystal Growth* 271, 268-273, (2004).
- Domingo, C., Loste, E., Gomez-Morales, J., Garcia-Carmona, J., and Fraile, J., Calcite precipitation by a high-pressure CO_2 carbonation route, *Journal of Supercritical Fluids* 36, 202-215, (2006).

- Dreybrodt, W., Eisenlohr, L., Madry, B., and Ringer, S., Precipitation kinetics of calcite in the system $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$: The conversion to CO_2 by the slow process $\text{H}^++\text{HCO}_3^-\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ as a rate limiting step, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61, 3897-3904, (1997).
- Duan, Z. H., and Sun, R., An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar, *Chemical Geology* 193, 257-271, (2003).
- Faatz, M., Grohn, F., and Wegner, G., Mineralization of calcium carbonate by controlled release of carbonate in aqueous solution, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 25, 153-159, (2005).
- Fenter, P., Geissbuhler, P., Dimasi, E., Srajer, G., Sorensen, L. B., and Sturchio, N. C., Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution x-ray reflectivity, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1221-1228, (2000).
- Freeman, C. L., Harding, J. H., and Duffy, D. M., Simulations of calcite crystallization on self-assembled monolayers, *Langmuir* 24, 9607-9615, (2008).
- Fu, S. Y., Feng, X. Q., Lauke, B., and Mai, Y. W., Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites, *Composites Part B-Engineering* 39, 933-961, (2008).
- García-Carmona, J., Gómez-Morales, J., Fraile-Sainz, J., and Rodríguez-Clemente, R., Morphological characteristics and aggregation of calcite crystals obtained by bubbling CO_2 through a Ca(OH)_2 suspension in the presence of additives, *Powder Technology* 130, 307-315, (2003).
- García-Carmona, Jesús, Morales, Jaime Gómez, and Clemente, Rafael Rodríguez, Morphological control of precipitated calcite obtained by adjusting the electrical conductivity in the $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ system, *Journal of Crystal Growth* 249, 561-571, (2003).
- Gebauer, D., Volkel, A., and Colfen, H., Stable prenucleation calcium carbonate clusters, *Science* 322, 1819-1822, (2008).
- Gebauer, Denis, Völkel, Antje, and Cölfen, Helmut, Stable prenucleation calcium carbonate clusters, *Science* 322, 1819-1822, (2008).
- Global Industry Analysts, Inc., Calcium carbonate - global strategic business report, (2011).
- Global Information, Inc., The economics of ground calcium carbonate, 3rd edition, (Roskill Information Services, Ltd.), (2008).
- Gómez-Díaz, Diego, Navaza, José M., and Sanjurjo, Begoña, Analysis of mass transfer in the precipitation process of calcium carbonate using a gas/liquid reaction, *Chemical Engineering Journal* 116, 203-209, (2006).
- Gunasekaran, S., and Anbalagan, G., Spectroscopic study of phase transitions in natural calcite mineral, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 69, 1246-1251, (2008).
- Han, Y. S., Hadiko, G., Fuji, M., and Takahashi, M., Factors affecting the phase and morphology of CaCO_3 prepared by a bubbling method, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 843-847, (2006).

- Hari, Bala, Ding, Xuefeng, Guo, Yiming, Deng, Yanhui, Wang, Chengyu, Li, Minggang, and Wang, Zichen, Multigram scale synthesis and characterization of monodispersed cubic calcium carbonate nanoparticles, *Materials Letters* 60, 1515-1518, (2006).
- Hernandez-Hernandez, A., Vidal, M. L., Gomez-Morales, J., Rodriguez-Navarro, A. B., Labas, V., Gautron, J., Nys, Y., and Ruiz, J. M. G., Influence of eggshell matrix proteins on the precipitation of calcium carbonate (caco₃), *Journal of Crystal Growth* 310, 1754-1759, (2008).
- Hoek, E. M. V., and Agarwal, G. K., Extended dlvo interactions between spherical particles and rough surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 50-58, (2006).
- Hu, L. N., Dong, P. F., and Zhen, G. W., Preparation of active caco₃ nanoparticles and mechanical properties of the composite materials, *Materials Letters* 63, 373-375, (2009).
- Johannsen, K., and Rademacher, S., Modelling the kinetics of calcium hydroxide dissolution in water, *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 27, 72-78, (1999).
- Jung, Wang Mo, Kang, Sung Hoon, Kim, Woo-Sik, and Choi, Chang Kyun, Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a couette-taylor reactor, *Chemical Engineering Science* 55, 733-747, (2000).
- Jung, Wang Mo, Kang, Sung Hoon, Kim, Woo-Sik, and Choi, Chang Kyun, Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a couette-taylor reactor, *Chemical Engineering Science* 55, 733-747, (2000).
- Juvekar, V. A., and Sharma, M. M., Absorption of co₂ in a suspension of lime, *Chemical Engineering Science* 28, 825-837, (1973).
- Kedra-Królik, Karolina, and Gierycz, PaweL, Simulation of nucleation and growing of caco₃ nanoparticles obtained in the rotating disk reactor, *Journal of Crystal Growth* 312, 1945-1951, (2010).
- Kes, M., Determination of the particle interactions-rheology-surface roughnessrelationship for dental ceramics (Izmir Institute of Technology), (2007).
- Knez, S., Klinar, D., and Golob, J., Stabilization of pcc dispersions prepared directly in the mother-liquid after synthesis through the carbonation of (hydrated) lime, *Chemical Engineering Science* 61, 5867-5880, (2006).
- Konno, H., Nanri, Y., and Kitamura, M., Effect of naoh on aragonite precipitation in batch and continuous crystallization in causticizing reaction, *Powder Technology* 129, 15-21, (2003).
- Lam, T. D., Hoang, T. V., Quang, D. T., and Kim, J. S., Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of caco₃/polypropylene nanocomposites, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 501, 87-93, (2009).
- Lide, DR. *Crc handbook of chemistry and physics. 75th ed.* (CRC Press, Boca Raton), (1995).
- Lin, R. Y., Zhang, J. Y., and Bai, Y. Q., Mass transfer of reactive crystallization in synthesizing calcite nanocrystal, *Chemical Engineering Science* 61, 7019-7028, (2006).
- Lin, Y., Chen, H. B., Chan, C. M., and Wu, J. S., High impact toughness polypropylene/caco₃ nanocomposites and the toughening mechanism, *Macromolecules* 41, 9204-9213, (2008).

- Liu, B. T., and Hsu, J. P., Stability of soft colloidal particles in a salt-free medium, *Langmuir* 25, 9045-9050, (2009).
- Matahwa, H., Ramiah, V., and Sanderson, R. D., Calcium carbonate crystallization in the presence of modified polysaccharides and linear polymeric additives, *Journal of Crystal Growth* 310, 4561-4569, (2008).
- McCann, N., Phan, D., Wang, X. G., Conway, W., Burns, R., Attalla, M., Puxty, G., and Maeder, M., Kinetics and mechanism of carbamate formation from $\text{CO}_2(\text{aq})$, carbonate species, and monoethanolamine in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry A* 113, 5022-5029, (2009).
- Mitchell, M. J., Jensen, O. E., Cliffe, K. A., and Maroto-Valer, M. M., A model of carbon dioxide dissolution and mineral carbonation kinetics, *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 466, 1265-1290, (2010).
- Montes-Hernandez, G., Fernández-Martínez, A., Charlet, L., Tisserand, D., and Renard, F., Textural properties of synthetic nano-calcite produced by hydrothermal carbonation of calcium hydroxide, *Journal of Crystal Growth* 310, 2946-2953, (2008).
- Montes-Hernandez, G., Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, L., and Pironon, J., Calcite precipitation from $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Ca(OH)}_2$ slurry under high pressure of CO_2 , *Journal of Crystal Growth* 308, 228-236, (2007).
- Nehrke, G., Reichart, G. J., Cappellen, P. Van, Meile, C., and Bijma, J., Dependence of calcite growth rate and Sr partitioning on solution stoichiometry: Non-kossel crystal growth, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2240-2249, (2007).
- Nehrke, G., Reichart, G. J., Van Cappellen, P., Meile, C., and Bijma, J., Dependence of calcite growth rate and Sr partitioning on solution stoichiometry: Non-kossel crystal growth, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 71, 2240-2249, (2007).
- Nilsson, Ö, and Sternbeck, J., A mechanistic model for calcite crystal growth using surface speciation, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 63, 217-225, (1999).
- Osman, M. A., Atallah, A., and Suter, U. W., Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE-calcium carbonate composites, *Polymer* 45, 1177-1183, (2004).
- Ozdemir, E., Biomimetic CO_2 sequestration: 1. Immobilization of carbonic anhydrase within polyurethane foam, *Energy & Fuels* 23, 5725-5730, (2009).
- Pan, Y., Zhao, X., Sheng, Y., Wang, C. Y., Deng, Y. H., Ma, X. K., Liu, Y., and Wang, Z. C., Biomimetic synthesis of dendrite-shaped aragonite particles with single-crystal feature by polyacrylic acid, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 297, 198-202, (2007).
- Pouget, E. M., Bomans, P. H. H., Goos, J. A. C. M., Frederik, P. M., de With, G., and Sommerdijk, N. A. J. M., The initial stages of template-controlled CaCO_3 formation revealed by cryo-TEM, *Science* 323, 1455-1458, (2009).
- Pouget, Emilie M., Bomans, Paul H. H., Goos, Jeroens A. C. M., Frederik, Peter M., With, Gijsbertus de, and Sommerdijk, Nico A. J. M., The initial stages of template-controlled CaCO_3 formation revealed by cryo-TEM, *Science* 323, 1455-1458, (2009).

- Privman, V., Goia, D. V., Park, J., and Matijevic, E., Mechanism of formation of monodispersed colloids by aggregation of nanosize precursors, *Journal of Colloid and Interface Science* 213, 36-45, (1999).
- Rieger, J., Thieme, J., and Schmidt, C., Study of precipitation reactions by x-ray microscopy: Caco₃ precipitation and the effect of polycarboxylates, *Langmuir* 16, 8300-8305, (2000).
- Sada, E., Kumazawa, H., and Butt, M. A., Single gas absorption with reaction in a slurry containing fine particles, *Chemical Engineering Science* 32, 1165-1170, (1977).
- Sada, E., Kumazawa, H., and Lee, C. H., Chemical absorption into concentrated slurry: Absorptions of carbon dioxide and sulfur dioxide into aqueous concentrated slurries of calcium hydroxide, *Chemical Engineering Science* 39, 117-120, (1984).
- Sahebian, S., Zebarjad, S. M., Khaki, J. V., and Sajjadi, S. A., The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of hdpe, *Journal of Materials Processing Technology* 209, 1310-1317, (2009).
- Sant'Anna, S. S. E., de Souza, D. A., de Araujo, D. M., Carvalho, C. D., and Yoshida, M. I., Physico-chemical analysis of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate, *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 11, 433-438, (2008).
- Sheng, Ye, Zhou, Bing, Wang, Chengyu, Zhao, Xu, Deng, Yanhui, and Wang, Zichen, In situ preparation of hydrophobic caco₃ in the presence of sodium oleate, *Applied Surface Science* 253, 1983-1987, (2006).
- Sommerdijk, N. A. J. M., and de With, G., Biomimetic caco₃ mineralization using designer molecules and interfaces, *Chemical Reviews* 108, 4499-4550, (2008).
- Sondi, I., Skapin, S. D., and Salopek-Sondi, B., Biomimetic precipitation of nanostructured colloidal calcite particles by enzyme-catalyzed reaction in the presence of magnesium ions, *Crystal Growth & Design* 8, 435-441, (2008).
- Sorrentino, L., Berardini, F., Capozzoli, M. R., Amitrano, S., and Iannace, S., Nano/micro ternary composites based on pp, nanoclay, and caco₃, *Journal of Applied Polymer Science* 113, 3360-3367, (2009).
- Spanos, N., and Koutsoukos, P. G., Kinetics of precipitation of calcium carbonate in alkaline ph at constant supersaturation. Spontaneous and seeded growth, *Journal of Physical Chemistry B* 102, 6679-6684, (1998).
- Stepkowska, E. T., Sulek, Z., Perezrodriguez, J. L., Justo, A., and Maqueda, C., Thermal and microstructural studies on mud with additives, *Journal of Thermal Analysis* 37, 1497-1511, (1991).
- Tai, C. Y., and Chen, F. B., Polymorphism of caco₃ precipitated in a constant-composition environment, *Aiche Journal* 44, 1790-1798, (1998).
- Ukrainczyk, M., Kontrec, J., Babic-Ivancic, V., Brecevic, L., and Kralj, D., Experimental design approach to calcium carbonate precipitation in a semicontinuous process, *Powder Technology* 171, 192-199, (2007).
- Uyanık, Tülay, Mining industry in turkey, (Export Promotion Center of Turkey), (2010).

- Vucak, M., Peric, J., Zmikić, A., and Pons, M. N., A study of carbon dioxide absorption into aqueous monoethanolamine solution containing calcium nitrate in the gas-liquid reactive precipitation of calcium carbonate, *Chemical Engineering Journal* 87, 171-179, (2002).
- Wang, C. Y., Xiao, P., Zhao, J. Z., Zhao, X., Liu, Y. H., and Wang, Z. C., Biomimetic synthesis of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles via a carbonation route, *Powder Technology* 170, 31-35, (2006).
- Wang, C. Y., Zhao, J. Z., Zhao, X., Bala, H., and Wang, Z. C., Synthesis of nanosized calcium carbonate (aragonite) via a polyacrylamide inducing process, *Powder Technology* 163, 134-138, (2006).
- Wang, Chengyu, Sheng, Ye, Zhao, Xu, Pan, Yan, Hari, Bala, and Wang, Zichen, Synthesis of hydrophobic CaCO_3 nanoparticles, *Materials Letters* 60, 854-857, (2006).
- Wang, J., Keener, T. C., Li, G., and Khang, S. J., The dissolution rate of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in aqueous solutions, *Chemical Engineering Communications* 169, 167-184, (1998).
- Wang, Jun, Keener, Tim C., Li, Guang, and Khang, Soon-Jai, The dissolution rate of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in aqueous solutions, *Chemical Engineering Communications* 169, 167-184, (1998).
- Wang, K., Wang, Y. J., Chen, G. G., Luo, G. S., and Wang, J. D., Enhancement of mixing and mass transfer performance with a microstructure minireactor for controllable preparation of CaCO_3 nanoparticles, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 6092-6098, (2007).
- Wang, K., Wang, Y. J., Chen, G. G., Luo, G. S., and Wang, J. D., Enhancement of mixing and mass transfer performance with a microstructure minireactor for controllable preparation of CaCO_3 nanoparticles, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 6092-6098, (2007).
- Windholz, M., Budavari, S., Stroumbsos, L.Y., and Fretig, M.N., The merck index, 9th edition, 212, (1976).
- Wu, G. H., Wang, Y. J., Zhu, S. L., and Wang, J. D., Preparation of ultrafine calcium carbonate particles with micropore dispersion method, *Powder Technology* 172, 82-88, (2007).
- Xu, A. W., Ma, Y. R., and Colfen, H., Biomimetic mineralization, *Journal of Materials Chemistry* 17, 415-449, (2007).
- Yang, J. H., and Shih, S. M., Preparation of high surface area CaCO_3 by reacting CO_2 with aqueous suspensions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Effect of the addition of sodium polyacrylate, *Powder Technology* 193, 170-175, (2009).



TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No:	110M104
Proje Başlığı:	Nano Kalsit (CaCO ₃) Üretimi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:	Doç.Dr. Ekrem ÖZDEMİR Yard.Doç.Dr. Sevgi KILIÇ ÖZDEMİR
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:	
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/10/2010 - 01/04/2013
Öz (en çok 70 kelime)	<p>Kalsiyum Karbonat (CaCO₃) ve onun en kararlı formu olan kalsit, sanayide dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi kullanılması, kompozit malzemelerin bazı fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmekte ve ürün maliyetini düşürmektedir. CaCO₃ doğada bol miktarda bulunmasına rağmen, doğal kaynaklardan üretilen nano kalsit istenen kalite ve saflıkta değildir. Nano kalsit üretimi ancak yeniden kristalizasyon yöntemleriyle gerçekleştirilebilir. Karbonizasyon yöntemi ile nano CaCO₃ üretiminde karbon dioksit (CO₂)'in çok yavaş ve kontrollü olarak Ca(OH)₂ çözeltisi içerisine verilmesi ile nano CaCO₃ tanecikleri üretilebileceği düşünülmüş ve buna yönelik yöntemler ve deney düzenekleri geliştirilmiştir. Proje kapsamında, nano boyutlarda, homojen boyut dağılımında, delikli yapıda, ve farklı morfolojilerde kalsit (CaCO₃) üretimi başarılmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Kalsiyum karbonat, CaCO ₃ , kalsit, kristalizasyon, karbon dioksit, CO ₂ , nano, tanecik, delikli, homojen, üretim, kompozit, dolgu, malzeme.
<u>Fikri Ürün Bildirim Formu</u> Sunuldu mu?	Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/>
	Patent başvurusu yapılmıştır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

PATENTLER :

1. Ozdemir, E. ve Ozdemir, S.K., "HOMOJEN BOYUT DAĞILIMINDA DELİKLİ YAPIDA NANO BOYUTLARDA KALSİT ÜRETİM YÖNTEMİ", Türk Patent Enstitüsü, Ocak 2013.

TEZLER :

1. Toprak, G., "Production of Nano CaCO₃ in Bench Scale by Small Penetration Theory", M.Sc. Thesis, İzmir Institute of Technology, İzmir, Turkey, 2013.
2. Alici, S.D., "Production of Nano CaCO₃ in Large Scales", M.Sc. Thesis, İzmir Institute of Technology, İzmir, Turkey, 2013.
3. Ulkeryildiz, E., "Nano Calcite (CaCO₃) Production in Semi-Batch Bubble Reactor", M.Sc. Thesis, İzmir Institute of Technology, İzmir, Turkey, 2013.
4. Molva, M., "Production of Nano CaCO₃ by Carbonization Route", Ph.D. Dissertation, İzmir Institute of Technology, İzmir, Turkey, 2011.

KONFERANS BİLDİRİLERİ:

1. Toprak, G., Alici, S.D., Ulkeryildiz, E., Ozdemir, S.K., Ozdemir, E., "Production of Nano Calcite", 244th ACS National Meeting & Exposition. August 19-23, 2012.
2. Toprak, G., Ozdemir, S.K., Ozdemir, E., "Hollow Nano Calcite Production", 8th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Ankara, June 25-29, 2012.
3. Ulkeryildiz, E., Ozdemir, S.K., Ozdemir, E., "A Mechanism Proposed for Nano Calcite Production", 8th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Ankara, June 25-29, 2012.
4. Alici, S.D., Ozdemir, S.K., Ozdemir, E., "Nano Calcite Production in Large Scale", 8th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Ankara, June 25-29, 2012.
5. Molva, M. and Ozdemir, E. "Effect of Shear on CaCO₃ Morphology", 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Çeşme-İzmir, June 15-18, p.3, 2010.
6. Molva, M. and Ozdemir, E. "Effect of Toluene on Nano Calcite Production by Carbonation Route", 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Çeşme-İzmir, June 15-18, p. 299, 2010.
7. Molva, M. and Ozdemir, E. "Experimental Design on Nano Calcite Production", 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Çeşme-İzmir, June 15-18, p.300, 2010.