

JİPS ARTIĞINDAN TAGUCHİ YAKLAŞIMI KULLANILARAK ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT (ÇKK) ÜRETİMİ

Soner TOP ^{1*}, Mahmut ALTINER ², Burçin KAYMAKOĞLU ³

¹ Abdullah Gül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Kayseri, ORCID No :

<http://orcid.org/https://orcid.org/0000-0003-3486-4184>

² Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana, ORCID No :

<http://orcid.org/0000-0002-7428-5999>

³ Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Mühendisliği Bölümü, Adana, ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-4885-6399>

Anahtar Kelimeler	Öz
Jips Çöktürülmüş kalsiyum karbonat Venturimetre Ultrasonik güç Mineral karbonatlaştırma.	<i>Bu çalışmada, desülfürizasyon ünitesinden elde edilen jips (DJ) taneciklerinin çöktürülmüş kalsiyum karbonat (ÇKK) taneciklerine doğrudan mineral karbonatlaştırma yöntemi ile dönüştürülmesi sırasında ultrasonik güç uygulama, sıcaklık, karbondioksit (CO₂) besleme hızı deneysel parametrelerinin etkileri Taguchi yaklaşımı kullanılarak araştırılmıştır. Deneylerde venturimetre ünitesi karbonatlaştırma zonu olarak kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu XRD, SEM ve tane boyutu analiz yöntemleri ile belirlenmiştir. Ayrıca ürünlerin özellikleri ASTM standartları dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak; üretim şartlarına bağlı olarak iğnemi, kübik veya delikli yapıda kalsit kristallerinden oluşan ÇKK tanecikleri elde edilmiştir. ASTM standartlarına göre endüstriyel bir artıktan üretilen bu ürün, boya ve plastik sektörlerinde değerlendirilebilmesi için gereken özellikleri sağlamaktadır.</i>

PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE (PCC) PRODUCTION FROM GYPSUM WASTE USING TAGUCHI APPROACH

Keywords	Abstract
Gypsum Precipitated calcium carbonate Venturimeter Ultrasonic power Mineral carbonation.	<i>In this study, the effect of experimental parameters (ultrasonic treatment, temperature, CO₂ flow rate) on the conversion of desulphurization gypsum (DG) to precipitated calcium carbonate (PCC) particles by the direct mineral carbonation method was investigated using the Taguchi approach. A venturimeter was used as a carbonation zone in each experiment. The obtained products were characterized using XRD, SEM, and particle size analyses. Furthermore, the properties of each product were evaluated according to the ASTM standards. Finally, needle-like, cubic or hollow PCC containing calcite crystals were obtained depending on the production conditions. The PCC particles produced herein provides required properties to be used in the following industries; paint and plastic.</i>

Araştırma Makalesi	Research Article
Başvuru Tarihi : 25.05.2021	Submission Date : 25.05.2021
Kabul Tarihi : 12.11.2021	Accepted Date : 12.11.2021

* Sorumlu yazar; e-posta : sonficyus@gmail.com



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Giriş

Dünya'nın iklimi, endüstriyel tesislerden (özellikle kömüre dayalı çalışan termik santraller ve çimento fabrikaları) atmosfere salınan karbondioksit (CO₂) gibi gazlardan etkilenmektedir. İklim değişikliğine neden olan etmenlerin sürdürülebilir bir şekilde azaltılabilmesi için atmosfere salınan antropojenik kökenli CO₂ gazı miktarının ciddi oranda düşürülmesi gereklidir. Bu amaçla; CO₂ gazının tutulması, depolanması ve değerlendirilmesi ile ilgili birçok araştırmacı tarafından çalışmalar yürütülmektedir (Başaran, 2007). Bu çalışmalarda CO₂ gazının çevreye verdiği zararların en aza indirilebilmesi için birçok alternatif yöntem önerilmiştir. Bu yöntemler sırasıyla, jeolojik depolama, okyanusal depolama ve inorganik mineral karbonizasyon ile depolama işlemleridir.

Yukarıda bahsedilen üç yöntem birbiri ile kıyaslandığında, CO₂ gazının inorganik bir formda depolanması termodinamik açıdan daha kararlı olmasına neden olmakta ve uzun yıllar boyunca depolanabilmesine olanak sağlanmaktadır. Kalsiyum veya magnezyum içeriği bakımından zengin doğal minerallerin (olivin, serpantin, bazalt gibi) yanı sıra endüstriyel tesislerde elde edilen çelikhane cürufu, uçucu kül, kalsiyum karpit cürufu ve desülfürizasyon ünitesinden elde edilen sentetik jips gibi artıkların belirli mühendislik şartlar sağlandığında, bünyesinde CO₂'i depolayabilme potansiyelleri yüksektir. Ancak, doğal mineraller termodinamik açıdan oldukça kararlıdır ve bünyelerinde CO₂ gazının depolanabilmesi için yüksek basınç ve sıcaklık değerlerine ihtiyaç vardır (Huijgen, Witkamp ve Comans, 2006). Ayrıca, reaksiyon süresi oldukça uzun sürmekte olup, mineral karbonatlaştırma işleminin verimi oldukça düşük olmaktadır.

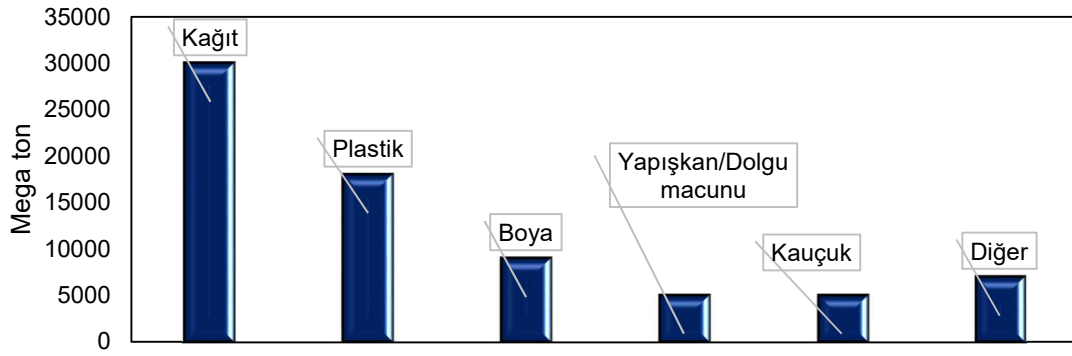
Bu çalışmada, termik santralde bulunan baca gazı arıtma (BGA) sisteminden elde edilen sentetik jips minerali kullanılmıştır. Hâlihazırda dünya genelinde üretilen jips artığının (28×10⁶ ton) yalnızca %15'lik bir kısmı başka bir endüstriyel alanda değerlendirilirken, geriye kalan miktar depolama alanlarında stoklanmaktadır. Safılık derecesinin yüksek olmasının yanı sıra içermiş olduğu yüksek CaO (~%30) miktarı nedeniyle sentetik jips, CO₂'in depolanması için önemli bir hammadde kaynağı olabilecek özelliktedir. Ayrıca; çok ince tane boyut dağılımına sahip olması CO₂ depolama işlemi öncesinde herhangi bir cevher hazırlama (kırma, öğütme, sınıflandırma gibi) işlemine gereksinim duyulmamasını sağlamaktadır. Bu durum, CO₂ depolama maliyetlerini düşürmektedir (Lee, Ryu, Chae ve Jang, 2015; Mattila ve Zevenhoven, 2015). Teorik olarak, 1 ton sentetik jips ile 0,26 ton CO₂ gazı inorganik çöktürülmüş kalsiyum karbonat (ÇKK) formunda depolanabilmektedir (Song ve diğ., 2016).

ÇKK, üretim şartlarına bağlı olarak farklı tane boyut dağılımlarında ve morfolojik özelliklerde olabilmektedir. ÇKK, dört farklı polimorf (kalsit, aragonite, vaterit ve amorf kalsiyum karbonat) şeklinde üretilebilmektedir. Atmosferik şartlarda en kararlı olanı kalsit minerali iken, amorf kalsiyum karbonat zamanla diğer polimorflara dönüşebilmektedir (Radha, Forbes, Killian, Gilbert ve Navrotsky, 2010). Bu özelliklerine bağlı olarak ÇKK tanecikleri reolojik ve beyazlık özelliği nedeniyle; oldukça pahalı ve boya endüstrisinde dolgu maddesi olarak değerlendirilen TiO₂ taneciklerinin yerine beyaz pigment olarak son yıllarda tercih edilmektedir (Karakaş ve Çelik, 2012). Ayrıca, ışığı daha iyi yansıtma özelliği olması nedeniyle ÇKK tanecikleri kağıt endüstrisinde kaolen ve talk minerallerine alternatif olarak değerlendirilmektedir (Boyjoo, Pareek ve Liu, 2014).

Kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak ÇKK kullanım sayesinde elde edilen ürünün opaklığı, suya karşı dayanımı ve beyazlık değerleri artmaktadır. Rombohedral veya kübik kristallerden oluşan ÇKK taneciklerinin ışığı daha iyi yansıttığı, iğne uçlu aragonit kristallerinden oluşan ÇKK taneciklerinin ise polyvinyl klorür (PVC) üretiminde daha iyi dolgu malzemesi performansı gösterdiği bilinmektedir (Matsumoto ve diğ., 2010). Özgül ağırlığı nedeniyle biyomedikal sektöründe de aragonit kristallerinden oluşan ÇKK tanecikleri tercih edilmektedir (Wang, Sonni ve Matijevic, 1999). Vaterit kristallerinden oluşan ÇKK tanecikleri de mürekkep püskürtmeli kağıt üretiminde tercih edilmektedir (Mori, Isogai ve Enomae, 2011).

ÇKK taneciklerinin yukarıda bahsedilen özelliklerinin yanı sıra, endüstride kullanılabilmesi için istenilen tane boyut dağılımına sahip olması gerekmektedir. Örneğin; boya sektöründe oldukça pahalı olan TiO₂ yerine (veya birlikte) dolgu malzemesi olarak kullanılabilen ÇKK taneciklerinin tane boyut dağılımı açısından homojen bir yapıya sahip olması istenmektedir. Örneğin; boyada düz mat bir görünüm isteniyorsa kullanılan CaCO₃'ün tane boyutunun 15 µm'e kadar olması, pürüzlü bir görüntü isteniyorsa >15 µm tane boyut dağılımına sahip olması gereklidir (Jimoh, Ariffin, Hussin ve Temitope, 2018; Toraman ve İnal, 2014).

Bu alanlara ek olarak, ÇKK'nın, dünya çapında bulunabilirliği, insan vücuduna karşı biyo-uyumlu olması ve toksik özelliği bulunmaması nedeni ile bilim insanları ve araştırmacılar tarafından, ilaç taşıyıcısı olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Roth, Schoelkopf, Huwyler ve Puchkov, 2018; Wu, Wang, Zhuo ve Cheng, 2014). Hedeflenen kullanım alanına göre, istenilen tane boyutu, morfoloji ve polimorf özelliğine sahip ÇKK üretilebilmektedir. Ayrıca; elde edilecek ürün herhangi bir endüstriyel alanda değerlendirilmeyecek bile olsa; uzun yıllar boyunca çevreye herhangi bir zarar



Şekil 1. 2011 Yılı Dünya GCC Ve ÇKK Üretimi (Roskill, 2012)

vermeden kararlı bir şekilde kalacaktır (Lackner, 2002). ÇKK üretimi sonrasında geriye kalan çözelti, içerdiği iyonlara bağlı olarak (Na^+ , K^+ veya NH_4^+) kimya sektöründe veya tarımsal alanda gübre olarak değerlendirilebilmektedir (Leip ve diğ., 2011). Şekil 1'de 2011 yılına ait farklı sektörlerde kullanılmak üzere üretilen küresel ÇKK ve öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) üretim miktarları görülmektedir. 2011 yılında toplam 74 mega ton olan üretimin 60 mega tonu GCC ve 14 mega tonu ise ÇKK üretimi olarak gerçekleşmiştir. 2001 yılında 3000 ton olan Türkiye GCC ihracatı ise zaman içerisinde sürekli bir artış göstererek 2010 yılında 109000 ton olarak gerçekleşmiştir (Ercan, Koltka ve Sabah, 2010).

Literatür incelendiğinde; ÇKK üretimi için farklı tipte reaktörlerin tasarlandığı yüksek basınçlı jet karıştırıcı (Casanova ve Higiut, 2011), karıştırmalı akış reaktörü (Blue ve diğ., 2017), tüp reaktör (Konopacka-Łyskawa, Cisiak ve Kawalec-Pietrenko, 2009) ve jet akışlı reaktör (Ulkeriyıldız, Kilic ve Özdemir, 2017) görülmektedir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçların ortak çıkarımları reaktör tipinin yüksek kalitede ÇKK üretimi için oldukça önemli bir parametre olduğu ve uygun reaktör tipleri ile oldukça yüksek verimde ve istenilen özellikte ÇKK'ların üretilbildiğidir.

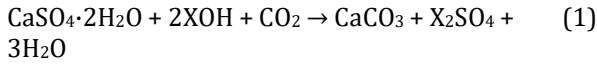
Bu çalışmada uygulanan yöntemde; önceki çalışmalarda kullanılan karbonatlaştırma reaktörlerinden farklı olarak; stabilizasyon tankı olarak adlandırılan belirli bir hacimdeki reaktörden pompa yardımıyla alınan çözelti, ÇKK oluşumunun türbülanslı bir akışta oluşmasını sağlayacak farklı venturimetreye gönderilmiştir. Venturimetre kullanılarak CO_2 gazı ile temas süresi istenilen şekilde ayarlanan çözeltinin daha sonra stabilizasyon tankına geri dönüşü sağlanmıştır. Venturimetrenin geometrik yapısı nedeniyle daralan kısımlarda türbülanslı akış ($\text{Re} > 2300$) oluşmaktadır (Peng ve Yu, 2015). Türbülans akış değerinin en yüksek olduğu noktada CO_2 gazı akışının da etkisi ile oldukça ufak kabarcıklar oluşturulmaktadır. Bu durum, sistemde CO_2 gazının daha uzun süre kalmasını sağlamaktadır. Böylelikle çözeltideki kalsiyum iyonları ile oluşan gaz kabarcıklarının etkileşimlerinin daha uzun sürmesi ve

daha yüksek verimde reaksiyona girmesi sonucunda daha kısa süre ve yüksek verimde ÇKK elde edilmektedir. Venturimetre sayesinde oluşan ÇKK tanecikleri üzerinde yeni bir ÇKK taneciğinin oluşması tam olarak önlenemese de aglomera olmuş halde bulunan ÇKK kristal kümeleri oldukça azalmaktadır.

Bu çalışma, yazarlar tarafından daha önce gerçekleştirilen çalışmaların devamı niteliğindedir (Altiner, Top ve Kaymakoglu, 2021; Altiner, Top, Kaymakoglu, Seçkin ve Vapur, 2019). Bahsi geçen çalışmalardan farklı olarak, reaksiyon sıcaklığı, ultrasonik güç, CO_2 hızı ve ultrasonik uygulama süresi gibi parametrelerin jips artığının (DJ) ÇKK'a dönüşümüne olan etkileri çözelti içinde iki farklı iyon varlığında (Na^+ ve NH_4^+) Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılarak araştırılmıştır. Ultrasonik güç, CO_2 gazı reaktöre verilmeden önce uygulanmıştır. Üretilen ÇKK'ların özellikleri tane boyut analizi, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), X-ışını difraksiyon (XRD), X-ışını floresans (XRF) ve özgül yüzey alanı (BET metodu) yöntemleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen ÇKK taneciklerinin endüstriyel alanda kullanılabilirliği ASTM standartları dikkate alınarak incelenmiştir.

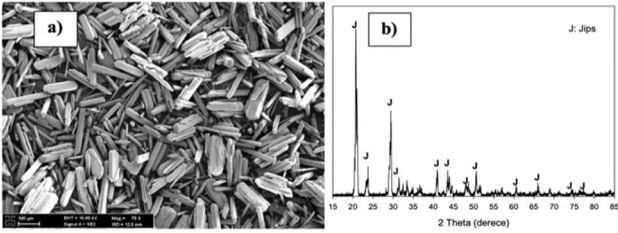
2. Yöntem

Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Bu çalışmada kullanılan desülfürizasyon ünitesinden elde edilen jips (DJ) tanecikleri özel bir termik santralden temin edilmiştir. Numunenin kimyasal içeriği; %46,51 SO_3 , %32,50 CaO , %19,70 H_2O , ve %1,29 diğer safsızlıklardır (Al_2O_3 , MnO ve Fe_2O_3). Şekil 2a'da verilen SEM fotoğrafından da görüldüğü gibi, DJ tanecikleri çubuksu bir yapıya sahiptir. XRD analizi malzemenin jips olduğunu göstermektedir (Şekil 2b). Denklem 1'de görüldüğü gibi, DJ taneciklerinin ÇKK'a dönüşümü için gerekli olan OH^- iyonları iki farklı kimyasal (NaOH ve NH_4OH) ile sağlanmıştır. Bu kimyasallar, analitik saflıktadır ve herhangi bir işlem uygulamadan olduğu gibi kullanılmıştır. Deneylerde saf su kullanılmıştır (iletkenlik değeri: 0,052 mS/cm).



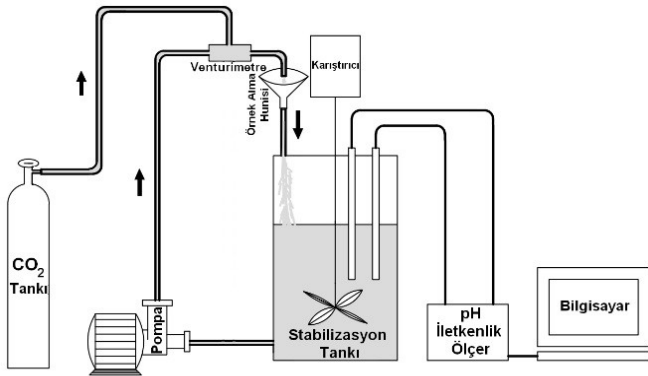
Burada X; kullanılan alkaliye göre Na⁺ veya NH₄⁺ olabilmektedir.

DJ taneciklerinin ÇKK'a dönüşümünde kullanılan deneysel düzenek Şekil 3'de görülmektedir. Şekil 3'de görüldüğü üzere; DJ taneciklerinin kademeli olarak ÇKK'a dönüşmesinin gerçekleşmesi için venturimetre kullanılmış ve karbonatlaştırma zonu ile dinlendirme zonu olarak iki farklı bölge oluşturulmuştur.



Şekil 2. DJ Taneciklerinin (a) SEM Görüntüsü, (b) XRD Paterni

Deneysel düzenek birçok parçadan oluşmaktadır. Bu parçalar; DJ dönüşüm tankı, teflon kaplı mekanik karıştırıcı, çözeltinin sirkülasyonu için pompa, venturimetre, CO₂ tüpü, CO₂ debimetresi, pH metre ve veri kaydedicidir. Çözelti dinlendirme tankından karbonatlaştırma bölgesine pompa yardımı ile gönderilmekte ve kalsiyum iyonları ile CO₂ gazı reaksiyona girerek bu bölgede ÇKK oluşması sağlanmaktadır. Venturimetreye beslenen çözeltinin hızı artmakta ve venturimetrenin geometrik şekli nedeniyle türbülanslı bir akış gerçekleşmektedir. Çözeltinin CO₂ gazı ile ilk kez bulunduğu noktadaki akış hızı 1167,63 m/s ve Reynolds sayısı ise 18,58×10⁶'dır. Değerlerden de anlaşılacağı gibi ÇKK üretimi noktasında türbülanslı bir akış söz konusudur.



Şekil 3. Çalışmada Kullanılan Deneysel Düzenek

CO₂ besleme hızı, reaksiyon sıcaklığı, ultrasonik güç ve ultrasonik güç uygulama süresi gibi parametrelerin ÇKK üretimine olan etkisi Taguchi yaklaşımından yararlanılarak araştırılmıştır. Dört (4) farklı parametre üç (3) farklı seviyede Na⁺ ve NH₄⁺ iyonları varlığında ayrı ayrı araştırılmıştır (Taguchi L9 (3⁴)). Yöntemin verdiği deney sayısı ve deneylerde uygulanacak parametreler Tablo 1'de görülmektedir. Ultrasonik güç uygulaması (Bandelin HD2070.2, TT13) CO₂ gazı sisteme verilmeden önce gerçekleştirilmiştir. Çözelti karıştırma hızı 250 dev/dk, katı:sıvı oranı 1:20, OH⁻/Ca²⁺ mol oranı 2:1 olacak şekilde her bir deneyde sabit tutulmuştur.

Deneyler sırasında çözeltinin pH değeri anlık olarak kaydedilmiştir. Çözeltinin pH değeri hedeflenen seviyeye indiğinde (7,50) CO₂ gaz akışı durdurulmuş ve deney sonlandırılmıştır. Katı/sıvı ayrımı yapılarak elde edilen çökelti önceden 105 °C sıcaklığa ayarlanan etüvde kurularak karakterizasyon testlerine hazır hale getirilmiştir.

Tablo 1.

Taguchi Yöntemi Uyarınca Deney Dizayını

Deney NO (Na ⁺ /NH ₄ ⁺)	CO ₂ hızı (lt/dk)	Sıcaklık (°C)	Ultrasonik Güç (%)	Ultrasonik Süre (dk)
DT-1 / DT-10	1	20	20	2
DT-2 / DT-11	1	40	60	3
DT-3 / DT-12	1	60	100	4
DT-4 / DT-13	3	20	60	4
DT-5 / DT-14	3	40	100	2
DT-6 / DT-15	3	60	20	3
DT-7 / DT-16	5	20	100	3
DT-8 / DT-17	5	40	20	4
DT-9 / DT-18	5	60	60	2

Deneyler sonunda elde edilen veriler kullanılarak tek yönlü varyans analizi de yapılmış (ANOVA), parametrelerin etkinlikleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Uygulanan modelin geçerliliği belirlenmiştir.

2.1. Karakterizasyon Testleri

Her bir aşamada üretilen ÇKK taneciklerinin faz özellikleri, Rigaku Miniflex II ve Bruker D8 Discover marka XRD cihazları ile belirlenmiştir. Tarama aralığı 15°-85° aralığında, tarama adımı 0,02 olarak belirlenmiştir. Elde edilen faz grafiklerinin mineral tanımlaması PDF-2 veritabanına sahip (PDF 2010) PDXL, Highscore Plus ve Diffrac.Suite EVA yazılımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Rietveld analizleri Diffrac.Suite TOPAS yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

ÇKK taneciklerinin yüzey özellikleri, Gemini SEM 300, Zeiss marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak saptanmıştır. En uygun şartlarda üretilen ÇKK

taneciğinin içermiş olduğu majör elementler, X-ışını floresans (XRF, MiniPal) cihazı ile belirlenirken, safsızlık olarak değerlendirilen elementler (MnO , Fe_2O_3 ve Al_2O_3) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (AAS, Perkin Elmer 900 H) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Numunenin BET özgül yüzey alanı değeri, Costech Sorptometer 1042 cihazı ile belirlenmiştir. Tane boyut dağılımları ise, Malvern Mastersizer 300 U cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen tane boyut dağılımı grafiklerinden yararlanılarak her bir ÇKK ürünü için SPAN faktörü (Denklem 2) belirlenmiştir.

$$SPAN = \left(\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \right) \quad (2)$$

Bu değer elde edilen tane boyut aralığı hakkında fikir vermektedir. Yüksek SPAN faktörü değeri, elde edilen ürünün homojen bir tane boyut dağılımına sahip

olmadığını işaret ederken, düşük SPAN faktörü değeri ürünün dar tane aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, üretilen tane boyut dağılımı değerleri kullanılarak her bir ÇKK taneciğinin spesifik yüzey çap (SSD) değeri Denklem 3'e göre belirlenmiştir (ASTM D1366 – 86, 2020).

$$SSD = \frac{\sum d^3 f}{\sum d^2 f} \quad (3)$$

Burada; SSD; spesifik yüzey çap değeri (μm), $d^3 f$; her bir tane aralığındaki yüzde ağırlık değeri (%), $d^2 f$; her bir tane aralığındaki normal dağılım oranı değeridir ($\% / (\mu m)$).

Bu değer; ÇKK taneciklerinin boya endüstrisine kullanım şeklini belirleyen özelliklerden biridir (Tablo 2).

Tablo 2.

ÇKK Taneciklerinin Tane Boyut Özelliğine Göre Pigment Olarak Boya Endüstrisinde Kullanımı (ASTM D1199-86, 2020)

Genel Özellik	Sınıf 1	Sınıf 2	Sınıf 3	Sınıf 4	Sınıf 5	Sınıf 6
	(ince boya sınıfı)	(iri boya sınıfı)	(dolgu malzemesi)	(parlatma tozu sınıfı)	(çok ince sınıf)	(aşırı ince sınıf)
	Tane boyutu <20 μm	Tane boyutu 5- 45 μm	Tane boyutu 10 - 45 μm	-	Tane boyutu <5 μm	Tane boyutu < 2 μm
+45 μm malzeme miktarı	%0,05	%0,5	<%25	-	-	-
+75 μm malzeme miktarı	-	-	-	<%30	-	-
SSD	2,5 μm	6 μm	9 μm	12 μm	1 μm	-

3. Bulgular

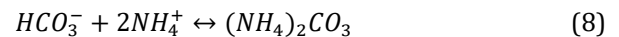
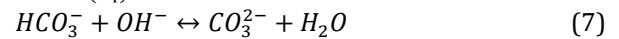
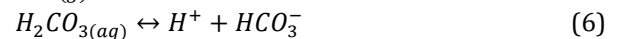
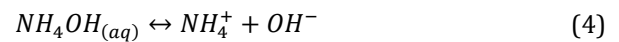
DJ taneciklerinin ÇKK'a dönüşüm mekanizması oldukça karmaşık bir sistem olup, DJ'in karbonatlaştırılması işlemi aynı anda katı, sıvı ve gaz fazlarının birlikte olduğu ve bunun sonucunda da kimyasal reaksiyonun gerçekleşerek DJ'in, ÇKK'a dönüşüm sağlandığı bir dizi reaksiyonların sonucudur. Şekil 4, çözelti içinde NH_4^+ iyonu varlığında DJ'in ÇKK'a dönüşümünü gösteren reaksiyonları temsil etmektedir. NH_4^+ iyonu yerine Na^+ iyonu varlığında da ÇKK üretiminde aynı reaksiyonlar oluşmaktadır. Mineral karbonatlaştırma işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla;

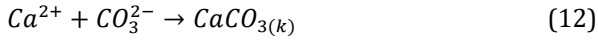
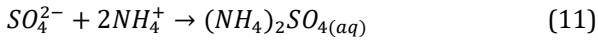
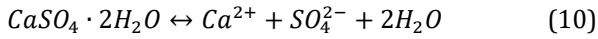
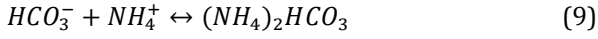
(1) Reaktöre beslenen CO_2 gazının çözelti içinde absorpsiyonu,

(2) Kullanılan kimyasala bağlı olarak sodyum (bi)karbonat, potasyum (bi)karbonat veya amonyum (bi)karbonatın oluşumu,

3) Elde edilen (bi)karbonat ile DJ taneciklerinin reaksiyonu ve (4) ÇKK taneciklerinin çökmesidir.

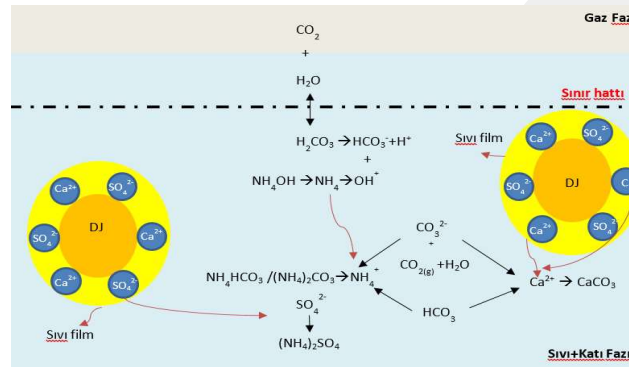
Yukarıda bahsedilen ana başlıkların gerçekleşmesi sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



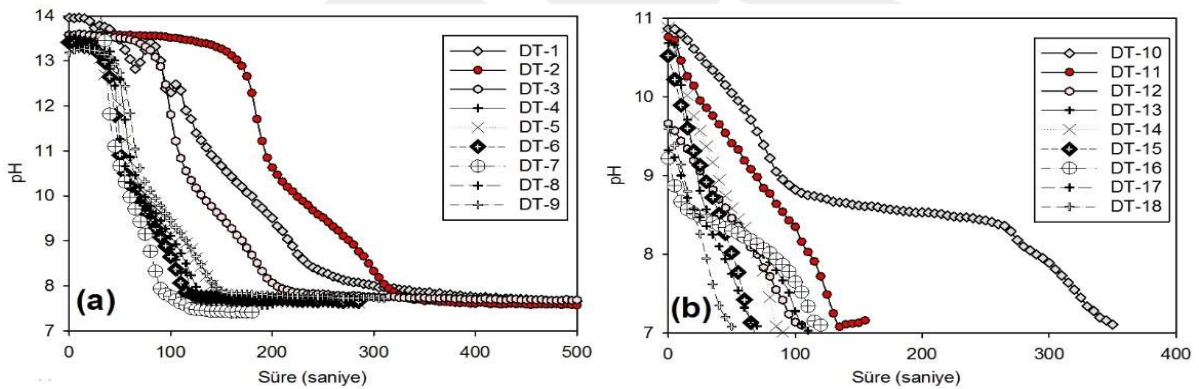


Karbonatlaştırma reaksiyonu sırasında, CO₂ besleme hızına bağlı olarak çözeltideki OH⁻ iyonları ile daha fazla reaksiyona girmekte ve daha fazla CO₃²⁻ iyonları oluşmaktadır. Oluşan bu iyonlar, çözeltide DJ'nin

çözünmesi ile açığa çıkan Ca²⁺ iyonları ile reaksiyona girerek CaCO₃ (ÇKK) oluşumunu sağlamaktadır. Sonuç olarak; çözelti içindeki OH⁻ iyonlarının varlığının azalması ile birlikte çözeltinin pH değeri düşmektedir. Bu nedenle, reaksiyonun sonlandırılması için çözeltinin pH değeri anlık olarak kontrol edilmiştir. DJ taneciklerinden ÇKK üretimi gerçekleştirilirken çözeltideki anlık pH değeri değişimi Şekil 5'de görülmektedir.



Şekil 4. DJ'in ÇKK'a Dönüşümü Sırasında Gerçekleşen Reaksiyonlar (Wang, Pan, Cheng, Chen ve Cheng, 2018)



Şekil 5. Çözeltinin pH Değişimi (a) Na⁺ İyonu Varlığında (b) NH₄⁺ İyonu Varlığında

Na⁺ iyonu varlığında deneylerin daha uzun sürmesi; çözeltinin başlangıç pH değeri ile ilgilidir. NH₄⁺ iyonu varlığında çözeltinin pH değeri maksimum 11 seviyelerine çıkarırken, Na⁺ iyonu ile bu değer oldukça yüksektir. Bu nedenle, NH₄⁺ iyonu varlığında çözeltinin pH değeri daha kısa sürede 7,5 civarına düşmektedir. Görüldüğü gibi; CO₂ besleme hızı 5 lt/dk, sıcaklık 20 °C, ultrasonik güç seviyesi %100 ve ultrasonik güç uygulama süresi 3 dk olduğunda (deney kodu; DT-7) en kısa sürede ÇKK üretimi sağlanmaktadır. En uzun süreler ise; deney kodu DT-1 ve DT-2 olan deneylerde üretilen ÇKK'lara aittir.

3.1. Na⁺ İyonu Varlığında ÇKK Üretimi

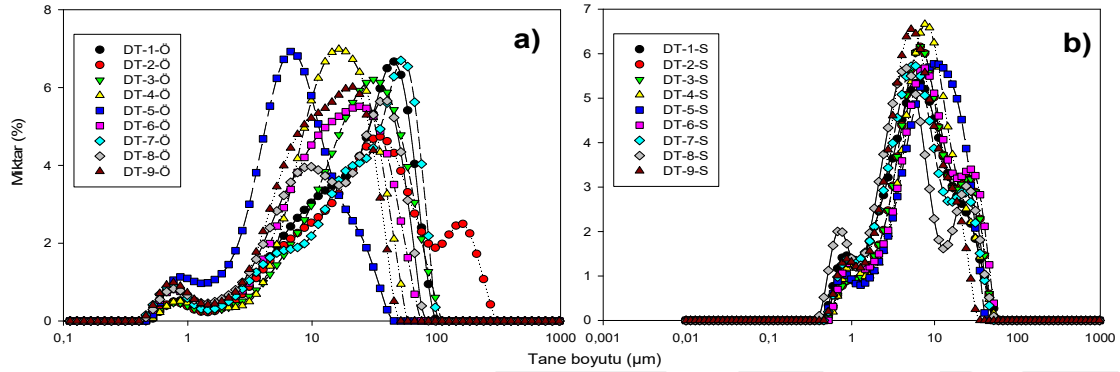
Na⁺ iyonu varlığında üretilen ÇKK kristallerine ait tane boyut dağılım grafikleri Şekil 6'da görülmektedir. Sisteme CO₂ gazı verilmeden önce ultrasonik güç uygulanması neticesinde tanecikler bimodal (iki tepeli) dağılım göstermeye başlamıştır. Bu durum, çözeltinin içinde bulunan alkali kaynağı nedeniyle Ca(OH)₂'e dönüşen taneciklerin kaviteasyon etkisi ile kırılmaya başlaması ile açıklanabilmektedir (deney kodu DT-1-Ö'den DT-9-Ö'e kadar olan eğriler). Sisteme CO₂ gazı verilmesi ile birlikte ÇKK kristalleri oluşmaya başlamış, ortama verilen CO₂ gazının hızı ve ortam sıcaklığının etkisi ile de ÇKK kristalleri oluşmuştur. Genel anlamda üretilen tüm ÇKK taneciklerinin unimodal (tek tepeli)

boyut dağılımına sahip olduğu düşünülse de ufak tepeciklerin oluştuğu ($>10 \mu\text{m}$) tespit edilmiştir. Bu durum, ÇKK taneciklerinin SPAN değerlerinin artmasına neden olmaktadır (Tablo 3).

Na^+ iyonu varlığında üretilen ÇKK taneciklerinin SSD değeri ise 2,60 ile 4,36 μm arasında değişmektedir. Tablo 2'de verilen değerlendirme kriterine göre,

üretilen ÇKK tanecikleri Sınıf – 1 (ince boya) ve Sınıf – 2 (iri boya) kriterlerini karşılamaktadır.

Na^+ iyonu varlığında gerçekleştirilen her bir deneyde elde edilen ÇKK taneciklerinin XRD paternleri, taneciklerin kalsit kristallerinden oluştuğunu göstermektedir (Şekil 7).



Şekil 6. Na^+ İyonu Varlığında CO_2 Gazı Beslemeden Önce (a) Ve Sonra (b) Tane Boyut Dağılımı Değerleri

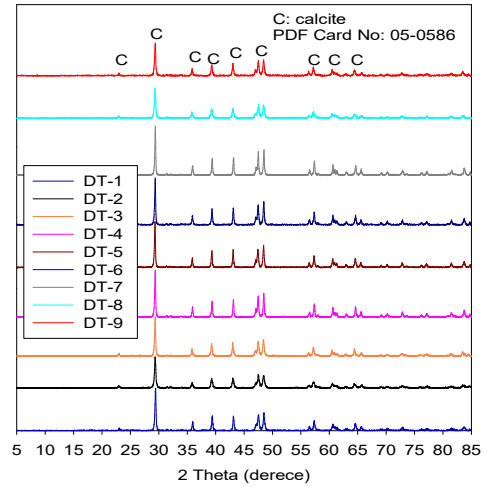
Tablo 3.

Na^+ Varlığında ÇKK Üretimi Öncesi ve Sonrasında Elde Edilen Ürünlerin Tane Boyut Özellikleri

Deney Kodu	Alkali kaynağı: NaOH					
	Önce			Sonra		
	d_{50} (μm)	SPAN	SDD (μm)	d_{50} (μm)	SPAN	SDD (μm)
DT-1	26,00	2,24	8,47	6,60	3,36	3,32
DT-2	30,30	4,68	9,41	7,74	3,31	4,30
DT-3	24,90	2,20	10,74	7,25	2,60	3,82
DT-4	16,10	1,88	7,83	9,40	2,34	4,36
DT-5	7,29	2,51	3,95	7,50	3,40	3,72
DT-6	16,40	2,41	6,21	6,24	3,68	3,40
DT-7	28,10	2,36	6,79	5,02	4,99	2,60
DT-8	17,20	2,78	6,01	5,77	2,63	3,30
DT-9	12,70	2,18	5,17	5,76	5,30	3,08

Şekil 8'de görülen SEM görüntüleri ise; üretim şartlarının ÇKK kristallerinin polimorfik yapısına etki etmese de morfolojik özelliklerine doğrudan etki ettiğini açık bir şekilde göstermektedir.

DT-1 koduna sahip üretim şartlarında elde edilen ÇKK kristalleri oldukça belirgin ve köşegenli kübik kristallerden oluşmaktadır. Buna bağlı olarak; $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilen üretimde ise (DT-2) iğnemsiz yapıda (skanohedral) kalsit kristalleri oluşmaya başlamıştır.



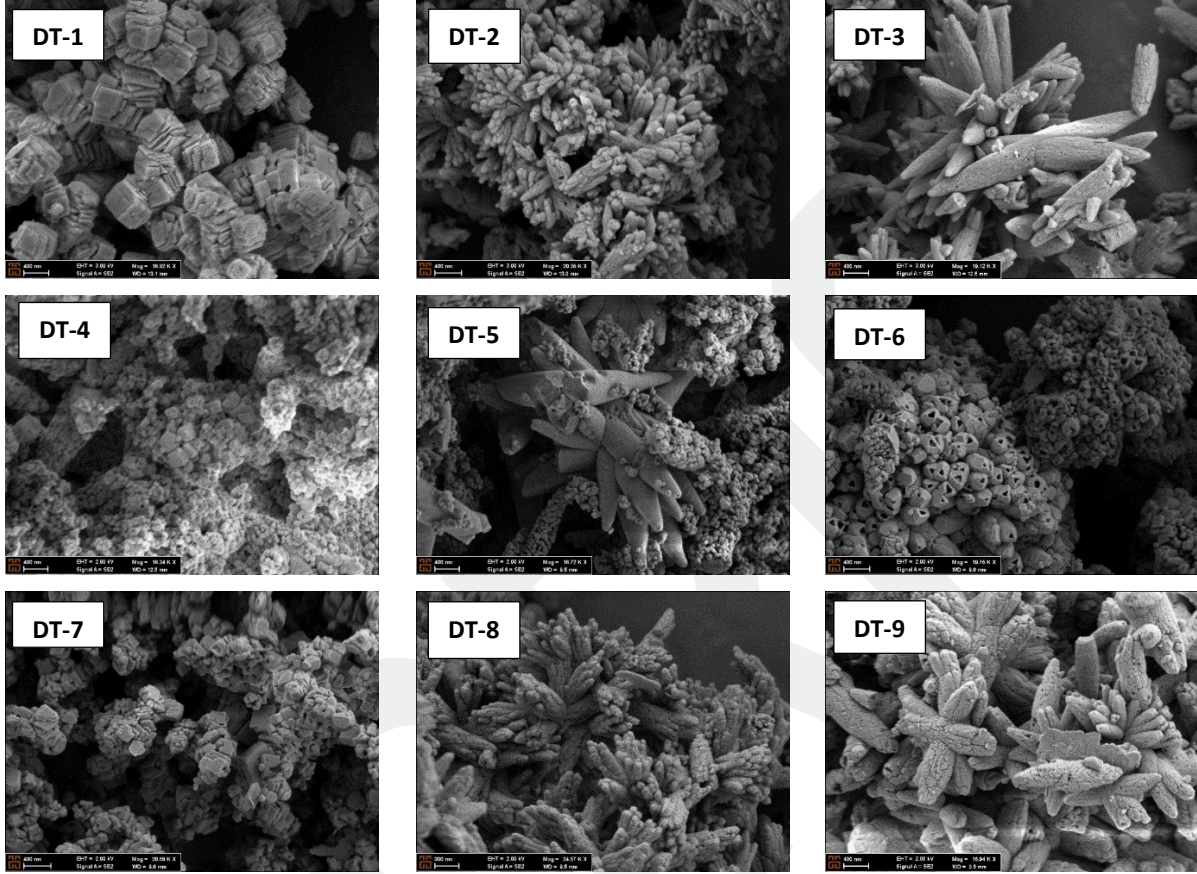
Şekil 7. Na^+ İyonu Varlığında Üretilen ÇKK Kristallerine Ait XRD Paternleri

DT-3 kodunda üretilen ÇKK kristalleri de aynı şekilde iğnemsiz yapıdadır. Deney öncesinde uygulanan ultrasonik güç uygulamasının %20'den %60'a çıkartılması, (DT-4) üretilen ÇKK taneciklerinin daha ufak kristallere sahip ($<100 \text{ nm}$) ve kümelenmiş şekilde kristallerin bir arada bulunmasına sebep olmuştur.

DT-5 şartlarında üretilen ÇKK kristalleri de skanohedral yapı ve ortalama 400 nm kristal boyutuna sahiptir. Delikli bir yapıya sahip ÇKK kristalleri de DT-6 deney şartlarında üretilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde genel anlamda kalsit kristalleri için karakteristik özellik olan kübik yapı kristaller

üretimiştir (DT-7). Sıcaklığın artması; DT-8 ve DT-9 deney şartlarında da iğnemi yapıda ÇKK kristallerinin elde edilmesine neden olmuştur. DT-7 üretim koşullarında elde edilen ÇKK taneciklerinin kimyasal

içeriği %55,32 CaO, %43,50 CO₂, %0,09 MgO, %0,05 Al₂O₃, %0,18 MnO ve %0,83 SiO₂'dir. Aynı örneğin BET özgül yüzey alanı değeri ise 10,832 m²/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 8. Na⁺ İyonu Varlığında Farklı Şartlarda Üretilen ÇKK Kristallerine Ait SEM Görüntüleri

3.2. NH₄⁺ İyonu Varlığında ÇKK Üretimi

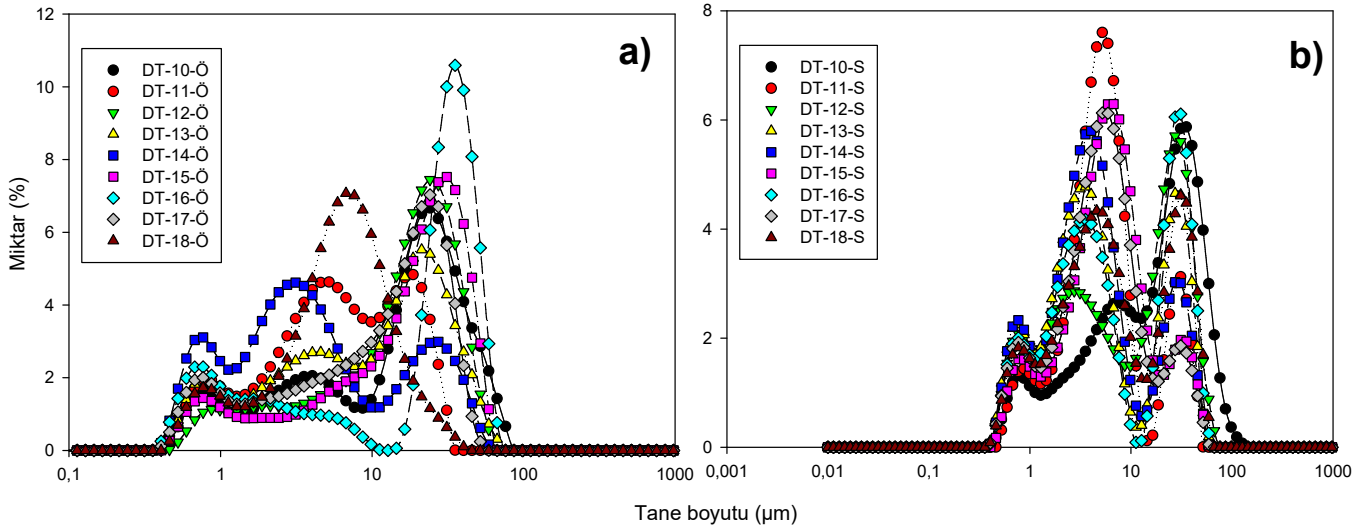
Sisteme CO₂ gazı beslemeden önce yapılan ultrasonik güç uygulaması neticesinde elde edilen ürünün ve deney sonrası elde edilen ÇKK'ın boyut dağılımı değerleri Şekil 9'da görülmektedir. Genel olarak; deney öncesinde ve deney sonucunda elde edilen ürünlerin bimodal (iki tepeli) tane boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir. SPAN faktör değerleri de Na⁺ iyonu varlığında üretilen ÇKK kristallerine göre yüksektir (Tablo 4).

SPAN faktörü değerinin yüksek olması, üretilen ÇKK kristalleri içinde çubuksu yapıda taneciklerin olabildiğine işaretir. Aynı zamanda ürünlerin d₉₀ değerleri de beklenen değerlerden yüksek çıkmıştır (örneğin; DT-10; d₉₀ = 54,60 µm). Nitekim, gerçekleştirilen XRD analiz sonuçları da DJ kristallerinin tamamen ÇKK kristallerine dönüşmediğini işaret etmektedir (Şekil 9). Bilindiği gibi DJ çubuksu yapıya sahip bir malzemedir (Şekil 2).

Tablo 4.

NH₄⁺ Varlığında ÇKK Üretimi Öncesi Ve Sonrasında Tane Boyut Özellikleri

Deney Kodu	Alkali kaynağı : NH ₄ OH					
	Önce			Sonra		
	d ₅₀ (µm)	SPAN	SDD (µm)	d ₅₀ (µm)	SPAN	SDD (µm)
DT-10	19,00	2,38	3,83	19,80	2,67	4,55
DT-11	6,41	3,28	2,96	5,50	5,04	3,22
DT-12	18,7	2,01	5,16	10,30	3,75	2,91
DT-13	11,80	2,96	3,26	4,53	7,53	2,45
DT-14	3,77	7,77	2,02	4,30	6,91	2,38
DT-15	21,2	2,02	4,61	6,22	3,86	3,13
DT-16	30,1	1,67	3,21	5,51	6,72	2,75
DT-17	14,0	2,31	3,30	5,41	4,17	2,69
DT-18	6,50	2,23	3,07	6,31	6,00	2,94



Şekil 9. NH_4^+ Varlığında CO_2 Gazı Beslemeden Önce (a) Ve Sonra (b) Tane Boyut Dağılımı Değerleri

Şekil 10'da görülen XRD grafikleri; her bir deneyde ÇKK üretiminin başarı ile sağlanmadığını, üretim şartlarına göre kalsit, vaterit ve jips kristallerinin elde edilen son ürünün içinde olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen Rietveld analizine (Tablo 5) göre de yalnızca DT-10, DT-15 ve DT18 koduna sahip deneylerde üretilen ÇKK kristallerinin tamamıyla kalsit kristallerinden oluştuğu görülmektedir. DT-17 şartlarında gerçekleştirilen deneylerde ise kalsit ve vaterit kristallerinden oluşan ÇKK elde edilmiştir.

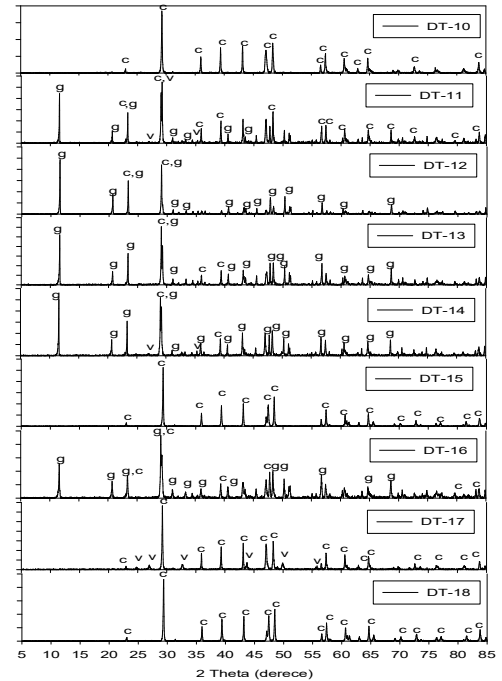
Tablo 5.

Rietveld Analizine Göre Elde Edilen Ürünlerin İçerdiği Minerallerin Dağılımları (%)

Deney No	Kalsit	Vaterit	Jips
DT-10	100,0	-	-
DT-11	25,6	11,4	62,9
DT-12	16,5	-	83,5
DT-13	26,4	-	73,6
DT-14	50,3	-	49,7
DT-15	100,0	-	-
DT-16	41,0	-	59,0
DT-17	68,5	31,5	-
DT-18	100,0	-	-

Reaktöre CO_2 gazı beslemesine başlanmadan önce DT-11, DT-12, DT-13, DT-14 ve DT-16 deney şartlarında uygulanan ultrasonik güç ve sürenin etkisi ile çözeltinin sıcaklığı $65\text{ }^\circ\text{C}$ seviyesine yükselmiştir. Bu sıcaklığın etkisi ile çözeltideki NH_4^+ iyonlarının buharlaşmaya

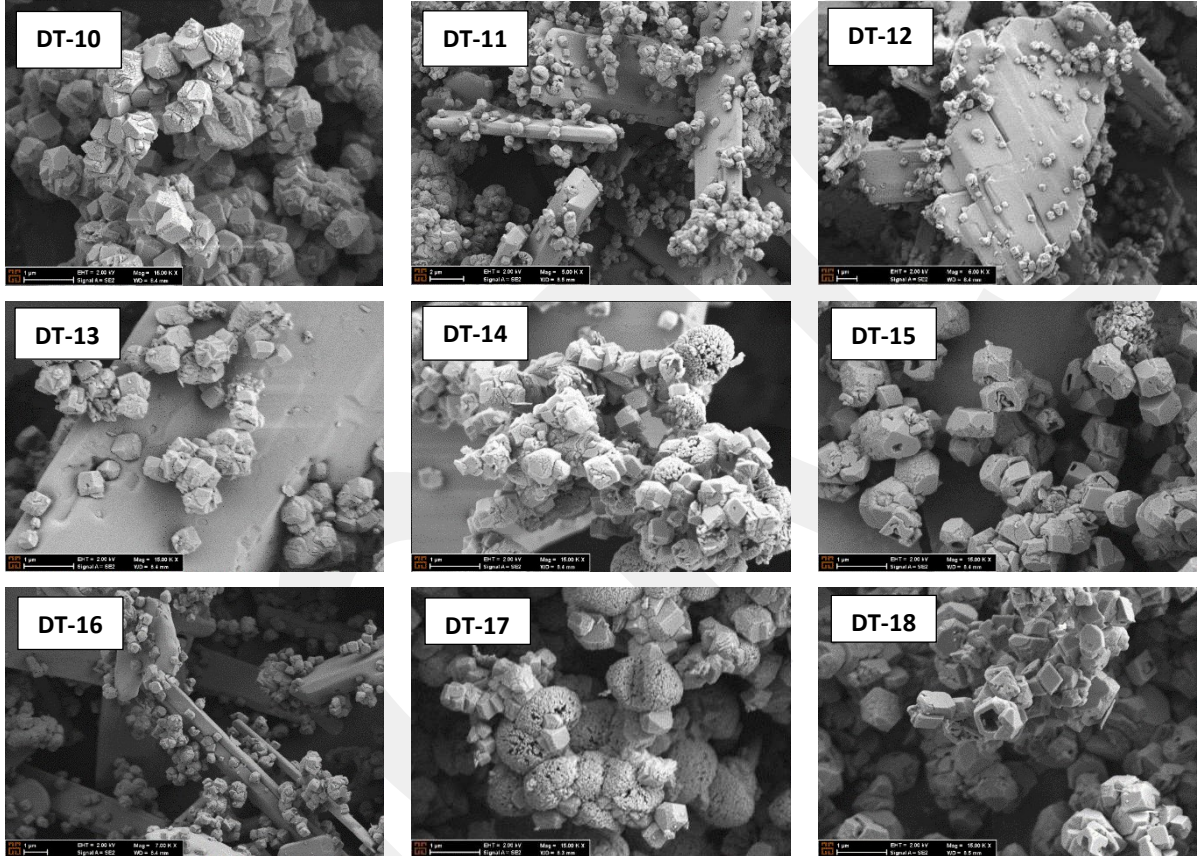
başladığı düşünülmektedir. Sonuç olarak; çözelti içinde hedeflenen seviyede NH_4^+ iyonu olmaması nedeniyle DJ'nin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'a dönüşümü %100 bir şekilde gerçekleşmemiştir. Bu nedenle; CO_2 beslemesi ile birlikte çözelti içindeki bulunan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ iyonlarının ÇKK'a dönüşümü sağlanmış olup, son ürün içinde DJ kristalleri de tespit edilmiştir (DT-11, DT-12, DT-13, DT-14 ve DT-16)



Şekil 10. NH_4^+ İyonu Varlığında Elde Edilen Ürünlere Ait XRD Patternleri (C = Kalsit, V= Vaterit, G = jips)

Şekil 11’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde ise; DT-10, DT-15 ve DT-18 şartlarında üretilen ÇKK taneciklerinin oldukça keskin yapılı kübik kristallerden oluştuğu görülmektedir. Kalsit kristallerinden oluşan ve DT-10 üretim koşullarında elde edilen ÇKK taneciklerinin kimyasal içeriği belirlenmiştir. XRF ve AAS analiz sonuçlarına göre; üretilen ÇKK tanecikleri kimyasal içeriği %55,45 CaO, %43,15 CO₂, %0,12 MgO, %0,18 Al₂O₃, %0,20 MnO ve %0,84 SiO₂’den oluşmaktadır. Aynı örneğin BET özgül yüzey alanı değeri ise 7,256 m²/g olarak belirlenmiştir.

DT-11, DT-13 ve DT-16’da ise; ince çubuksu yapıya sahip DJ kristalleri üzerinde kübik kalsit taneciklerinin oluşmaya başladığı görülmektedir. Ancak; uygulanan deney şartlarında DJ’in tamamıyla ÇKK’a dönüşümü sağlanamamıştır. DT-17 şartlarında üretilen ÇKK kristalleri içinde küresel yapılı vaterit kristalleri SEM görüntülerinde de tespit edilmiştir. Bu şartlarda kalsit ve vaterit kristallerinden oluşan ÇKK elde edilmesinin nedeni ise; CO₂ beslemesi öncesinde uygulanan ultrasonik güç değerinin %20 olması ile açıklanabilir.



Şekil 11. NH₄⁺ İyonu Varlığında Farklı Şartlarda Elde Edilen Ürünlere Ait SEM Görüntüleri

3.3. İstatiksel Deneysel Tasarım Sonuçları

Taguchi yaklaşımı ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar değerlendirilirken, Na⁺ varlığında yapılan deneylerde çıktı olarak dikkate alınan değer “deney süresi” iken, NH₄⁺ varlığında yapılan deneylerde ise çıktı olarak dikkate alınan değer elde edilen ürünlerdeki “kalsit miktarı” olarak belirlenmiştir. Birbirinden farklı çıktıların değerlendirme kriteri olarak seçilmesinin nedeni aşağıda belirtilmiştir.

- (1) Na⁺ iyonu varlığında elde edilen ÇKK taneciklerinin kalsit kristallerinden oluşmuş olması,
- (2) NH₄⁺ iyonu varlığında her bir aşamada ÇKK’ın tam olarak üretilmemiş olması

Bu amaçla; Na⁺ iyonu varlığında gerçekleştirilen üretimlerde üretim şartlarının üretim süresine olan etkisi ortaya konmuştur. NH₄⁺ varlığında ise; ÇKK’ın tam olarak oluşmamasının hangi parametreden kaynaklı olduğu değerlendirilmiştir. Bilindiği gibi, Taguchi yöntemi ile elde edilen sonuçlar değerlendirilirken üç farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlar sırasıyla “küçük en iyidir”, “orta en iyidir” ve “büyük en iyidir” şeklindedir. Bu çalışmada; Na⁺ varlığında gerçekleştirilen deneylerde çıktı olarak deney süresi dikkate alındığından “en küçük en iyidir” yaklaşımı kullanılmıştır. NH₄⁺ varlığında ise elde edilen ürünlerdeki kalsit miktarı dikkate alınmış, “en büyük en iyidir” yaklaşımı tercih edilmiştir.

3.3.1 Na⁺ İyonu Varlığında Reaksiyon Süresinin Değerlendirilmesi

Na⁺ varlığında gerçekleştirilen deneylerde çıktı olarak kullanılan deney süresi değerleri Taguchi yaklaşımında S/N oranına dönüştürülmüştür. Taguchi analizi sonucunda elde edilen S/N değerleri Şekil 12'de görülmektedir. Uygulanan parametreler için en optimum şartlar; CO₂ hızı 5 lt/dk, reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığı, ultrasonik güç %100 ve ultrasonik güç uygulama süresi 4 dk olarak belirlenmiştir.

Regresyon analizine göre elde edilen denklem aşağıda verilmiştir. Modelin R² değeri %87,59 olarak belirlenmiştir.

Model Özeti

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
143,938	87,59%	75,18%	46,62%

ANOVA analizi gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar için üretim parametrelerinin bireysel olarak etkileri belirlenmiştir. Tablo 6'da ANOVA analizi sonuçları görülmektedir.

ANOVA analizi sonuçları değerlendirildiğinde; deney süresinin kısalmasında en büyük etken parametre olarak sisteme beslenen CO₂ gazı besleme hızı olarak belirlenmiştir. Diğer parametrelerin ise; kayda değer bir etkisi görülmemektedir.

3.3.2 NH₄⁺ İyonu Varlığında Elde Edilen Üründeki CaCO₃ Miktarının Değerlendirilmesi

NH₄⁺ varlığında gerçekleştirilen deneylerde çıktı olarak kullanılan toplam CaCO₃ mineralleri miktarı Taguchi yaklaşımında S/N oranına dönüştürülmüştür. Taguchi analizi sonucunda elde edilen S/N değerleri Şekil 13'de grafik şeklinde görülmektedir. Bu grafiklerden, NH₄⁺ varlığında CaCO₃ minerallerinden oluşan ÇKK üretebilmek için uygulanması gereken deney şartları kolay bir şekilde tespit edilebilmektedir.

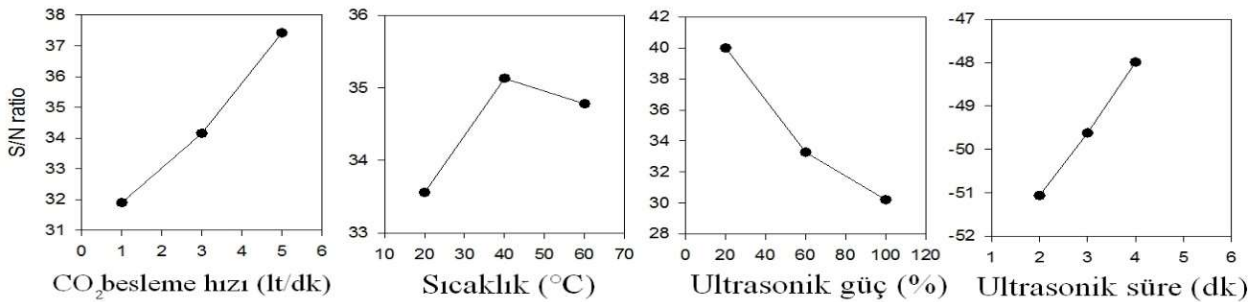
Tablo 6.

ANOVA Analizi Sonuçları

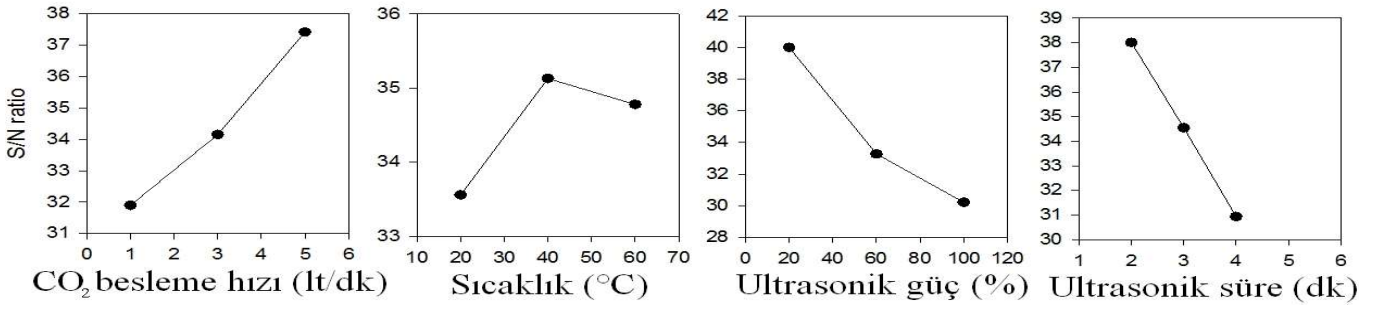
Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Katkı Oranı (%)*
Regresyon	4	584783	146196	7,06	0,042	
CO₂ Hızı	1	567338	567338	27,38	0,006	84,9746
Sıcaklık	1	337	337	0,02	0,905	0,050475
Ultrasonik Güç	1	2604	2604	0,13	0,741	0,390021
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi	1	14504	14504	0,70	0,450	2,172376
Hata	4	82872	20718			12,41238
Toplam	8	667656				

Regresyon Denklemi

$$\text{Deney süresi} = 1013 - 153,8 \text{ CO}_2 \text{ Hızı} + 0,37 \text{ Sıcaklık} - 0,52 \text{ Ultrasonik Güç} - 49,2 \text{ Ultrasonik Güç Uygulanma Süresi}$$



Şekil 12. Deney Süresi İçin S/N Oranları

Şekil 13. Elde Edilen Üründeki CaCO₃ Miktarı İçin S/N Değerleri

Uygulanan parametreler için bu yöntemle bulunan en optimum şartlar; CO₂ hızı 5 lt/dk, 40 °C reaksiyon sıcaklığında, ultrasonik güç %20 ve ultrasonik güç uygulama süresi 2 dk olarak belirlenmiştir. Ultrasonik gücün frekans değeri ve uygulama süresinin artmasına paralel olarak çözeltinin ÇKK üretimi öncesi sıcaklığı artmakta ve NH₄⁺ buharlaşmaya başlamaktadır. Bu nedenle de; istenilen şekilde kimyasal dönüşüm gerçekleşmemektedir [(D)'den Ca(OH)₂'e]. Böylelikle, sisteme CO₂ verildiğinde ÇKK'a dönüşüm kısıtlı olmaktadır. Regresyon analizine göre elde edilen denklem aşağıda görülmektedir. Modelin R² değeri %94,76 olarak belirlenmiştir.

Model Özeti

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
11,6193	94,76%	89,51%	52,95%

Regresyon Denklemi

$$\text{CaCO}_3 \text{ miktarı} = 127,0 + 7,29 \text{ CO}_2 \text{ Hızı} + 0,409 \text{ Sıcaklık} - 0,801 \text{ Ultrasonik Güç} - 17,90 \text{ Ultrasonik Güç Uygulama Süresi}$$

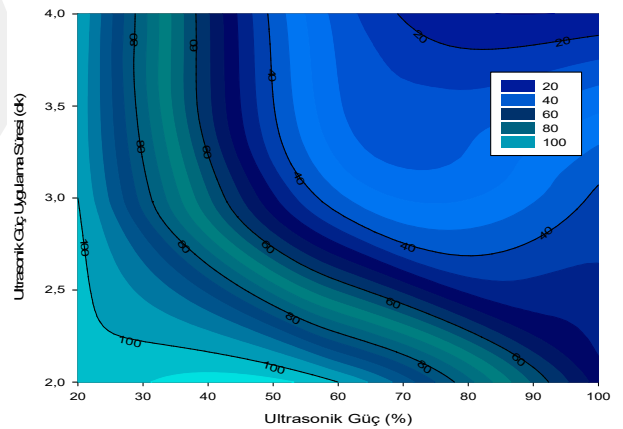
Aşağıda verilen ANOVA analizine göre de NH₄⁺ varlığında en etken parametrelerin ultrasonik güç uygulaması olduğu açık bir şekilde görülmektedir (Tablo 7).

Yüksek frekansta ultrasonik güç uygulaması zamana bağlı olarak ÇKK oluşumunu engellemektedir. Katkı oranları açısından değerlendirildiğinde parametreler etkinlik derecesine göre (büyükten küçüğe göre) (1) ultrasonik güç (%59,79), (2) ultrasonik güç uygulama süresi (%18,67), (3) CO₂ besleme hızı (%12,39) ve (4) reaksiyon sıcaklığı (%3,90) olacak şekilde sıralanmaktadır. Ultrasonik güç ve ultrasonik uygulama süresinin %100 CaCO₃'dan oluşan ÇKK elde edilebilmesi için etkisi Şekil 14'de görülen kontur grafiği ile daha iyi anlaşılmaktadır.

Tablo 7. ANOVA Analizi Sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Katkı Oranı (%)*
Regresyon	4	9757,1	2439,3	18,07	0,008	
CO ₂ Hızı	1	1276,0	1276,0	9,45	0,037	12,39184
Sıcaklık	1	401,8	401,8	2,98	0,160	3,90207
Ultrasonik Güç	1	6156,8	6156,8	45,60	0,003	59,79159
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi	1	1922,5	1922,5	14,24	0,020	18,67031
Hata	4	540,0	135,0			5,244195
Toplam	8	10297,1				100,00

* Katkı Oranı = Adj SS/Toplam Ads SS*100



Şekil 14. Ultrasonik Güç Uygulamasının ÇKK Eldesine Etkisi

Görüldüğü gibi, ultrasonik güç frekansı ve süresi arttırıldığında elde edilen nihai üründeki CaCO₃ miktarı lineer bir şekilde düşmektedir. Ultrasonik güç varlığında vaterit ve kalsit kristallerinden ÇKK üretiminin gerçekleşebilmesi için daha fazla oranda NH₄⁺ ilave edilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Tablo 8.

Bu Çalışmada Üretilen Çkk Taneciklerinin Endüstriye Uygunluğu

Deney Şartları	Bu çalışmada üretilen ÇKK taneciklerinin özellikleri	ASTM standardına göre boya endüstrisinde kullanımı (ASTM D1366 – 86, 2020 ve ASTM D1199-86, 2020)	Benzer özelliklere sahip ÇKK taneciklerinin kullanılabilirliğinin araştırdığı önceki çalışmalar
DT-1	d ₅₀ : 6,60 µm Polimorf; kalsit, nano boyutta kübik kristal yapılı	SSD değeri: 3,32 µm Bu değerlere göre; SINIF – 2 (iri boya sınıfı)	
DT-2	d ₅₀ : 7,74 µm Polimorf; kalsit, nano boyutta skalenodrik kristal yapılı	SSD değeri: 4,30 µm Bu değerlere göre; SINIF – 2 (dolgu malzemesi)*	
DT-3	d ₅₀ : 7,25 µm Polimorf; kalsit, nano boyutta skalenodrik kristal yapılı	SSD değeri: 3,82 µm Bu değerlere göre; SINIF – 2 (iri boya sınıfı)	
DT-4	d ₅₀ : 5,77 µm Polimorf; kalsit, mikronize boyutta skalenodrik kristal yapılı	SSD değeri: 4,36 µm Bu değerlere göre; SINIF – 2 (iri boya sınıfı)*	Nano kristal yapısı nedeniyle kaplama sektöründe ve kağıt endüstrisinde kullanılabilir özelliktedir (ASTM STP 1135,1992; Wu, Queiroz ve Mohallem, 2016)
DT-5	d ₅₀ : 5,76 µm Polimorf; kalsit, nano boyutta skalenodrik kristal yapılı	SSD değeri: 3,72 µm Bu değerlere göre; SINIF – 2 (iri boya sınıfı)*	
DT-6	d ₅₀ : 9,40 µm Polimorf; kalsit, nano boyutta kübik kristal yapılı	SSD değeri: 3,40 µm Bu değerlere göre; SINIF – 2 (iri boya sınıfı)*	Ayrıca; yüzey alanı değeri 10m ² /g'den yüksek olan ÇKK tanecikleri, PVC üretiminde reolojik özelliklerin düzenlenmesinde de kullanılabilir (Zhang, Chen, Zhou, Wang ve Yun, 2002)
DT-7	d ₅₀ : 7,50 µm Polimorf; kalsit, nano boyutta kübik kristal yapılı	SSD değeri: 2,60 µm Bu değerlere göre; SINIF – 1 (ince boya sınıfı)*	
DT-8	d ₅₀ : 6,24 µm Polimorf; kalsit, nano boyutta kübik kristal yapılı	SSD değeri: 3,30 µm Bu değerlere göre; SINIF – 1 (ince boya sınıfı)*	
DT-9	d ₅₀ : 5,02 µm Polimorf; kalsit, nano boyutta kübik kristal yapılı	SSD değeri: 3,08 µm Bu değerlere göre; SINIF – 1 (ince boya sınıfı)*	

3.4 Farklı Şartlarda Üretilen ÇKK Taneciklerinin Endüstriyel Kullanım Açısından Değerlendirilmesi

Bu çalışma kapsamında farklı üretim koşullarında elde edilen ve homojen bir tane boyut dağılımı ve polimorf özelliği olan ÇKK taneciklerinin hangi sektörde ne şekilde değerlendirilebileceği ASTM standartları ve literatürde yapılan çalışmalar dikkate alınarak Tablo 8'de özetlenmiştir. Genel anlamda bu projede üretilen ÇKK taneciklerinin boya ve plastik endüstrilerinde değerlendirilebilir özellikte olduğu görülmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, DJ'in ÇKK taneciklerine direk mineral karbonatlaştırma yöntemi ile dönüşümü Taguchi yaklaşımından yararlanılarak araştırılmıştır. İki farklı alkali kaynağı kullanılmış olup, elde edilen sonuçlar birbiri ile kıyaslanmıştır. ÇKK üretimine başlanmadan önce DJ tanecikleri farklı frekans ve sürelerde ultrasonik güce maruz bırakılmıştır. Uygulanan her deney şartında Na⁺ iyonu varlığında DJ'in ÇKK'a dönüşümü başarılı bir şekilde gerçekleştirilirken, NH₄⁺ iyonu varlığında aynı şekilde verimli bir dönüşüm gerçekleşmemiştir.

Na⁺ iyonu varlığında, deney şartlarına da bağlı olarak DJ tanecikleri iğnemsî, kübik veya delikli yapılı kalsit kristallerine dönüşmüştür. Taguchi yaklaşımına göre,

optimum deney şartlarında üretilen kübik yapılı ÇKK taneciğinin d₅₀, SPAN ve SSD değerleri sırasıyla 5,02 µm 4,99 ve 2,60 µm olarak belirlenmiştir. Ürünün CaCO₃ içeriği ve BET özgül yüzey alanı değerleri sırasıyla %98,84 (%55,32 CaO ve %43,52 CO₂) ve 10,832 m²/g olarak belirlenmiştir Bu değerlere göre; üretilen ÇKK tanecikleri boya ve plastik sektörleri için gerekli kriterleri sağlamaktadır. Denklem 1'de temsilen gösterilen dönüşüm reaksiyonu gereği yapılan hesaplamalarda; 1 ton DJ'in ÇKK'a dönüşümü için gerekli olan NaOH miktarı 464 kg veya 650 kg NH₄OH kullanılması gereklidir. Reaksiyon sonucunda teorik olarak 580 kg ÇKK üretimi gerçekleşmektedir. Ayrıca, katı/sıvı ayrımı sonucunda elde edilen çözeltiler kullanılan alkali kaynağına göre Na₂SO₄ veya (NH₄)₂SO₄ içeriğine sahip olup, sırasıyla kimya (deterjan) ve ziraat (gübre) sektörlerinde değerlendirilebilir özelliğe sahiptirler.

Düşük boyuta sahip olan (öğütme ihtiyacı bulunmayan) artık malzemeler kullanılarak piyasaya bu denli katma değeri yüksek ürünün sunulmasının teknolojik ve ekonomik açıdan oldukça önemli olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, farklı tane boyut dağılımlarına sahip ve değişen morfolojik özelliklerde ÇKK tanecikleri üretilmiştir. Üretilen ÇKK taneciklerinin kalite özellikleri bakımından endüstride boya ve plastik sektörlerinde kullanılabilir özellikte olduğu düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje numarası: 119M134).

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Soner TOP, makale yazımı, deneylerin gerçekleştirilmesi, analizlerin gerçekleştirilmesi, verilerin görselleştirilmesi; Mahmut ALTINER, deney tasarımının yapılması, makale yazımı, deneylerin gerçekleştirilmesi, analizlerin gerçekleştirilmesi, verilerin görselleştirilmesi; Burçin KAYMAKOĞLU, tane boyut analizlerinin gerçekleştirilmesi konularında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Altiner, M., Top, S. ve Kaymakoğlu, B. (2021). Ultrasonic-assisted production of precipitated calcium carbonate particles from desulfurization gypsum. *Ultrasonics sonochemistry*, 72, 105421. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105421>
- Altiner, M., Top, S., Kaymakoğlu, B., Seçkin, İ. Y. ve Vapur, H. (2019). Production of precipitated calcium carbonate particles from gypsum waste using venturi tubes as a carbonation zone. *Journal of CO2 utilization*, 29, 117-125. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.004>
- ASTM D1199-86, 2020. "Standard Specification for Calcium Carbonate Pigments", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- ASTM D1366 - 86, 2020. "Standard Practice for Reporting Particle Size Characteristics of Pigments", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- ASTM STP 1135, 1992. "Lime Used for Precipitated Calcium Carbonate (PCC) for the Paper Industry," Innovations and Uses for Lime, D. D. Walker, Jr., T. B. Hardy, D. C. Hoffman, and D. D. Stanley, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1-7.
- Başaran, M. (2007). *Karbondioksit (CO₂) tutma ve depolama*, TMMOB Türkiye Vi. Enerji Sempozyumu - Küresel Enerji Politikaları Ve Türkiye Gerçeği, 442-456.
- Blue, C.R., Giuffre, A., Mergelsberg, S., Han, N., De Yoreo, J.J. ve Dove, P.M. (2017). Chemical and physical

controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline CaCO₃ polymorphs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196, 179-196. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.004>

Boyjoo, Y., Pareek, V.K. ve Liu, J. (2014). Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications, *J. Mater. Chem. A*, 35 (2), 14270-14288. doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA02070G>

Casanova, H. ve Higuít, L.P. (2011). Synthesis of calcium carbonate nanoparticles by reactive precipitation using a high pressure jet homogenizer, *Chemical Engineering Journal*, 175, 569-578, 2011. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.051>

Ercan, M., Koltka, S. ve Sabah, E. (2018). Mermer Artıklarından Ögütülmüş Kalsiyum Karbonat (GCC) Üretimi: Yaş Ve Kuru Ögütme Ürünlerinin Karşılaştırılması, *Madencilik*, 2018, 57 (1), 35-43.

Huijgen W.J., Witkamp G.-J. ve Comans R.N. (2006). Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process, *Chemical Engineering Science*, 61 (13), 4242-4251. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.01.048>

Jimoh, O.A., Ariffin, K.S., Hussin, H.B. ve Temitope, A.E. (2018). Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review, *Carbonates and Evaporites*, 33 (2), 331-346. doi: <https://doi.org/10.1007/s13146-017-0341-x>

Karakaş, F. ve Celik, M. (2012). Effect of quantity and size distribution of calcite filler on the quality of water borne paints, *Progress in Organic Coatings*, 74 (3), 555-563. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.02.002>

Konopacka-Łyskawa, D., Cisiak, Z. ve Kawalec-Pietrenko, B. (2009). Effect of liquid circulation in the draft-tube reactor on precipitation of calcium carbonate via carbonation, *Powder Technology*, 190 (3), 319-323. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.08.014>

Lackner, K.S. (2002). Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon, *Annual review of energy and the environment*, 27 (1), 193-232. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.27.1.2200> [1.083433](https://doi.org/10.1146/annurev.energy.27.1.2200)

Lee, M.G., Ryu, K.W., Chae, S.C. ve Jang, Y.N. (2015). Effects of temperature on the carbonation of flue gas desulphurization gypsum using a CO₂/N₂ gas mixture, *Environmental Technology*, 36 (1), 106-114. doi: <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.938126>

Leip, A., Achermann, B., Billen, G., Bleeker, A., Bouwman, A., De Vries, W. ve Winiwarter, W. (2011). *Integrating nitrogen fluxes at the European scale*, In M. Sutton, C. Howard, J. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt,

- et al. (Eds.), *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives* (pp. 345-376). Cambridge: Cambridge University Press.
- Matsumoto, M., Fukunaga, T. ve Onoe, K. (2010). Polymorph control of calcium carbonate by reactive crystallization using microbubble technique, *Chem. Eng. Res. Des.*, 88 (12), 1624-1630. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.02.007>
- Mattila, H.-P. ve Zevenhoven, R. (2015). Mineral carbonation of phosphogypsum waste for production of useful carbonate and sulfate salts, *Frontiers in Energy Research*, 3, 48, 1-8. doi: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00048>
- Mori, Y., Isogai, A. ve Enomae, T. (2010). Application of vaterite-type calcium carbonate prepared by ultrasound for ink jet paper, *Journal of Imaging Science and Technology*, 54 (2), 20504-1-20504-6(6). Doi: <https://doi.org/10.2352/J.ImagingSci.Technol.2010.54.2.020504>
- Peng, F.F. ve Yu, X. (2015). Pico-nano bubble column flotation using static mixer-venturi tube for Pittsburgh No. 8 coal seam, *International Journal of Mining Science and Technology*, 25 (3), 347-354. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2015.03.004>
- Radha, A., Forbes, T.Z., Killian, C.E., Gilbert, P. ve Navrotsky, A. (2010). *Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 107 (38), 16438-16443.
- Roskill, 2012. *The economics of precipitated calcium carbonate*. Seventh Edition. Roskill Information Services Ltd.
- Roth, R., Schoelkopf, J., Huwyler, J. ve Puchkov, M. (2018). Functionalized calcium carbonate microparticles for the delivery of proteins, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 122, 96-103. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2017.10.012>
- Song, K., Kim, W., Park, S., Bang, J.-H., Jeon, C.W. ve Ahn, J.-W. (2016). Effect of polyacrylic acid on direct aqueous mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum, *Chemical Engineering Journal*, 301, 51-57. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.142>
- Toraman, Ö.Y. ve İnal, H. (2014). Ultrasonik enerji ile nano boyutta fonksiyonel mineral dolgu üretilmesi ve ürün özelliklerinin geliştirilmesi, TÜBİTAK projesi, Proje No: 112M037, ss. 27.
- Ulkeryildiz, E., Kilic, S. ve Ozdemir, E. (2017). Nano-CaCO₃ synthesis by jet flow, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 512, 34-40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.037>
- Wang, B., Pan, Z., Cheng, H., Chen, Z. ve Cheng, F. (2018). High-yield synthesis of vaterite microparticles in gypsum suspension system via ultrasonic probe vibration/magnetic stirring, *Journal of Crystal Growth*, 492, 122-131. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.02.021>
- Wang, L., Sondi, I. ve Matijevic, E. (1999). Preparation of uniform needle-like aragonite particles by homogeneous precipitation, *J. Colloid Interf. Sci.*, 218 (2), 545-553. doi: <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6463>
- Wu, J.-L., Wang, C.-Q., Zhuo, R.-X. ve Cheng, S.-X. (2014). Multi-drug delivery system based on alginate/calcium carbonate hybrid nanoparticles for combination chemotherapy, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 123, 498-505. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.09.047>
- Wu, W.S., Queiroz, M.E. ve Mohallem, N.D.S. (2016). The effect of precipitated calcium carbonate nanoparticles in coatings, *Journal of Coatings Technology and Research*, 13 (2), 277-286. doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9740-x>
- Zhang, H., Chen, J.F., Zhou, H.K., Wang, G.Q. ve Yun, J. (2002). Preparation of nano-sized precipitated calcium carbonate for PVC plastisol rheology modification, *Journal of materials science letters*, 21 (16), 1305-1306, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1016579724682>