

**T.C.
SİİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DURGUN ORTAM TEK KRİSTAL SİSTEMİNDE ÇEŞİTLİ SAFSIZLIKLARIN
BORİK ASİT VE BORAKS PENTAHİDRATIN NÜKLEİ OLUŞUMUNA VE
BÜYÜMESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

**Fesih ATKU
(153102009)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Halil DEMİR

İkinci danışman: Dr. Öğrt. Üyesi Mehmet Şakir ECE

**Temmuz-2019
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Fesih ATKU tarafından hazırlanan "DURGUN ORTAM TEK KRİSTAL SİSTEMİNDE, ÇEŞİTLİ SAFSIZLIKLARIN BORİK ASİT VE BORAKS PENTAHİDRATIN NÜKLEİ OLUŞUMUNA VE BÜYÜMESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması 22/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Faruk SÜZERGÖZ

Danışman

Doç. Dr. Halil DEMİR

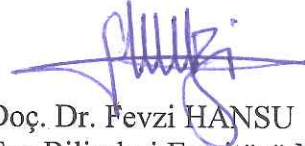
Üye

Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması ETİ MADEN tarafından desteklenen 400.02.(TGD.2014/3) nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖN SÖZ

Neticelendirdiğim bu çalışmanın her aşamasında ilgisini, desteğini, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen, bilgisiyle, tecrübesiyle bu çalışmanın yüksek lisans tezi konusu olarak seçilmesinde değerli öneriler sunan, hoşgörüsünü bir an olsun eksik etmeyen, çalışmanın her zor aşamasında ümit telkinleriyle sadece bilimi değil, bilimle beraber insanı ve hayatı öğreten Sayın Danışman Hocam Doç. Dr. Halil DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın yazılımda ilgi ve desteğini esirgemeyen engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren ve bu aşamaya gelmesini sağlayan İkinci Danışman Hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şakir ECE'ye teşekkür ederim.

Fikirleriyle ve katkılarıyla bu çalışmaya ışık tutan, laboratuvar kısmında bana yol gösteren ve bu tezde ismi anılmazsa bu tezin büsbütün eksik kalacağı, kıymetli bilim insanı Hocam Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e şükranlarımı sunarım.

Aynı laboratuvarda çalıştığımız ve tez çalışmamda emeği geçen sayın Doç.Dr. M. Sait İZGİ, Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR, Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY, Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KAYA, Öğretim Görevlisi M. Sena ÇELİK, Biyolog Ahmet FIRATOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım.

Lisansım boyunca teorik bilgi ve birikimleri ile bana yol gösterici olan Sayın Hocam Prof. Dr. Numan YILDIRIM ve Kıymetli Hocam Prof. Dr. Nuran C. YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimi hazırladığım süre boyunca, özverilerini, fedakârlıklarını bir an olsun eksik etmeyen, manevi destekleriyle her zaman yanımda bulunan sevgili eşim Tuba CENGİZ ATKU'ya annem ve babama, sevgili biricik yeğenim Muhammed ATKU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Fesih ATKU
SİİRT-2019

İÇİNDEKİLER

ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT.....	xx
1.GİRİŞ	1
1.1.Bor Hakkında Genel Bilgiler	2
1.2. Kristalizasyon İle İlgili Genel Bilgiler.....	12
1.2.1 Kristal yapı.....	12
1.2.2 Doymun çözeltili-çözünürlük-aşırı doymunluk	12
1.2.3 Çekirdek oluşum prosesi (nükleasyon).....	12
1.2.3.1. Birincil nükleasyon	13
1.2.3.2. Homojen nükleasyon	14
1.2.3.3. Heterojen nükleasyon	14
1.2.3.4. İkincil Nükleasyon	14
1.2.4. Kristal büyüme teorileri	15
1.2.5. Kristal büyümesini etkileyen parametreler	15
1.2.6. Katkı maddeleri ve safsızlıkların etkisi	16
1.2.7. Endüstriyel kristalizasyon prosesi ile üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinde görülen sorunlar	16
1.3. Borik asit ve boraks pentahidrat kristalizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar	17
2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	19
3. MATERYAL VE METOT.....	27
3.1. Durgun Ortam Tek Kristal Sistemide Yapılan Çalışmalar	27
3.2. Borik Asit İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	28
3.2.1. Saf ortam deneyleri	28
3.2.2.Safsızlıkların etkisi	29
3.2.3.Safsızlıkların Nükleasyon Üzerine Etkisi	30
3.2.4.Kristal Büyümesi Üzerine Safsızlıkların Etkisi	31

3.3. Merck Ürünü İle Yapılan Çalışmalar Sülfirik Asit Safsızlığının Borik Asit Kristallerinin Oluşumuna Etkisi;	32
3.4. Kalsiyum Sülfat Safsızlığının Borik Asit Kristallerinin Oluşumuna Etkisi;	32
3.5. Eti Maden Borik Asit (LS) İle Yapılan Safsızlık Çalışmaları	33
3.5.1. Borik Asit (LS) Kristal Oluşumunda pH Etkinliği	33
3.6. Boraks Pentahidrat İle İlgili Yapılan Durgun Ortam Tek Kristal Çalışmaları ...	33
3.6.1. Neobor ile yapılan tek kristal çalışmaları	33
3.6.2. CaCl_2 Safsızlığının Kristal Habit Değişimine Etkinliği	34
3.6.3. CaSO_4 Safsızlığının Boraks Pentahidrat Kristallerinin Oluşumuna Etkisi..	34
3.6.4. MgCl_2 Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisi.....	34
3.6.5. MgSO_4 safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisinin Araştırılması....	34
3.7. Eti Boraks Pentahidrat İle Yapılan Tek Kristal Çalışmaları.....	34
3.7.1. CaCl_2 Safsızlığının Kristal Habit Değişimine Etkinliği.....	35
3.7.2. CaSO_4 Safsızlığının Boraks Kristallerinin Oluşumuna Etkisi.....	35
3.7.3. MgCl_2 Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisi.....	35
3.7.4. MgSO_4 Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisinin Araştırılması	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
4.1. Eti Maden Firmasının Ürettiği Borik Asit (LS) Kristallerden Hazırlanan Çözeltilerde Elde Edilen Kristaller;	39
4.1.1. Magnezyum Sülfat Safsızlığının Borik Asit Kristallerinin Oluşumuna Etkisi	49
4.1.2. Kalsiyum Sülfat Safsızlığının Borik Asit Kristallerinin Oluşumuna Etkisi ...	59
4.2. Eti Maden Borik Asit (LS) ile Yapılan Safsızlık Çalışmaları	68
4.2.1. Eti Maden Borik Asit (LS) ile Sülfirik Asit Safsızlığının, Kristallerinin Oluşumuna Etkisi.....	70
4.2.2. Eti Maden Borik Asit (LS) ile Magnezyum Sülfat Safsızlığının, Kristallerinin Oluşumuna Etkisi.....	74
4.2.3. Eti Maden Borik Asit (LS) ile Kalsiyum Sülfat Safsızlığının, Kristallerinin Oluşumuna Etkisi.....	78
4.2.4. Borik Asit (LS) kristal oluşumunda pH Etkinliği	98
4.3. Borik Asit Durgun Ortam Tek Kristal	103
4.3.1. CaCl_2 Safsızlığının Kristal Habit Değişimine Etkinliği.....	122
4.3.1.1. CaSO_4 Safsızlığının Boraks Pentahidrat Kristallerinin Oluşumuna Etkisi	125
4.3.2. MgCl_2 Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisi.....	128
4.3.2.1 MgSO_4 safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisinin Araştırılması.....	131
4.4. Eti Boraks Pentahidrat ile Yapılan Tek Kristal Çalışmaları	134
4.4.1. CaCl_2 Safsızlığının Kristal Habit Değişimine Etkinliği	134
4.4.2. CaSO_4 Safsızlığının Boraks Kristallerinin Oluşumuna Etkisi	137
4.4.3. MgCl_2 Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisi.....	140

4.4.4. MgSO ₄ Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisinin Araştırılması	143
4.5. Boraks Pentahidrat Durgun Ortam Tek Kristal	146
4.6. Boraks Pentahidrat Tek Kristallerinin Lineer Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla değişimi.....	151
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	154
KAYNAKLAR	157
ÖZGEÇMİŞ	165



TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri.....	3
Tablo 1.2. Bor elementine ait bazı özellikler	4
Tablo 1.3. Borun doğadaki dağılımı	5
Tablo 1.4. Türkiye’deki beş ana borat yatağı ve bu yataklarda bulunan mineraller	8
Tablo 1.5. Nükleasyon çeşitleri	13



ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Dünya bor rezervlerinin dağılımı	6
Şekil 1.2. Bor tüketiminin bölgelere göre dağılımı	7
Şekil 1.3. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı	10
Şekil 1.4. ikincil nükleasyon çeşitleri ve oluşum sebepleri	19
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan durgun ortam tek kristal sistem.....	27
Şekil 3.2. Hareketsiz” Katkı Maddelerinin Basamağın Hareketi Üzerine Durdurma/Yavaşlatma Etkisi	32
Şekil 4.1. 30 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 25 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	36
Şekil 4.2. 40 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 30 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	37
Şekil 4.3. 60 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	38
Şekil 4.4. 30 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	39
Şekil 4.5. 60 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 50 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	40
Şekil 4.6. 5000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 25 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	41
Şekil 4.7. 10000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 25 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	42
Şekil 4.8. 15000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 25 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	43
Şekil 4.9. 20000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 25 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	44
Şekil 4.10. 5000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	45
Şekil 4.11. 10000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	46
Şekil 4.12. 15000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	47
Şekil 4.13. 20000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	48
Şekil 4.14. 60 ⁰ C'de saf doymuş borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	49
Şekil 4.15. 500 ppm MgSO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	50
Şekil 4.16. 1000 ppm MgSO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20 ⁰	

	⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	51
Şekil 4.17.	2000 ppm MgSO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	52
Şekil 4.18.	3000 ppm MgSO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	53
Şekil 4.19.	30 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	54
Şekil 4.20.	500 ppm MgSO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 50 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10,20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	55
Şekil 4.21.	1000 ppm MgSO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 50 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10,20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	56
Şekil 4.22.	2000 ppm MgSO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 50 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10,20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	57
Şekil 4.23.	3000 ppm Mg ₂ SO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 50 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10,20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	58
Şekil 4.24.	500ppm CaSO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5,15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	59
Şekil 4.25.	1000ppm CaSO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5,15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	61
Şekil 4.26.	2000ppm CaSO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5,15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	62
Şekil 4.27.	3000ppm CaSO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 5,15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	63
Şekil 4.28.	500ppm CaSO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	64
Şekil 4.29.	1000ppm CaSO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	65
Şekil 4.30.	2000ppm CaSO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	66
Şekil 4.31.	3000ppm CaSO ₄ varlığında 60 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	67
Şekil 4.32.	60 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	68
Şekil 4.33.	5000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 30 ⁰ C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen	

	mikroskopik görüntüleri.....	70
Şekil 4.34.	10000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	71
Şekil 4.35.	15000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	72
Şekil 4.36.	20000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	73
Şekil 4.37.	30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	74
Şekil 4.38.	5000 ppm MgSO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	75
Şekil 4.39.	10000 ppm MgSO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	76
Şekil 4.40.	15000 ppm MgSO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	77
Şekil 4.41.	25000 ppm MgSO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	78
Şekil 4.42.	500 ppm CaSO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	79
Şekil 4.43.	1000 ppm CaSO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	80
Şekil 4.44.	2000 ppm CaSO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	81
Şekil 4.45.	3000 ppm CaSO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	82
Şekil 4.46.	3000 ppm CaSO ₄ varlığında 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	83
Şekil 4.47.	5000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	84
Şekil 4.48.	10000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	85
Şekil 4.49.	15000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	86
Şekil 4.50.	20000 ppm H ₂ SO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen	

	mikroskopik görüntüleri.....	87
Şekil 4.51.	60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	88
Şekil 4.52.	1000 ppm MgSO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	89
Şekil 4.53.	5000 ppm MgSO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	90
Şekil 4.54.	15000 ppm MgSO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	91
Şekil 4.55.	25000 ppm MgSO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	92
Şekil 4.56.	60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakik.a sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	93
Şekil 4.57.	500 ppm Ca ₂ SO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	94
Şekil 4.58.	1000 ppm Ca ₂ SO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	95
Şekil 4.59.	2000 ppm Ca ₂ SO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	96
Şekil 4.60.	3000 ppm Ca ₂ SO ₄ varlığında 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	97
Şekil 4.61.	60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	98
Şekil 4.62.	Çözelti pH=3.5 olduğu durumda 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	99
Şekil 4.63.	Çözelti pH=3 olduğu durumda 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	100
Şekil 4.64.	Çözelti pH=4 olduğu durumda 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	101
Şekil 4.65.	Çözelti pH=4.5 olduğu durumda 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	102
Şekil 4.66.	Çözelti kendi pH'ın da 60 °C'de doygun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	103
Şekil 4.67.	30 °C ve 50 °C doygun borik asit çözeltilerinde tek borik asit kristallerinin saf ortamda çeşitli aşırı doygunluklarda zamanla habit değişimi.....	107
Şekil 4.68.	30 °C doygun borik asit çözeltilerinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsatrasyonlarda Ca safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit	

	kristallerinin zamanla büyüme davranışı.....	110
Şekil 4.69.	50 °C doygun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsantrasyonlarda Ca safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.....	113
Şekil 4.70.	30 °C doygun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsantrasyonlarda Mg safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.....	116
Şekil 4.71.	40 °C doygun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsantrasyonlarda Mg safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.....	118
Şekil 4.72.	30 °C doygun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsantrasyonlarda H ₂ SO ₄ safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.....	120
Şekil 4.73.	50 °C doygun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsantrasyonlarda H ₂ SO ₄ safsızlığı varlığında ortama konulan tek borikasit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.....	122
Şekil 4.74.	100 ppm CaCl ₂ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	123
Şekil 4.75.	500 ppm CaCl ₂ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	124
Şekil 4.75.1.	1000 ppm CaCl ₂ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	124
Şekil 4.76.	100 ppm CaSO ₄ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	125
Şekil 4.77.	200 ppm CaSO ₄ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	126
Şekil 4.78.	500 ppm ppm CaSO ₄ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	127
Şekil 4.79.	1000 ppm CaSO ₄ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler.....	127
Şekil 4.80.	100 ppm MgCl ₂ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	128
Şekil 4.81.	200 ppm MgCl ₂ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	129
Şekil 4.82.	500 ppm MgCl ₂ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	129
Şekil 4.83.	1000 ppm MgCl ₂ varlığında 80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	130
Şekil 4.84.	80°C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0,	

	15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	130
Şekil 4.85.	100 ppm MgSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	132
Şekil 4.86.	200 ppm MgSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	132
Şekil 4.87.	500 ppm MgSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	133
Şekil 4.88.	1000 ppm MgSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	133
Şekil 4.89.	80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 60 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	134
Şekil 4.90.	100 ppm CaCl ₂ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	135
Şekil 4.91.	200 ppm CaCl ₂ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	136
Şekil 4.92.	500 ppm CaCl ₂ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	136
Şekil 4.93.	1000 ppm CaCl ₂ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	137
Şekil 4.94.	100 ppm CaSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	138
Şekil 4.95.	200 ppm CaSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	138
Şekil 4.96.	500 ppm CaSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	139
Şekil 4.97.	1000 ppm CaSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	139
Şekil 4.98.	100 ppm MgCl ₂ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	140
Şekil 4.99.	200 ppm MgCl ₂ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	141
Şekil 4.100.	500 ppm MgCl ₂ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	141
Şekil 4.101.	1000 ppm MgCl ₂ varlığında 80 ⁰ C'de doygun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde	

	edilen mikroskopik görüntüleri.....	142
Şekil 4.102.	80 ⁰ C'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	142
Şekil 4.103.	100 ppm MgSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	143
Şekil 4.104.	200 ppm MgSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	144
Şekil 4.105.	500 ppm MgSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	144
Şekil 4.106.	1000 ppm MgSO ₄ varlığında 80 ⁰ C'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	145
Şekil 4.107.	80 ⁰ C'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65 ⁰ C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri.....	145
Şekil 4.108.	Farklı aşırı doymuşluktaki Saf boraks pentahidrat tek kristallerinin zamanla habit değişimi.....	147
Şekil 4.109.	Farklı aşırı doymuşluktaki farklı safsızlıklar varlığında boraks pentahidrat tek kristallerinin zamanla habit değişimi.....	151
Şekil 4.110.	Durgun ortam tek kristallerinin farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum klorür safsızlığı varlığında lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	152
Şekil 4.111.	Durgun ortam tek kristallerinin farklı konsantrasyonlardaki magnezyum klorür safsızlığı varlığında lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	153

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
MSMPR	: Mixed Suspension Mixed Product Removal
PVM	: Player Versus Monster
APA	: American Psychology Association



ÖZET

YÜKSEK LİSANS

DURGUN ORTAM TEK KRİSTAL SİSTEMİNDE, ÇEŞİTLİ SAFSIZLIKLARIN BORİK ASİT VE BORAKS PENTAHİDRATIN NÜKLEİ OLUŞUMUNA VE BÜYÜMESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Fesih ATKU

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Halil DEMİR

II. Danışman : Dr. Öğrt. Üyesi Mehmet Şakir ECE

2019, 164 + xxi Sayfa

Kimya teknolojisinde kristalizasyon tekniği ile elde edilen bir üründen beklenen teknik özellikler; oldukça saf, uygun boyutta, homojen ve düzgün dış görünümlü olmasıdır. Saf kristaller elde etmek oldukça kolay görünmesine rağmen bazı durumlarda aşırı doygunluğa yatkın olan maddelerin kristalizasyonunda sorunlar yaşanmaktadır. Ancak uygun büyüklükte ve homojen yapıli kristallerin üretimi, kristalizasyonu gerçekleştirilen maddenin nükleasyonunun gerçekleşeceği koşulların ve büyüme kinetiğinin bilinmesiyle mümkündür.

MSMPR (mixed suspension mixed product removal) tipi kristalizörler endüstride en çok kullanılan tiplerdir. Fakat bu tip sistemlerde incelenecek parametreler çok olduğu durumlarda bu parametrelerin bir kısmı tek kristal sisteminde (çeşitli faktörlerin habit değişimine etkisi) ve bir kısmı da akışkan yatak sisteminde (hidrodinamik şartların ve çeşitli safsızlıkların etkisi gibi) elimine edilebilir. Böylece herhangi bir maddenin kristalizasyonla üretimi için en uygun koşullar bu üç sistem kullanılarak belirlenebilir.

Bu çalışmada Borik asit ve boraks pentehidrat kristalleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda hazırlanan borik asit ve boraks pentehidrat çözeltilerine verilen aşırı doygunluklarda oluşan kristallerin habit yapılarının zamanla değişimi saf halleri ve çeşitli safsızlıklar varlığında mikroskop altında çekilen fotoğraflarla belirlenmeye çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, borik asit kristalleri hem saf çözeltilerinde hem de Ca, Mg ve H₂SO₄ gibi çeşitli safsızlıklar varlığında nüklei oluşturulmadan çözelti ortamına konan tek kristallerin büyümeleri dentritik yapıda olup dentritler nüklei ile oluşturulanlara göre daha zayıf yapıda olduğu belirlendi. Fakat çeşitli safsızlıklar varlığında oluşan dentritik yapılar daha zayıf yapıda olup belirli bir aşırı doygunluk değeri üzerine çıkıldığında ise çözelti ortamında bulunan aşırı doygun ortamda bulunan tek kristal üzerine çökmek yerine çözeltide yeni nükleilerin oluşmasına sebep olduğu tespit edilmiştir. Durgun ortam tek kristal sisteminde elde edilen diğer bir sonuç ise magnezyum safsızlığı varlığında oluşan dentritler kalsiyum ve sülfürik asit safsızlıkları varlığında oluşanlara göre daha az ve zayıf yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

Boraks pentahidratın durgun ortam tek kristal sisteminde doygun çözelti ortamına konulan tek kristallerin farklı aşırı doygunluk varlığında büyümesi zamana bağlı olarak izlendiğinde; kristallerin düzgün yapıda büyüdüğü, borik asitteki gibi dentritik yapıların oluşmadığı, fakat aşırı doygunluğun artması ile birlikte çözelti ortamında çok sayıda nükleilerin oluştuğu gözlemlendi. Tıpkı borik asitte olduğu gibi çeşitli safsızlıklar varlığında durgun ortam tek kristallerinin büyümelerinin saf çözeltilerdeki gibi

olduğu görüldü. Diğer önemli bir gözlem ise aşırı doygunluğun artması ile birlikte borik asit kristalleri büyüdükçe ikizlenmelerin daha belirgin hale geldiğidir.

Durgun ortam tek kristal sisteminde farklı aşırı doygun çözelti ortamına konulan tek kristallerin lineer büyüme hızları, aşırı doygunlukla değişimine bağlı olarak incelendiğinde hem borik asit hem de boraks pentahidrat kristallerinin büyüme hızlarında saçılım görüldüğü ve bu saçılımın çeşitli safsızlıklar varlığında da geçerli olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Boraks, Borik Asit, Kristalizasyon, Safsızlık, Single kristal



ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF VARIOUS IMPURITIES ON NUCLEI FORMATION AND GROWTH OF BORIC ACID AND BORAX PENTAHYDRATE IN THE STEADY SINGLE CRYSTAL SYSTEM

Fesih ATKU

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science
In Chemistry Engineering**

Supervisor : Assoc. Prof Halil DEMİR

Co-Supervisor : Asst. Prof. Mehmet Şakir ECE

2019, 164 + xxi Pages

Technical properties expected from a product obtained by crystallization technique in chemical technology; is the production of highly pure, suitable sized, homogeneous and smooth outer appearance crystals. Although it seems quite easy to obtain pure crystals, in some cases there are problems in the crystallization of substances which are susceptible to süper saturation. However, the production of crystals of suitable size and homogeneous structure is possible by knowing the conditions under which the nucleation of the crystallized material will occur and the growth kinetics.

MSMPR (mixed suspension mixed product removal) type crystallizers are the most widely used in the industry. However, in the case of many parameters to be examined from such systems, some of these parameters can be eliminated in the single crystal system (the effect of various factors on habit change) and some in the fluidized bed system (such as the effect of hydrodynamic conditions and various impurities). Thus, the optimal conditions for the production of any material by crystallization can be determined using these three systems.

In this study, it has been tried to determine the change of habit structures of the crystals formed in the supersaturated solution of boric acid and borax pentehydrate solutions prepared at different temperatures by using pure boric acid and borax pentehydrate crystals under microscope and in the presence of various impurities.

As a result of the studies, boric acid crystals both in pure solutions and in the presence of various impurities such as Ca and Mg, the growth of single crystals put in solution medium without nuclei formation was found to be dendritic structure and dendrites were weaker than those formed with nuclei. However, in the presence of various impurities, the dendritic structures are weaker and when a certain süper saturation value is exceeded it is determined that new nuclei are formed in the solution instead of collapsing on the single crystal in the supersaturated medium. Another result obtained in the quiescent single crystal system is that the dendrites formed in the presence of magnesium impurity are less and weaker than those formed in the presence of calcium and sulfuric acid impurities.

When borax pentahydrate is observed to grow in the presence of different supersaturation of single crystals placed in saturated solution medium in a stationary medium single crystal system; It was observed that the crystals were grown in uniform structure, no dendritic structures were formed as in boric acid, but a large number of nuclei formed into the solution medium with increasing saturation. In the presence of various impurities, as in boric acid, it was observed that the growth of stagnant medium

single crystals was the same as in pure solutions. Another important observation is that with increasing saturation, the twinning becomes more pronounced as boric acid crystals grow.

When the linear growth rates of single crystals placed in different supersaturated solution media in constant medium single crystal system were examined due to the variation of the supersaturation, both boric acid and borax pentahydrate crystals showed dispersion at growth rates and this dispersion was also valid in the presence of various impurities.

Keywords: Borax, Boric Acid, Crystallization, Impurity, Single Crystal



1. GİRİŞ

Kristalizasyon kimyasal teknolojisinde kullanılan en eski yöntemlerden biri olmakla birlikte bu yöntemde kullanılan cihazların uygun koşullarda boyutlandırılıp çalıştırılması tamamen tecrübeye dayanmaktadır. Bu durumun en önemli nedeni ise kristalizasyonu gerçekleştirilen madde üzerine etki eden tüm faktörlerin etkilerinin tam olarak anlaşılmasıdır. Bu faktörlerin çoğu son yıllarda yapılan çalışmalarla anlaşılabilmiş olmakla birlikte yapılan çalışmaların az olması nedeniyle bir genelleme yapmaya olanak tanımamaktadır.

Kimya teknolojisinde kristalizasyon tekniği ile elde edilen bir üründen beklenen teknik özellikler; oldukça saf, uygun boyutta, homojen ve düzgün dış görünümlü kristallerin üretimidir. Bahsi geçen saf kristalleri elde etmek oldukça kolay görünmesine rağmen bazı durumlarda aşırı doygunluğa yatkın olan maddelerin kristalizasyonunda sorunlar yaşanmaktadır. Ancak uygun büyüklükte ve homojen yapılu kristallerin üretimi, kristalizasyonu gerçekleştirilen maddenin nükleasyonunun gerçekleşeceği koşulların ve büyüme kinetiğinin bilinmesiyle mümkündür.

Kristalizasyon işleminin maksimum verimlilikte yürütülebilmesi için çalışma koşullarının kristalizasyonu gerçekleştirilecek maddeye göre optimize edilmesi gerekir.

Sürekli çalışan bir kristalizasyon sisteminde oluşan kristallerin tane dağılımı, nükleasyona, büyüme kinetiklerine, sistemin geometrisine ve uygulama şartlarına bağlıdır. Sayı yoğunluğu teorisi, kristalizör analizi ve tasarımında çok büyük katkılar yapmıştır. Sayı yoğunluğunun kristalizasyon analizinde bu kadar rağbet görmesinin nedeni ondan elde edilen parametrelerin sürekli kristalizasyon sistemlerine uygulanabilmesidir. Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulaması MSMPR (mixed suspension mixed product removal) tipi kristalizörler üzerinedir. Bu tip kristalizörler endüstride en çok kullanılan tiplerdir. Fakat bu tip sistemlerden incelenecek parametreler çok olduğu durumlarda bu parametrelerin bir kısmı tek kristal sisteminde (çeşitli faktörlerin habit değişimine etkisi) ve bir kısmı da akışkan yatak sisteminde (hidrodinamik şartların ve çeşitli safsızlıkların etkisi gibi) elimine edilebilir. Böylece

herhangi bir maddenin kristalizasyonla üretimi için en uygun koşullar bu üç sistem kullanılarak belirlenebilir.

Üretilen herhangi bir bor bileşeninin istenen kalitede olması için öncelikle elde edilecek ürünün kalitesini etkileyen parametrelerin bilinmesine ihtiyaç vardır. Bor tuzlarının üretimi genellikle iki aşamada gerçekleştirilir. Bu aşamalardan birincisi nükleasyon, ikincisi kristal büyümesidir. Bu çalışmada boraks pentahidrat ve borik asittin kristal habit yapısına ve partikül boyut dağılımına çeşitli safsızlıkların etkisi incelenerek her iki bor bileşiğinin de ham maddeden üretimi sırasında optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır.

Dünyanın en zengin bor cevheri rezervlerine sahip olan Türkiye, bor cevherlerinin özellikle Avrupa piyasalarındaki en büyük satıcısı durumundadır. Son yıllardaki çalışmalar özellikle ülke ekonomisi göz önünde bulundurularak bu cevherlerin ham olarak değil de piyasanın talebine cevap verebilecek çeşitli bor türevleri halinde ihracatı yolundadır. Bu ihracatın başarıyla gerçekleşmesi; dünya piyasasının kabul edebileceği kalite ve görünümde ürünlerin üretimini zorunlu kılmıştır.

1.1. Bor Hakkında Genel Bilgiler

Bor, terminolojik olarak Arapça'dan (buraq/baurach) ve Farsça'dan (burah) gelmektedir. İki kararlı izotopa sahip olan bor periyodik çizelgede 13. grubun başında bulunur ve bu grupta metal olmayan tek elementtir, sembolü B'dir. Atom numarası 5'tir, kütle numaraları 10 ve 11'dir (Ediz ve Özdağ, 2001).

Bor elementinin ilk izolasyonu 1808 yılında J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile H. Davy tarafından Boraks'ın potasyum metali ile kızdırılmasıyla elde edilmiştir. Bor elementinin saf halinin üretimini 1892 yılında Henry Moissan gerçekleştirilmiştir. Yer kabuğunda serbest halde bulunmaz. 230 farklı minerali mevcuttur (Suarez ve ark., 1985). Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri şekilde verilmiştir.

Tablo 1.1. Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri (Lyday, 2004).

Mineral	Kimyasal Bileşim	% B ₂ O ₃
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	24.9
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50.5
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6
Sassolit(doğal borik asit)	B(OH) ₃	56.3
Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41.4
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43

Bor sertlik sıralamasında elmastan sonra gelen bir elementtir. Amorf ve polimorf olmak üzere farklı allotrop formları bulunan Bor'un alfa ve beta rombohedral formları üzerinde yaygın çalışmalar yapılmaktadır. Alfa rombohedral poliamorf formu 1200 °C'nin üzerinde bozunurken 1500 °C'de beta rombohedral poliamorf formu oluşur. Tane büyüklüğü kimyasal özelliğini belirler, çoğu kez mikron ölçekte amorf formdaki bor rahatlıkla şiddetli olarak tepkimeye girerken kristalin formdaki bor rahatlıkla reaksiyona girmez. Su, hava ile beraber hidroflorik ve hidroklorik asitlere karşı soy davranış gösteren Kristalin bor, ancak sadece yüksek derişimle nitrik asit ile sıcak sistemde borik aside dönüşebilir. Bununla beraber yüksek sıcaklıklarda saf oksijenle tepkimesinde bor oksit (B₂O₃), aynı şartlarda azotla bor nitrat (BN) ve yine aynı şartlarda titanyum diborit (TiB₂) gibi bileşikler oluşturur (Kılıç, 2004).

Amorf form 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedral poliamorf forma dönüşmektedir, izole bor erime noktasının üzerinde ısıtıldıktan sonra kristallendirildiğinde beta rombohedral poliamorf forma dönüşmektedir. Bor çok yüksek sıcaklıklarda su ile tepkimeye girip borik asit ve diğer farklı ürünleri oluşturabilir (Anonim, 2001).

Borun elektrik iletkenliği normal oda sıcaklığında elektrik iletkenliği güçsüzken yüksek sıcaklıklarda güçlü elektrik iletkenliğine sahiptir. Grubunda farklı olarak ametallik olan bor, kovalent bağ oluşturur ve yine grubundaki elementlerden ziyade kompleks

yapılı oksijen içeren (boratlar) mineralleriyle silisyuma ve çok sayıdaki hidrürleriyle karbona benzerliği bulunur (Bayrak, 2001; Miessler ve Tarr, 2002).

Tablo 1.2. Bor elementine ait bazı özellikler (Büyükyıldız, 2007; Gökdaı, 2014).

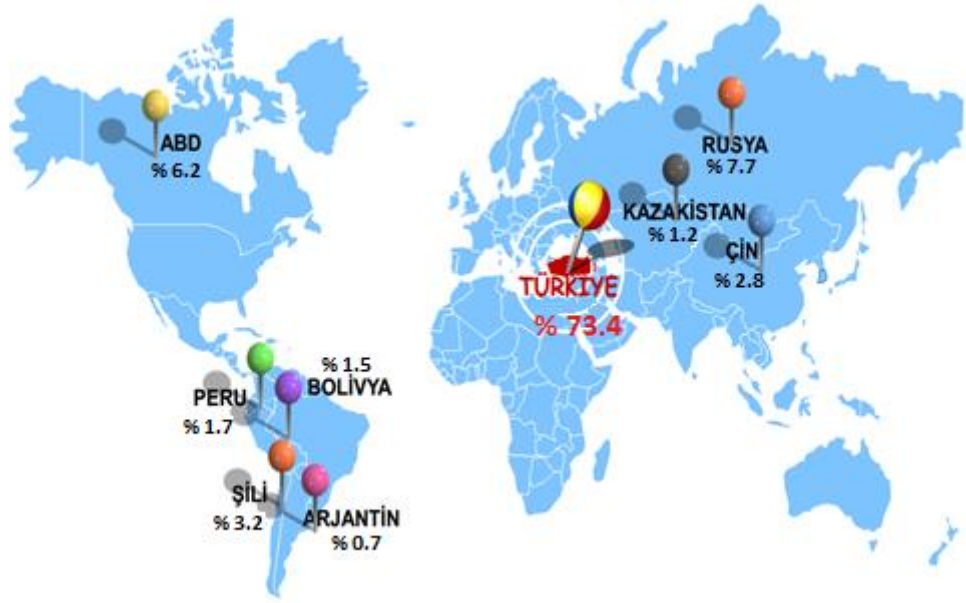
Özellik	Değeri	Özellik	Değeri
Atom numarası	5	Atom ağırlığı	10,811
Erime noktası ⁰ C	2075	Elektronegatiflik	2,04
Kaynama noktası ⁰ C	4000	Oksidasyon sayısı	3
Erime ısısı kJ/mol	50,2	1.iyonlaşma enerjisi kJ/mol	800,6
Buharlaşma ısısı kJ/mol	480	2.iyonlaşma enerjisi kJ/mol	2427,1
Yoğunluk (20°C)(g/cm ³)	2,3 amorf	3.yonlaşma enerjisi kJ/mol	3659,7
	2,35 β-rombohedral	Isıl genleşme katsayısı μm/m.K	5 -7
	2,46 α-rombohedral	Mohs sertliği	9,5
	2,99 sıvı fazda	Kristal Yapısı	Amorf,
	2,3 katı fazda		β-rombohedral
Elektriksel Direnç (27°C)(cm)(Ωcm)	7,5.102 amorf		α-rombohedral
	7,105 β-rombohedral, tek kristal		Tetragonal
	106-107 α-rombohedral, çok kristal	Hegzagonal	
Isı Kapasitesi, Cp(JK ⁻¹ mol ⁻¹)	12,054 amorf yapıda ve 27°C sıcaklıkta	Entropi, S(298)(JK ⁻¹ mol ⁻¹)	6,548 amorf yapıda
	11,166 β-rombohedral, 27°C sıcaklıkta		5,875 β-rombohedral yapıda
	33,955 katı fazda	Dönüşüm Entalpisi, ΔHm(kJ/mol)	50,2
	39,063 sıvı fazda	Süblimleşme Entalpisi, ΔHs(kJ/mol)	572,7

Yaygın bulunma sıralamasında 51. element olan bor, doğada serbest olarak bulunmaz. Bor yer kabuğunun bileşiminde suda (tatlı sularda ise 0,001–1,5 ppm, deniz suyunda ortalama 0,5–9,6 ppm), toprakta (ortalama 10–20 ppm), kayalarda bulunmaktadır. Bor doğada farklı oranlarda B₂O₃ ile 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri Mg, Na ve Ca' un tuzları halinde rastlanır ve bu elementlerin hidrat bileşikleri halinde bulunurlar ve bu elementlere göre kategorize edilirler. Akdeniz'den Kazakistan'a ABD'ye kadar uzanan bölgede yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Türkiye ve ABD'de çok yüksek ekonomik değerde yüksek konsantrasyonlarda bor yatakları mevcuttur (Roskill, 2010; Kılıç, 2004; Woods, 1994; Anonim, 2013). Borun doğadaki dağılımı şekilde verilmiştir.

Tablo 1.3. Borun doğadaki dağılımı (Dursun, 2005).

Doğada bulunduğu yer	Ağırlıkça (%)
Yer kabuğu	1×10^{-3}
Kayalar	1×10^{-4}
Asidik kayalar	$1,5 \times 10^{-3}$
Toprakta	$1,2 \times 10^{-2}$
Granit	1×10^{-2}
Denizsel kil	$(1-10) \times 10^{-2}$
Deniz kaynaklı demir cevheri	5×10^{-2}
Demir cevheri	5×10^{-2}
Kireç taşı	5×10^{-4}
Gök taşı	3×10^{-4}
Deniz suyu	$1,5 \times 10^{-2}$
Tuz kaynakları	$(3-20) \times 10^{-3}$
Yanardağ atık suyu	$(60-400) \times 10^{-2}$
Petrol kaynağı	$(1-60) \times 10^{-2}$
Denizsel bitkiler	$1,5 \times 10^{-2}$
Deniz canlıları	$(3-400) \times 10^{-4}$
Çavdar, buğday, yulaf	$(0,6-3,6) \times 10^{-4}$

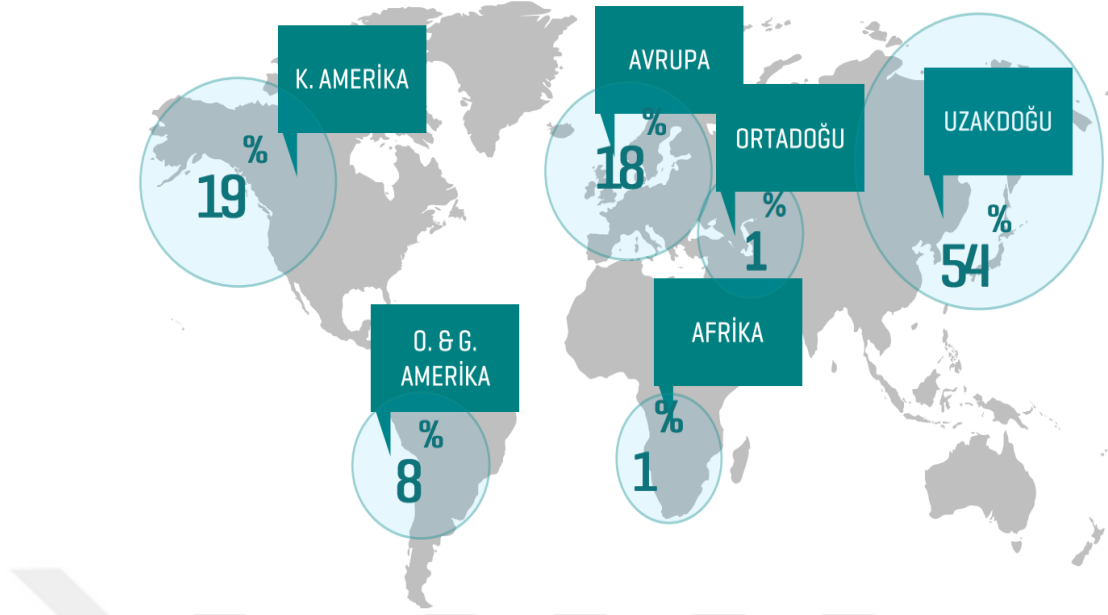
2018 yılı verilerine göre Dünya toplam bor rezerv miktarı B_2O_3 bazında yaklaşık 1.29 milyar tondur. Türkiye % 73,4'lük pay ile ilk sırada yer alırken, onu % 7,7 pay ile Rusya ve % 6.2 pay ile ABD takip etmektedir. Dünya bor rezervleri dağılımı şekil 1,1 de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Dünya bor rezervlerinin dağılımı (Anonim, 2018).

Dünya coğrafyasında bor tüketiminin en yoğun olduğu bölge % 54 payla Asya olup özellikle Çin'in bor talebi önemli yer tutmaktadır. Asya'yı sırasıyla % 19 payla Kuzey Amerika, % 18 payla Avrupa, % 8 ile payla Orta ve Güney Amerika, % 1'er payla Afrika ve Ortadoğu takip etmektedir (Anonim, 2018).

Bor tüketiminin bölgelere göre dağılımı şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Bor tüketiminin bölgelere göre dağılımı (Anonim, 2018).

Dünya bor rezervlerinin %73'üne sahip olan Türkiye'de bilinen bor yatakları; Eskişehir – Kırka, Kütahya- Emet, Balıkesir Bigadiç, Bursa-Kestelek'te bulunmaktadır. Dünyanın en zengin boraks yatakları Türkiye'nin orta ve batı bölgeleridir. Türkiye'de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)' tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında aşağıda verilmektedir. (Anonim, 2013). Türkiye'deki beş ana borat yatağı ve bu yataklarda bulunan bor mineralleri tablo 1.4'te verilmiştir,

Tablo 1.4. Türkiye’deki beş ana borat yatağı ve bu yataklarda bulunan bor mineralleri (Helvacı, 2003).

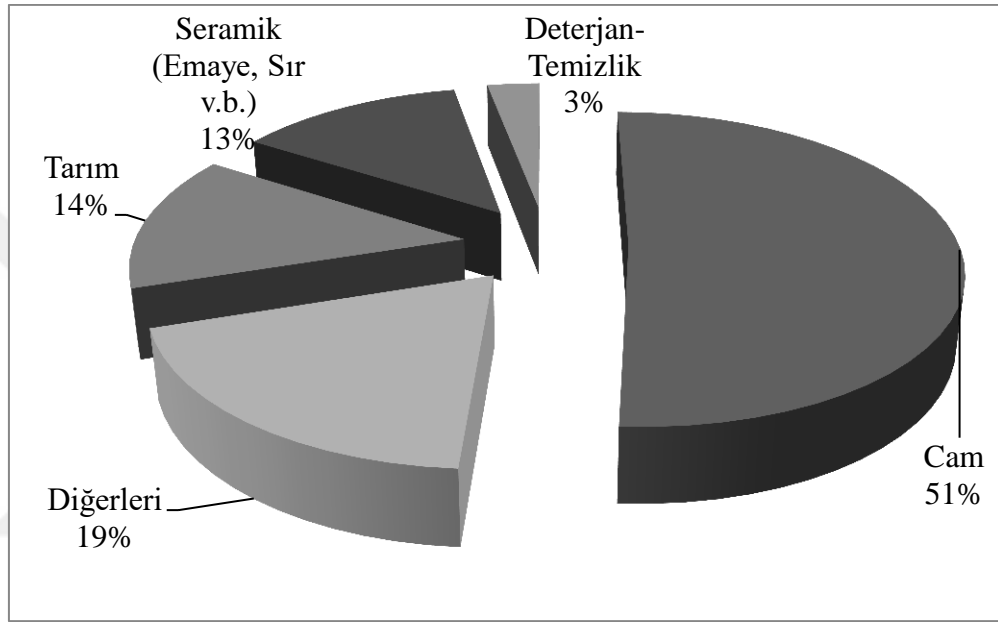
Boratlar	Mineral	Formül	Türkiye’deki bor yatakları				
			Bigadiç	Sultançayır	Kestelek	Emet	Kırka
Ca	İnyoit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$	+	-	-	-	+
Ca	Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$	+	-	-	+	+
Ca	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	+	+	+	+	+
Ca	Terşit	$Ca_2B_{10}O_{19} \cdot 20H_2O$	+	-	-	-	-
Ca	Pandermit	$Ca_2B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	+	+	-	-	+
Ca / Na	Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	+	-	+	+	+
Ca / Na	Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	+	-	+	-	-
Na	Boraks	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	-	-	-	-	+
Na	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	-	-	-	-	+
Na	Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	-	-	-	-	+
Mg	İnderborit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 11H_2O$	-	-	-	-	+
Mg	İnderit	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$	-	-	-	-	+
Mg	Kurnakovit	$MgB_3O_3(OH)_5 \cdot 5H_2O$	-	-	-	-	+
Mg	Rivadavit	$Na_6MgB_{24}O_{40} \cdot 22H_2O$	+	-	-	-	-
Sr	Tünellit	$SrB_6O_{10} \cdot 4H_2O$	+	-	-	+	+
Sr	Viçit-a	$Sr_4B_{22}O_{37} \cdot 7H_2O$	-	-	-	+	-
As	Terrujit	$Ca_4MgAs_2B_{12}O_{28} \cdot 20H_2O$	-	-	-	+	-
As	Kahnit	$Ca_2BAsO_6 \cdot 2H_2O$	-	-	-	+	-
Si	Havlit	$Ca_4Si_2B_{10}O_{23} \cdot 5H_2O$	+	+	-	-	-
Si	Bakerit	$Ca_8B_{10}Si_6O_{35} \cdot 5H_2O$	-	+	-	-	-

Bor, metallerle ve ametallerle yaptığı bileşikler sebebiyle endüstride çok alanda kullanılmaktadır. Tarım, sağlık, enerji, nükleer uygulamalar, savunma, kâğıt, yanmayı önleyici, yanmayı geciktirici maddeler, cam, çimento, yakıt, fotoğrafçılık, depolama, seramik, tekstil, temizleme ve beyazlatma, metalürji, atık temizleme gibi sanayinin çok dallarında kullanılmaktadır (Anonim, 2014).

Savunma sanayinde zırh plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları, fişek vb. gibi ürünlerde, cam sanayinde laboratuvar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam, borosilikat cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe, diğer düz camlar, otomotiv camları vb. gibi ürünlerde, elektronik ve bilgisayar sanayinde mikrodalga tüpleri, sensörler, süper iletkenler, yarı iletkenler, magnetler, elektron emitterleri, mikro chipler, lcd ekranları, cd-sürücüler, akım levhaları, bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, vakum tüpleri vb.

gibi ürünlerde, seramik sanayinde emaye, fayans, porselen boyaları, sırlar, vb. gibi ürünlerde, enerji sektöründe gaz türbinleri, yüksek ısı transistörleri, bor hidrür yakıtları (boranlar), ısı enerjisi depolayıcılar, piller, hidrojen depolayıcılar, güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları vb. gibi ürünlerde, görüş sistemlerinde kamera ve mercek camları, fotoğraf makinaları, dürbünler, banyo ve film imalatları vb. gibi ürünlerde, ilaç ve kozmetik sanayinde dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan vb gibi ürünlerde, iletişim araçlarında cep telefonları, modemler, televizyonlar vb. gibi ürünlerde, uzay ve havacılık sanayinde sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, zeplinler, balonlar, radar dalgası soğurucular, vb. gibi ürünlerde, koruyucu ahşap malzemeler ve ağaçlarda koruyucu olarak, boya ve vernik kurutucularında, küf ve mantar önleyiciler, vb. gibi ürünlerde, makine sanayinde zımpara ve aşındırıcılar, kompozit malzemeler, titreşim söndürücü malzemeler, sert malzemeler, motorlar, katı yağlayıcılar, yüksek sıcaklık sızdırmazlık contaları, yüksek performanslı motor yağları, vb. gibi ürünlerde, manyetik cihazların zımpara ve aşındırıcılar, kompozit malzemeler, titreşim söndürücü malzemeler, sert malzemeler, motorlar, katı yağlayıcılar, yüksek sıcaklık sızdırmazlık contaları, yüksek performanslı motor yağları, vb. gibi ürünlerde, spor malzemelerinde kayak aksamaları, tenis raketleri, ok-yay, balık oltaları, golf sopaları, darbe söndürücüler, vb. gibi ürünlerde, metalürjide kaplama elemanları, yüksek sıcaklık refrakterleri, kaplama sanayiinde elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, kaynak elektrotları, metalurjik flaks, briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, kesiciler, kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcılar vb. gibi ürünlerde, nükleer sanayinde nükleer atık depolama (kolemanit cam bloklar), reaktör aksamaları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık, depolayıcı olarak, nükleer teknolojiye emniyet malzemeleri, vb. gibi ürünlerde, otomobil sanayinde titreşim söndürücü malzemeler, hava yastığı şişirme mekanizmaları, bor hidrür yakıtları (boranlar), ısı enerjisi depolayıcılar, hidrojen depolayıcılar, hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamda da, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler, vb. gibi ürünlerde, tarım sektöründe sentetik gübreler, biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, küf ve mantar önleyiciler, böcek-bitki öldürücüler, yabani otlar, vb. gibi ürünlerde, tekstil sektöründe ısıya dayanıklı kumaşlar,

yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri, tekstil boyaları deri renklendiricileri, dericilikte kireç çöktürücü, suni ipek parlatma malzemeleri, vb. gibi ürünlerde, tıpta yapay organlar, antibiyotikler, osteopoz tedavilerinde, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, bntc terapi yöntemiyle beyin kanserlerinin tedavisinde tümör öldürücüler, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında, vb gibi ürünlerde kullanılmaktadır (Anonim, 2003). Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı şekil1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı (Anonim, 2014).

Borik asit, borun en zayıf asitlerinden biridir. Borik asit kokusuz, beyaz renkli ve suda çözünebilir, kristal yapıya sahiptir (Smith ve McBroom, 1992; Jansen, 1999). Kristal yapısı triklinik mekanizmalarda yerini almaktadır. Dört molekülden oluşur. Kristali BO_3 katmanlarında meydana gelmektedir. Her bir katmanın içindeki atomik yapılar bakımından aynı olmalarına karşın, katmanlar rastgele karmaşık bir şekilde bulunmaktadır. Bu Van der Waals kuvvetine bağlılığı borik asitin puksu (buğulu) bir şekilde görünmesine neden olmaktadır (Sayan, 1995). Borik asit günlük hayatta pek çok yerde kullanılmaktadır. Tarımda gübre nükleer fizyon hızda kontrolcü nötron absorbe edici olarak kullanılmaktadır (He ve ark., 2014). Boraks ve bor bileşiği elde etmek için kimyasal ürün olarak çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır (Wang ve Zeng, 2014). Ayrıca tekstilde, fotoğrafçılıkta, cam elyafı ve yangın geciktirici gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Anonim, 2000).

Borik asit bazı bor minerallerde oluşmaktadır. Örneğin tinkal, kernit, kolomanit gibi. Ancak borik asit üretiminde iki madde büyük önem arz etmektedir (Kirk-Othmer, 1984). Bunlar kolemanit ve tinkal hammaddelerdir. Bunlardan kolemanit, Türkiye ve Avrupa'da tinkal ise Amerika gibi ülkelerde kullanılmaktadır. Borik asit üretiminin tümünde bir asitlendirme şeması vardır. Borik asit güçsüz bir asit olup tüm asitlerde görünür. Ama kalite düşüklüğünden en çok işlev gören asit sülfürik asit olarak kayıtlara geçmiştir (Ceyhan ve Bulutçu, 2006). Borik asidin oluşumunda önemli etkenlerden biri olarak ortaya çıkan jips kristallerinin elde edilmesidir. Bir yandan ufak ve geniş dağılım aralığına sahip jips kristalleri süzme işleminde bazı olumsuz etkenlere de neden olmaktadır. Sistemdeki nükleasyon ve aşırı doymuşluğun kontrol altına alınması jips kristalleri üretimi için önem taşır (Karakaya, 1990).

Boraks sodyum tetraborat ve disodyum tetreborat olarak da söylenir. Doğada ince kokusuz ve granül halinde bulunan bir maddedir. Boraksın dehidratasyonu ile oluşan hegzagonal bir yapıya sahip olmasına rağmen oktahedral boraks olarak da ifade etmektedir. pH 9,2-9,5 arasındadır. Çözeltisi iyi bir tampon etkisine sahiptir (Sayan, 1989; Kirk-Othmer, 1992).

Dünyanın farklı yerlerinde bulunan boraks en çok Türkiye'de Kırka, Emet, Bigadiç ve Amerika'da üretilmektedir (Anonim, 2016). Ülkemizde tinkal cevherinin işlenmesi eti maden işletmeciliği genel müdürlüğü kararı altından Kırka bor işletmeciliği de yapılmaktadır. En iyi satış ürünü boraks pentahidrattır. Bunun nedeni boraks dekahidrata göre daha az kristal suyu içermesidir. Bu sebepten dolayı boraks pentahidrat Türkiye açısından önemli bir tuzdur. Bu ürünün üretiminin artması ile kristal ürün kapasitesi zamanla azalmış ve teknolojik sorunlar da ortaya çıkmıştır (Sayan, 1989).

Boraksın üretim debisi arttığında kristal ürünün ortalama boyutu azalmakta ve sistemdeki şartlar sağlanmamaktadır. Partikül boyutlarının azalmasına bağlı olarak, santrifüjün üretim kapasitesi azalmakta buna bağlı olarak da santrifüjden çıkan maddenin rutubeti artmaktadır. Bu da satış anında maddenin kekleşmesine sebep olmaktadır. Maddenin ortalama boyutu azaldığında, tozuma kayıplarına sebep olmakla birlikte maddenin siklonlardan tankerlere transferinde de tozuma kayıpları yaşanmaktadır. Bu olumsuz kayıplar hem ekonomik alanında olumsuzluklar hem de çevre sorunlarına sebep olmaktadır (Sayan, 1989).

1.2. Kristalizasyon İle İlgili Genel Bilgiler

1.2.1 Kristal yapı

Genellikle bir birleşği oluşturan (+) ve (-) yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu bir şekilde maddenin yapısına bağlı olarak dizilimleriyle oluşan katı faza denir (Çataltaş, 1973; Myerson, 2001).

Kristaller buldukları ortama ve tamamlandıkları zamana göre büyüklük ve şekil gibi fiziksel değişimler gösterirler (Çataltaş, 1973). Yüksek düzenli yapılar gösterirler. Bu düzenli yapılar amorf bazı katı maddelerden ayırırlar (Mersmann, 2001).

1.2.2 Doymun çözelti-çözünürlük-aşırı doymunluk

Doymun çözelti sabit bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere denir. Denge doymunluğunun yükseltilmesi ile daha çok katının çözünebildiği çözeltiler hazırlanabilir. Bu çözünürlüğünde aşırı doymun çözelti denir. Aşırı doymun çözeltiler genellikle tüm kristalizasyon işlemlerinde önemli rol oynarlar. Aşırı doymun çözeltiler kendi kendilerini çekirdeklemelerinin gerçekleştiği ve gerçekleşmediği olarak karasız ve yarı kararlı olarak isimlendirilmiştir (Akyol, 2006).

Kristalizasyonun imkânsız olduğu kararlı bölgeye doymamış bölge, çözünürlük eğrileli arasında kendi başına kristalizasyon mümkün olmadığı yarı kararlı bölgeye aşırı doymunluk bölgeleri olarak belirtilmiştir (Akyol, 2006).

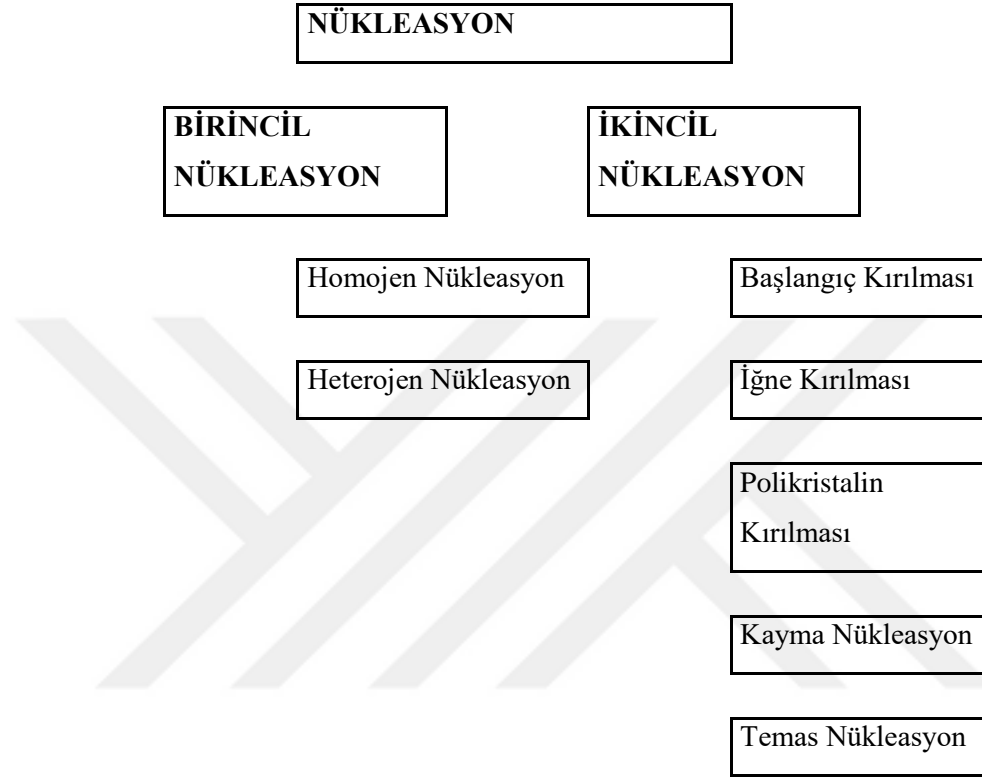
Termodinamik yapının dengesiz durumundan çözeltiyi denge haline döndürme uğraşları vardır. Bu uğraşlar çözeltinin konsantrasyonu ve doymun konsantrasyonu arasında fark olarak belirlenen “ ΔC ” orantılıdır. “ ΔC ” nükleasyonun oluşmasında ve alanında bulunan kristallerin büyümesinde ve gelişmesinde ana etkiyi oluşturan etkendir (Baytar, 2010).

1.2.3 Çekirdek oluşum prosesi (nükleasyon)

Kristalize edilmiş bir döngüde en ufak stabil agrega oluşumu nükleasyon diye nitelendirilmiştir. Çözelti alanında her iki sıçrayışta kristalizasyon gerçekleştirilip ilk sıçrayışta yeni kristallerin oluşması ikinci sıçrayışta ise oluşan kristallerin büyümesi ve daha büyük partikül haline gelmesidir. Bu iki sıçrayış kristal ve nükleasyon gelişmesi olarak nitelendirilmiştir. Endüstriyel bir kristalizasyon işlem deneyi için hem

nükleasyon hem de kristallerin gelişim detayları lazım olur. Aşırı doygun bir çözelti içinde mümkün olabilecek nükleasyon çeşitleri aşağıda verilmiştir. Nükleasyon çeşitleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir (Ranodolph, 2012).

Tablo 1.5. Nükleasyon çeşitleri (Ranodolph, 2012)



Nükleasyon, aşırı doygun çözeltilerin içinde bulunan kristal çekirdeklerin oluşmasına denir. Bir mekanizmanın kristalize olabilmesi için çok doygunluk ve aşırı soğuma gibi etkenler yeterli değil. Kristalin oluşması için çözeltinin içinde çekirdek ve tohumların var olması gerekmektedir. Çekirdeklenme kendiliğinden ya da yapay olarak iki şekilde gerçekleştirebilmektedir. Çözeltinin içinde meydana gelen kristalizasyon sistemi yani nükleilerin oluşumu veya faz ayrımı olarak iki farklı şekilde gerçekleşebilmektedir (Baytar, 2010).

1.2.3.1. Birincil nükleasyon

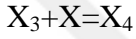
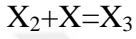
Birincil nükleasyon iki farklı şekilde homojen nükleasyon ve heterojen nükleasyon olmak üzere iki farklı şekilde incelenir (Baytar, 2010).

1.2.3.2. Homojen nükleasyon

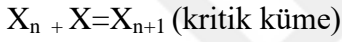
Temiz ve berrak bir çözelti içerisinde gereken yapıların oluşturulması ve bu yapıların gerekli koşulların sağlanmasıyla kristal merkezlerin meydana gelmesi olarak tanımlanır (Baytar, 2010). Bu nükleasyon içinde bulunan çekirdeklenme için aşırı doymunluk derecesi zorunludur.

Bu çözeltinin içinde iyonik oluşumlar veya moleküler grupların birleşmesi boyutların farklı göstermesi ile çökeltiler. Katı olmayan çözeltilerde ise çökme teorileri buharın yoğunlaşmasına dayanır (Akyol, 2006).

Homojen nükleasyon mekanizması:



.....



Bu kritik küme istenilen boyuta kadar devam eder (Akyol, 2006).

1.2.3.3. Heterojen nükleasyon

Kristalize edilecek öznenin kristal kafes yapısına benzeyen özeliğine sahip tanınmayan maddelerden oluşan nükleasyon olarak bilinmektedir (Söhnel ve Garside, 1991). Tanınmayan katı yüzeylerin çok doymuş çözeltilerde nükleasyondaki enerjiyi düşürür. Bu düşüştten dolayı homojen nükleasyon heterojen nükleasyona göre daha yüksek doymunlukta oluşur (Baytar, 2010).

1.2.3.4. İkincil Nükleasyon

Aşırı doymuş çözelti alanında kristallerin var olması metastabil alanı inceltilmesi sebebiyle nükleasyon aşırı doymunlukta daha az meydana gelir. Alanda var olan kristallerin neden olduğu yeni nükleoillerin var olması döngüyü ikinci nükleasyon olarak tanımlanır (Baytar, 2010).

Bu sistemler üç şekilde açıklanmaktadır:

- **Başlangıç kırılması:**

Çözeltide var olan ana kristalin üstünde cılız yapılı ve kritik çapı daha çok gelişmiş kristallerin ayrılması halinde meydana gelir (Baytar, 2010).

- **İğne kırılması:**

Aşırı doymuşluklarda aşırı derecede kristallerin iğnemesi bir şekilde büyürler. Bu yapıların çok zayıf olması yapıların parçalanarak çözelti içerisinde yeni kristal merkezi gibi görev yapmaya başlar (Baytar, 2010).

- **Çarpışma ufanması:**

Aşırı bulandırma hızlarında gelişmekte olan bazı kristaller zayıf noktalarında parçalanarak ana kristallerinden uzaklaşır ve nüklei gibi davranmaya başlar (Baytar, 2010).

1.2.4. Kristal büyüme teorileri

Aşırı doymuş çözelti içerisinde kristallerin gelişmesi öğrenilecek bir duruma gelmeye karmaşık bir süreçtir. Bu nedeni ise gelişme ünitelerinin çözeltilerden bağımsız olarak kristal kafesi ile yan yana gelmesinden önce çok fazla basamağın olmasıdır. Bu basamaklardan bazıları hızının göz kararı bir şekilde hesaplanabileceği kadarıyla anlaşılmuştur (Mersmann, 2001).

Kristalin gelişme sebebinin en başında yüzey enerji teorisi kinematik teori ve difüzyon-nükleasyon gibi teorilerdir. Bu teorilerden yüzey enerji teorisi gelişmekte olan bir kristalin en düşük enerjiye sahip olduğu kabul edilmiştir. Bu kabul edilmiş günümüzde hala bazı yerlere geçmektedir. Difüzyon teorileri ise maddenin çökme noktası ve yığın çözeltisi arasında konsantrasyon farkına orantılı olan hızlarda kristal üstünde çökmelerin oluştuğu olarak ele alınır. Bu olayın matematiksel sentezi diğer difüzyon proseslerine benzerdir. Volmer'in teorisine göre kristal gelişmesi kesikli bir süreçtir ve adsorpsiyon tabaka teorilerine göre gelişmesi kristal yüzeyinde kat kat adsorpsiyonda oluşur (Ongun, 2011).

1.2.5. Kristal büyümesini etkileyen parametreler

Çözeltide kristal büyümesi genellikle pH, sıcaklık, iyonik oran safsızlık gibi etkenlere bağlıdır (Akay, 2007). Bunlarda en önemli etkenler sıcaklık ve safsızlık olarak ele alınmıştır (Baytar, 2010). Kristal gelişmesindeki hıza sıcaklık etkeninin etkisi çok aşırı doygunluk ile bağlantılıdır. Kristallenen maddenin çözünürlüğü sıcaklıkla farklı bir değişim gösteriyorsa kristal gelişme hızı da aynı farklılıkla değişim gösterir (Baytar, 2010).

1.2.6. Katkı maddeleri ve safsızlıkların etkisi

Belirlenen amaç için elzem miktarda bileşen kullanıldığında katkı etkenleri minimum düzeyde birleşen kristalizasyonlar etki ederse safsızlık tanımlanır. Fakat kristalizasyonda farklılığa sebep olmasa bu etkenler ve safsızlıklar kristal yüzeyinde tutunduklarından kristalizasyon denkleminde etki ederler. Etken maddeleri ürün kalitesini ve kristalizasyon prosesinin parametrelerinin istenilen şekilde değiştirilmesi amacıyla çözeltiliye dahil edilir (Akyol, 2006). Ortamdaki yabancı madde varlığında kristal çökmesinin önlenmesi oldukça karışık bir durumdur. Ancak kristal çekirdeğinin olgunlaşmasının önlenmesi için en çok kabul gören görüş çekirdek üzerine yabancı madde adsorpsiyonudur (Akyol ve Oner, 2007). Kristal yüzeyinde önleyici adsorpsiyon performans bakımında ciddi bir basamaktır.

Adsorpsiyon mekanizması iki bölümde incelenir:

1-Önleyicinin kristal yüzeyindeki durumu

2-Önleyici yüzey ile kimyasal bağı

Kimyasal bağı yüzeyinde hangi parametrede biteceği kristal yüzeyi ve önleyici iyonların elektrostatik çekimine yüksek ölçüde bağlıdır (Akyol, 2006).

1.2.7. Endüstriyel kristalizasyon prosesi ile üretilen borik asit ve boraks pentahidrat kristallerinde görülen sorunlar

Endüstriyel alanda kristallerden üretilen ürünlerin oldukça temiz, partikül boyutları düzgün ve uygun dış görünüme sahip olması, onunla beraber kekleşmenin olmaması gerektiğine ihtiyaç duyulmaktadır. Endüstriyel alanında üretilen boraks ve borik asit kristallerinde birden fazla problem görülmektedir. Borik asit kristallerinde endüstriyel alanda karşılaşılan problemlerden en önemlisi dentritik yapıda olması ve çok hızlı büyümesidir. Bu olumsuz durum inklüzyon problemlerinin doğmasına sebep olmaktadır. Inklüzyon, maddenin safsızlığını olumsuz sonuçlandıran en önemli fiziksel olaylardan biridir (Myerson, 2002).

Kristal yüzeyinde adsorbe olan maddenin gerektiği kadar su ile temizlenmediği takdirde üretilen kristallerin dış görünüşlerinin kirlenmesine sebep olmaktadır. Kristallerin fiziksel sebeplerle buluşması sonucu oluşan aglomerasyon yalnız kristal habit yapısının bozulmasıyla birlikte maddeler arasında sıkışan çözeltiliden ötürü önemli

safsızlık sebeplerini ortaya çıkarmaktadır. Çünkü kristal maddelerde cılız yapılı aglomerler, depolamada ve transfer esnasında kırılarak ana maddeler serbest kalır ve kekleşme meydana gelir (Mullin, 2001).

Bu olumsuz sebepten endüstriyel üretim alanında aglomerasyonun önlenmesi ihtiyaç duyulan en önemli sorun olarak görülmektedir. Hem boraksın hem de borik asidin maddelerde görülen boyut dağılımı ve düşüklüğü bir diğer önemli sebeplerdendir. Kristaldeki partikül şekli ve boyutları dağılımı bakımından hem de ürün kalitesi bakımından en önemli özelliktir (Mullin, 2001). Çünkü kristallerin partikül şekli ve boyutları küçüldükçe sapmalar meydana gelir ve bununla birlikte maddeler arasında sürtünme fazla olur ve serbest akış zorlanmaktadır. Ama kristalin partikül boyutunu büyütürsek endüstriyelde bu sorunu ortadan kaldırılabilmektedir. Endüstriyel alanda en önemli başka bir sorunda kekleşme sorunudur. Bu problem ile karşılaşılmamak için partikül maddelerin serbest ve rahat bir şekilde akışkan olması gerekmektedir. Kekleşmede kristalin verdiği zarar çok olmakla birlikte aynı zamanda mekanik olarak kırma işlemi gerekmektedir (Mullin, 2001).

1.3. Borik asit ve boraks pentahidrat kristalizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar

Türkiye bor rezervi bakımından %73 ile dünya çapında önemli bir söz sahibidir. Bu bakımından Türkiye de bu maddenin kaliteli ürüne dönüştürmek için bir çok çalışma yapılmaktadır. Bor maddesi bir çok alana iş görmekle beraber ticari ve ekonomik alanda da çeşitli işlevler görmektedir. Bu sebepten dolayı kimya sanayisinde en fazla kullanılan ve yararlanılan kimyasal maddelerden sayılmaktadır (Doonn ve Lower, 1978).

Borun işlevi bakımından çok fazla yüzlerce türevi vardır. Ancak bunlardan sadece boraks, borik asit, sodyum perborat, bor oksit, sodyum perborat tetrahidrat maddeleri önemli bir miktarda pazarlanabilmektedir. Bor kimyasalları arasında en iyi yere sahip olan ve endüstriyel alanda söz sahibi olan madde borik asit olmakla beraber endüstriyel alanda krsitalizasyon prosesi olarak kullanılıp üretilmektedir. Kristalizasyon ortamı ve üretim yöntemi, oluşan kristallerin boyut dağılımı ve fiziksel değişimi üzerinde önemli bir röle sahiptir. Bu konuda borik asit ile ilgili birden fazla çalışma yapıldığı görülmektedir (Sahin ve ark., 2000; Sahin, 2002; Sahin ve Buluççu, 2003a; Sahin ve Aslan, 2004).

Tek kristalin akışkan yatak işlemini kullanarak temiz ortamda safsızlıkların varlığında ve yüzey yüklerin etkisi altında yapılan çalışmalarda borik asidin gelişme ve çözünme hareketlerindeki değişimler incelenmek üzere alınmıştır. Borik asidin çeşitli safsızlıklarda metastabil alan genişliğindeki değişimin incelenip görüldüğü çalışmalarda mevcuttur (Sayan ve Ulrich, 2001; Taboada ve Graber, 2007; Meng ve ark., 2010).

Borik asit kristalizasyonu polielektitlerin etkilerini gözlemek için MSMPR tipi kristalizör akışkan yatak ve tek kristalli mekanizmalar kullanılmıştır. Kristal mekanizmasına etki eden kristal yüzey şarjı borik asit için gözlem altına alınmıştır. Bu gözlemlerde elde edilen molekül ağırlıklı anyonik, nanyonik gibi katkı maddeleri ile inceleme yapılmıştır. İncelemelerin sonucunda borik asit yüzey şarjdan önemli ölçüde etkilendiği söylenmiştir (Sayan, 1995).



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Laird (2013), çözeltilerin tamamen temiz ve saf olduğunu ve bulunduğu alanda hiçbir katı yüzey görülmediğini ifade ederek tanımlamıştır. Yükselen çok doyumlukla birlikte çözelti içindeki moleküllerin çok sık çarpışması zaman ilerledikçe yükselmesi ve daha büyük kümeler ortaya çıktığını ileri sürmüştür. Kritik nükle çapından daha büyük kümeler ise çözünmekle büyüdükleri gözlemlenmiştir.

Van Enkevort (2016), Çözelti alanında tanınmayan maddelerin bulunması ve bu bulunan maddelerin kristal merkezi oluşacak şekilde değişimler göstererek nükleasyona neden olduğunu ileri sürmüştür. Tanınmayan maddelerin var olması oluşan nükleasyon için enerji bariyerini düşürmekte ve homojen sistemlerine göre daha düşük çok doyumluklarda meydana geldiğini ifade etmiştir. Bu konudaki önemlilik ortamda bulunan maddelerin boyutları 10 nm den büyük olduğu durumlar için geçerli olduğunu tespit etmiştir.

Karthika ve ark. (2016), İkinci sıçrayışın nükleasyonu olarak tanımlanan bu olayın sonucunda meydana gelen yeni nüklelerin katılması durumu olduğu ileri sürmüşlerdir. Ortaya çıkan nükleilerden kritik nükle çapından boyut olarak daha büyük olanlar gelişimlerine devam etmekte ve maddelerin boyut olarak değişim gösterdiğini tespit etmişlerdir. İkinci nükleasyon döngüsü tam olarak açıklanamadığını ifade etmişlerdir. Fiziksel olayların gerçekleştiği öne sürülmüşlerdir.

Ceyhan (2006), ikincil nükleasyon çeşitlerini ve oluşum sebeplerini şekil 2.1’de tabloştürmüştür.

Nükleasyon Türü	Nükleasyon Oluşumu
Başlangıç kırılması	Kurumuş kristallerin üzerindeki tozlar
İğne kırılması	Kristal dentritik büyüme nedeniyle kırılması
Polikristalin kırılması	Oluşan aglomerlerin kırılması
Kayma nükleasyonu	Kristal üzerindeki akış nedeniyle olan aşınmalar
Temas nükleasyonu	Kristallerin yüzeylerindeki meydana gelen çarpışmalar

Şekil 1.4. ikincil nükleasyon çeşitleri ve oluşum sebepleri(Ceyhan, 2006).

Benz ve Neumann (2014), kristallerin gelişmesiyle çok fazla düşünce ortaya atıldığını ifade etmişlerdir. Bu düşüncelerin bazısı termodinamik yapılara dayanırken diğer bazısı ise kinetik yapılara dayandığını ileri sürmüşlerdir. Kristal gelişme düzeneklerinin başta yüzey enerji düşüncesi, adsorpsiyon tabaka düşüncesi, difüzyon-reaksiyon teorileri olduğunu tespit etmişlerdir.

Gibbs (1978), yüzey enerji teorisini ilk olarak düşünce ortaya attıklarını ileri sürmüşlerdir. Düşüncenin gerçeği kristallerin en düşük yüzey enerjisine sahip olacak şekilde geliştiğine dayandığını ifade etmişlerdir.

Garside ve ark. (2002), Myerson (2002) kristallerdeki enerjilerde yüzeylerinin gelişme hızlarının kristal örgüsünün yoğunluğuna ve düzenine dayalı olduğu belirtmişlerdir. Düzene sahip olmayan yüzeylerin daha çabuk gelişmesi istendiğini ileri sürmüşlerdir. Diğer farklı yapıda olan kristallerde değişiklik talep etmiş olup ve gelişmenin kristalden kristale farklılık gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Volmer (1939), kristalenecek maddeye bağlı gelişme birimlerinin (atom veya moleküllerin) birimlerin yüzeylerinde adsorpsiyonlaşmış bir yüzeyin oluşmasına bağlı olduğunu, kristallerin yüzeyine ulaşmış gelişme birimleri kristallerin üst yüzeyine yapışmış ve yapıştıkları yüzey üstünde tek taraflı hareketlerini devam ettirdiğini, bu döngünün sonunda ortaya çıkan kristal-çözelti ara yüzeyinde bir adsorpsiyon yüzeyi meydana geldiğini üçüncü bir birim olarak da adlandırılan adsorpsiyon yüzeyi kristal gelişmesinde ve ikincil nükleasyonun meydana gelmesinde etkin olduğunu ve boyutunun 10 nm yi geçmediğini öne sürülmüştür.

Myerson (2002), Adsorpsiyon yüzeyine çıkan gelişme birimleri kristal kafesi üstünde çekim hızlarının en fazla olduğu aktif merkezden yapıya bağlanmaktadır. Bu yapıyı tamamlayan basamaklar bütün yüzeyi kaplayıncaya kadar devam ettirmektedir. Fakat normal şartlar altında yeni kristal yüzeylerinin istenildiği gibi oluşması için yüzey üstünde çekirdeklenme alanı olmalıdır.

Kossel (1927), tarafından düzeltmeler yapılmış ve kristalin yüzeyi düz düzey alanları basamaklardan oluştuğu kabul edilmiştir. Kristalin yüzeyinde bulunan girinti ve çıkıntıların büyüme birimlerin bağlanması olarak en uygun bölgeler olduğu öne sürülmüştür.

Frank (1949), gelişme birimlerinin artış göstermesi ile birlikte yüzey üstünde değişik gelişmelerin ortaya çıktığı göstermişlerdir. Sonuç olarak yüzeyin düzenli bir

gelişme göstermediği ve kristal gelişme hızında beklenmeyen bir düşüklük göstereceği öne sürmüşlerdir.

Markov (2003), ileri sürdüğü düşüncesiyle meydana gelen gelişme düzensizliklerin içinde ne çok vurgu düzensizliği olup kristal yüzeyinde siral şekilde gelişmesine sebep olduğunu ileri sürmüştür. Kristalin çok fazla düzensizlik içeren kristal yüzeyinin hareketleri olarak özellik taşıyan tek bir kristalin hareketleri ile aynı sayıldığını savunmuştur.

Ceyhan (2006), Katı/Çözücü sistemi için Ostwald-Miers Diyagramında;

$$R=Aq^2 - \tanh(B/q)$$

R büyüme hızı

$q=S-1$ aşırı doyumluğu

$S=C/C^*$ aşırı doyumluk oranı

A ve B ise sıcaklığa bağlı sabitleri ifade etmektedir.

Myerson ve Ginde (2002), kristallerin yüzeyinde oluşan katı maddelerin difüzyon prosesi ile kontrollerin sağlandığı öne sürülmüşlerdir.

Kristal büyüme hızların belirlenmesinde kullanılan ölçüm sistemleri farklı yöntemlerle sınıflandırılır. En çok kullanılan sistemler şu şekildedir.

- *Akışkan Yatak ölçüm yöntemi
- *Tek Kristal ölçüm sistemi
- * MSMPR tipi Kristalizör yöntemi

Çokiçli (2007), kristalenecek olan bazı maddelerin çözünürlüğü sıcaklık ile olan etkileşimlerinin çok fazla farklılık gösterdiği durumlarda değişmeyen çok doyumluk için sıcaklık artışında değişme hızı ve Arrhenius formülü gereğince gelişme hızı yükseldiğini söylemiştir. Söz konusu kristalizasyon işlemi için itici güç olan çok doyumluk yada çok soğuma dereceleri farklılıklarından kaynaklandığını tespit etmiştir. Bu işlemde çok doyumluğun gelişme hızını belli edecek şekilde arttığını ve bu artış çok doyumluğun belli bir derecesine ulaşıncaya kadar devam ettiğini ifade etmiştir. Bu derecenin üstünde fazla yükseliş göstermesi durumunda moleküllerin davranışlarını belirleyen difüzyon hızının düşeceğinden dolayı kristalin gelişmesi azaldığını tespit etmiştir.

Hartel (2001), çözeltinin sıcaklığından ve konsantrasyonundan ortaya çıkan farklılıklar, moleküllerin davranışları değiştiğinden dolayı çözelti viskozitesi bu işlem

içinde önemli bir yere sahip olduğunu belirtmiştir. İşlemden önce kristalin gelişmesine sınır koyan düzeneğin kütle yer değişimi olduğu zamanlarda bulandırma hızındaki yükseliş kristal gelişme hızını artırmakta olduğunu ifade etmiştir. Bulandırma hızını belli edilmiş derecenin üstüne çıkılması durumunda kütle yer değişimi sınır koyan düzenek olacağından dolayı bulandırma hızı kristalin gelişmesi üzerine belirgin bir öneme sahip olduğunu tespit etmiştir.

Ceyhan (2006), Kristalizasyon ile ilgili olarak maddelerinin yabancı maddeleri kristalin gelişmesinde değişik düzenekler ile etki etmekte olduğunu ileri sürmüştür ve bu etkiler 1 ppm den daha az bir konsantrasyonda olabildiğini rapor etmiştir. Yabancı maddeler genellikle kristalin yüzeylerindeki kristalografik bölgelere etki ettiğini gözlemlemiştir. Bu sebeple habit modifiye edici olarakta kullanıldığını savunmuştur. Bu işlemler bazı metaller içinde geçerli olduğunu ileri sürmüştür (Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}). Bu metaller beraberinde kristal gelişmesini hızlandırmak sebebiyle kristalizasyon alanında eklenen yabancı özdeklerinde çok sık kullandıkları bilimsel olarak söylemiştir.

Myerson (1993), Kristal büyümesini, kararlı halde bulunan nükleilerin oluşmasının ardından belirgin bir saçılma ulaşacak şekilde 'büyüme işlem dizisi' olarak ifade etmiştir.

Mullin (1972), Jancic ve Grootsholten (1984) Kristal büyüme aşamasında, enerji eşiğinin geçilmesiyle ve kristal nükleilerinin oluşumuyla birlikte sistemin bir kararlılık kazandığını sonraki aşamada sistemde bulunan aşırı doymunluğun nükleilerin ve kristallerinin büyümesinde harcandığını rapor etmişlerdir.

Ceyhan ve Bulutcu (2011), denirik büyüme görülmesinin, büyümenin başladığı duruma nazaran düşük aşırı doymunluklarda görüldüğünü, yüksek aşırı doymunluklarda ise daha farklı kristal formasyonlarda dik, uzun, ince, iğnemi yapıların kristal formasyonları görüldüğünü, kristaldeki mevcut yüzey potansiyelin kristalin çözünme ve büyüme davranışında etkili olduğunu çalışmalarında rapor etmişlerdir.

Aamir (2010), Kristal büyümesi mekanizmasının iki aşamalı olduğunu ilki olan difüzyon aşamasında çözeltiden kristal yüzeye doğru difüzyon yoluyla çözünen moleküllerin toplu halde transferi gerçekleştiğini, mekanizmanın ikinci aşaması olan yüzey reaksiyonunda ise maddenin yüzey adsorpsiyonuyla kristal kafesine dâhil edildiğini ifade etmiştir.

Elwell ve scheell (1975), bir kristalin bir çözültide büyümesi için, çözünür partiküllerin bir çözücü içerisinde kolaylıkla hızlı ve şeffaf çözünebildiği bir prensip kullanılması şart olduğunu ifade etmişlerdir.

Janse ve De Jong (1979), Kristal büyüme dik yönde saçılması ile yüzey büyüme, kristal büyüme hızı olarak tanımlandığını ileri sürüp bu ortalama ilerleme hızı olarak ifade etmişlerdir. Bu tip büyüme hızı habit bakımından ve mühendislik bakımından çok önemli olduğunu, büyüme hızları saçılım nedenleri ile ilgili tarihte ilk çalışma De Jong ve Janse tarafından yapıldığı savunulmuştur.

Rousseau ve Woo (1980), bu saçılımın saptamalarını ortadan kaldırmak için partikül boyutuna göre çok fazla teknik geliştirmişlerdir.

Gasca ve ark. (1967), çalışmaların sonrasında daha çok fiziksel nedenler üzerinde yoğunlaşmış ve çalışma modelleri ona göre düzenlenmiş olup her bir kristalin farklı yönde ve farklı hızda saçılım göstermesi yapılan çalışmanın şeffaf olabilmesi için tek kristalin mikroskop ile ayrıntılı incelenmesi zorunlu kıldığını tespit etmişlerdir.

Garside (1985), kristallerin saçılım hızına neden olabilecek iki ciddi sebep ortaya atmıştır. Bu sebeplerin birincisi kristallerin büyüdüğü alandaki safsızlıkların etkisi olduğunu ileri sürmüş ve sebeplerin ikincisi ise aynı maddenin aynı kristallerin büyümelerindeki yüzeyleri farklı olması olduğunu tespit etmekle kristal saçılım alanında safsızlıkların olması, saçılan spirallere start noktası oluştuğunu göstermiş. Bu oluşan olayların kristal yüzeylerinin sertliği bakımından farklı olmasına sebep olduğu ve sonucunda saçılımlara neden olduğunu belirtmiştir.

Jong ve Joncic (1982), bu saçılımların farklı olmasını sertliğe bağlayan bilimsel çalışmalar ile desteklemişlerdir.

Şahin ve Bulutcu (2003a), tarafından yapılan çalışmada borik asit ve sodyum perborat tetrahidratın çözünme alanındaki büyümeyi deneylerde belirlemiş ve saçılımın kristal yüzeydeki statik yük olduğunu savunmuşlardır. ayrıca çözünmenin kendine has özelliklerinden etkilenmiş olduğunu ileri sürülmüştür.

Doonn ve Lower (1978), Türkiye’de bor rezervi bakımından çok önemli bir öneme sahip olduğunu bundan dolayı Türkiye’de boru ürüne çevirmek için kullanılan prosesler açısından birden fazla çalışma yapıldığını, bor cevheri ticari bakımından Türkiye’de çeşitli alanlarda kullanıldığını ileri sürerek Türkiye’de kimya alanından en çok bor kimyasalı kullanıldığını tespit etmişlerdir.

Şahin ve ark. (2000), bor kimyasalın türevi bakımından çok zengiliği söz konusu olduğunu Türkiye’de bu zenginliğin sadece boraks pentahidrat ve dekahidrat, süssüz boraks, sodyum porborat tetrahidrat, monohidrat, borik asit bileşikleri üzerinde kullanıldığını ve piyasada söz sahibi olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bor kimyasalın arasında çok önemli bir yeri olan borik asit endüstriyel bakımından sadece kristalizasyon prosesi ile üretilmekte olduğunu, kristalizasyon ortam alanı ve üretilen yöntem açısından ortaya çıkan kristallerin saçılım dağılımı ve değişimi üzerinde çok etkili olduğunu, bu konuda çok fazla borik asit ile ilgili çalışma yapıldığını öne sürmüşlerdir.

Sayan ve Ulrich (2001), Taboada ve Graber (2007), Meng ve Ark. (2010), tek kristal sisteminde safsızlıkların saf alanda varlığını ve borik asitin saçılım ve büyüme hızlarındaki değişimi gözlemlemiş olup incelemişlerdir. Kaynaklarda borik asitin farklı safsızlıklardaki varlığını saçılımdaki değişimini inceleyen bir çok çalışma olduğunu belirtmişlerdir.

Sayan (1995), endüstriyel alanda borik asit ve bor içeren kimyasalların değişik asit çözeltileriyle girdiği reaksiyonla üretildiğini, borik asit kristalizasyonun polielektrotitlerini incelemek için akışkan yatak ve tek kristal sistemi olarak MSMR tipi kristalizör kullanıldığını belirtmiş olup kristalizasyon mekanizmasının önemli olması açısından kristal yüzey şarjıyla olan etkisi borik asit için incelemeye almıştır. Bu yapılan çalışmada borik asitin yüzey akışını değiştirmek sebebi ile anyonik, noniyonik ve katyonik kimyasallar kullanmıştır. Sonuç olarak yüzey şarjının borik asit reaksiyona girip etkilendiği tespit etmiştir.

Karakaya (1990), borik asit kristalizasyonu üzerinde safsızlıkların etkilenip etkilenmediğini nükleasyon hızı ve akışkan büyüme hızı ölçümlerini MSMR cihazı ile deneyler ile belirlemiş olduğunu öne sürüp, bu deneylerin sonucunda safsızlıkların nükleasyon ve büyüme hızı için etkilenip etkilenmediği değerlendirilmiş olup borik asit üretiminde safsızlıkların problemler üzerine dentritik büyüme için etkiler inlemiş olup bu inceleme sonucu ile $MgSO_4$ ‘ün büyüme hızı üzerinde negatif bir etki yarattığı belirtmiş, aynı zamanda Ca iyonunda pozitif bir etkisi olduğu ifade etmiştir.

Medina (2015), PVM ve FBRM problemleri ile saf ortamda sodyum sülfat ve lityum sülfat ile yapılan çalışmada borik asitin kristalizasyon sırasında nükleasyonun ve saçılımının olmadığı ve olmamasına karşın yıpranmanın olduğu ifade etmiştir.

Şahin ve ark. (2004), Ceyhan ve ark. (2007) Türkiye’de ekonomik değeri olan bir başka kimyasal bileşiği boraks penta ve dekahidrat olduğunu söylemişlerdir. Bu kimyasallarda aynı borik asit gibi endüstriyel sanayide farklı alanlarda kullanılmış olduğunu ve çoğunlukla tinkal maddesinden kristalizasyon prosesi ile üretildiğini ileri sürmüşlerdir. Bu nedenle çözeltideki safsızlıkların aşırı doygunluk miktarının ve hidrodinamik ürünlerin kalitesi aşırı fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Bu değerlendirme ile yapılan çalışmalarda boraksın kristalizasyon kinetiğini hem yatak döner yöntemi hemde akışkan yatak yöntemi kullanarak incelemiş olduklarını ileri sürmüşlerdir.

Garret ve Rosenbaum (1958), Gürbüz ve Özdemir (2003), Peng ve ark. (2012) aynı zamanda boraksın metastabil genişliğini çeşitli safsızlıklar ile ve saf ortamdaki değişimini gözlemlemiş olduklarını çalışmalarında rapor etmişlerdir.

Göcen (2010), yapılan başka bir çalışmada boraks dekahidratın farklı derecede soğutma hızlarında incelenmiştir. Bu yapılan çalışmada boraksın kristal habit üzerinde saf boraks ve Ca safsızlığın etkisi olup olmadığı incelemek için Ca ilave edilip boraks çözeltileri kullanmıştır. Borakstan en iyi üretim verimi bulmak için tek hücre işlemine tabi tutularak gözlemlenmiş olduğunu ileri sürüp Ca ve Mg kimyasallarının farklı konsantrasyonlarının kristal yapısı üzerindeki değişimini de incelemiştir. Yapılan çalışmada son olarak hekzanoik asit, dekanok asit ve oleik asit ile elde edilen kristallerin habit yapısında oluşabilecek değişimler ve etkileri rapor etmiştir.

Sayan (1989), MSMPR tipi kristalizörde yürütülen çalışmalarda boraks pentehidratın saf ortamda aşırı doygunluktan etkilendiği ve az da olsa saçılım olduğunu ortaya atmıştır. Böylelikle boraks pentehidratın kristalizasyon prosesini incelemiştir.

Şahin ve Bulutcu (2003b), sabit bir ortamda tek kristal ölçüm sistemi kullanan bir ve birden fazla örnekler için fiziksel ve kimyasal değişimlerin incelendiği çalışmalar bulunduğunu ileri sürüp, bu çalışmalar içinde geliştirilen ölçüm sisteminde kullanılan borik asit ve potasyum klorür hakkında literatürde bilgiler olduğunu, borik asit kristallerin elektrostatik ayırıcı yardımıyla farklı yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılmış olup borik asit kristallerin fiziksel ve kimyasal değişim hızlarının 30 °C de sabit ortam tek kristal hücresinde çok doygunluk ve çok doymamışlık için ölçümler yaptıklarını ifade etmişlerdir. Borik asit kristallerinin büyüme ve çözünmesinin anyon adsorpsiyonu nedeniyle sabit olduğu yüzey yükü tarafından kontrol edildiğini ileri sürmüşlerdir. Yüzey yükün kristalin büyümesinde ve çözünmesindeki hızda baskın olduğu tespit edilmiş ve büyüme ve çözünmedeki değişim hızında yüzey potansiyel

dağılımı ile açıklama yapmışlardır. Büyüme ve çözünme hızları 3.10^{-8} ile -3.10^{-8} m/s aralığında değişim gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Ceyhan ve Bulutcu (2011), potasyum klorür kristallerinin büyüme ve çözünme hızları üzerinde potansiyelin etkisini, sabit alanda tek kristal ölçüm sisteminde incelemiş olup, yapılan çalışmalarda elektrostatik ayırıcıda sırasıyla 1.3.5.9 ve 16 kV voltajları kullanarak durumlarına göre sınıflandırılmış olan (-425+300) nm boyularında potasyum klorür kristalleri kullanmışlardır. Saf ortamda yapılan çalışmalarda çözülme ve saçılımın olmadığı bir ölü alanın yanı sıra çözülme ve saçılım hızları sırasıyla -2.10^{-8} ile 6.10^{-8} m/s aralarında farklılık görüldüğünü ifade etmişlerdir. Çalışmada saçılım olduğu duruma göre nispeten az sayılabilecek çok duygunluklarda dentritik saçılım gözlemlendiği yüksek dozda doygunluklarda ise dentritik saçılımın dik olarak büyümesi ve çok iğneli ve uzun yapıları ile farklı bir kristal görünümü gözlemlenmiştir.

Ceyhan ve Bulutcu (2013), bir başka deneylerde elektrostatik aletlerde ayırma gerilimine bağlı sınıflandırılan ve boyutlandırılan potasyum klorür kristallerinin fiziksel değişimin hızlarını ortak katyon ya da anyona sahip olan K_2SO_4 , CH_3COOK , NH_4Cl örneklerin varlığında incelemeler yapmışlardır. Ayırma gerilimleri için yüzey durumlarının ölçüleri alınmış ve çalışmalar sabit alanda tek kristal ölçüm sisteminde yapmışlardır. Yapılan deneyler neticesine göre iğne yapılı fiziksel değişimlerinin etkili olduğu ve sonuç olarak büyüme ve çözünmenin olmadığı büyüme çözünme-hızlarının -2.10^{-8} ile 6.10^{-8} m/s arasında değişim gösterdiğini tespit etmişlerdir. Aynı katyona sahip olan maddeler iğne yapılı büyümede yüzey potansiyelini yükselmesine bağlı yükseliş gösterdiği ifade etmişlerdir. Aynı anyona sahip maddelerin ise başta yüzeydeki potansiyeli azalttığı görülmüş büyüme ve çözünmedeki fiziksel değişimlere baktıklarında ise kristal yüzeyin ters yüklenmesine sebep olduğunu ifade etmişlerdir. Kristal büyüme ve çözünmedeki fiziksel değişimlerin aynı iyonlara sahip maddelerin yüzey durumlarının değişmesi ile gözlem altına alınabileceğini söylemişlerdir.

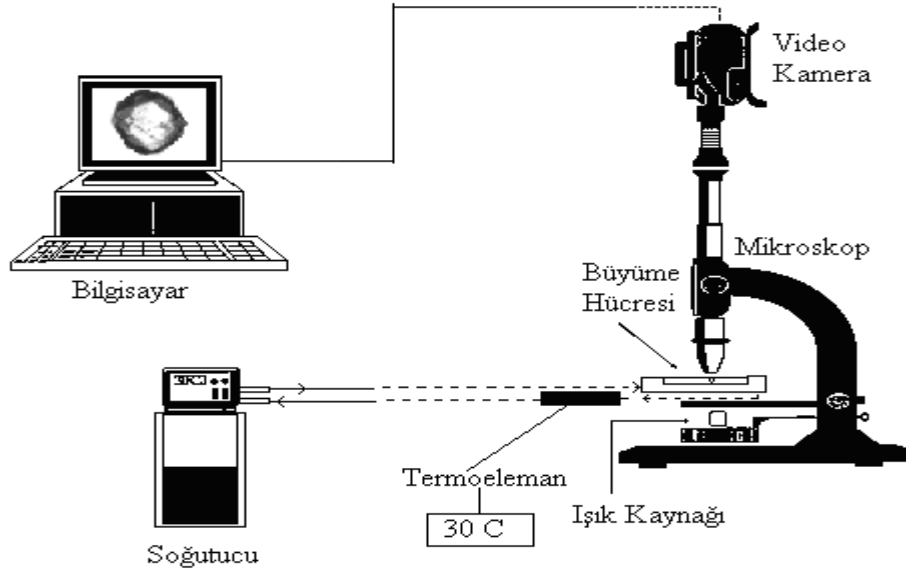
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Durgun Ortam Tek Kristal Sisteminde Yapılan Çalışmalar

Tek kristal ile ilgili yapılan deneylerde durgun ortam tek kristal sistemi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistem Şekil 3.1’de verilmiştir.

Şekilde görüleceği gibi, sistem temel olarak mikroskop ve ona bağlı kamera, görüntü analizörü, bilgisayar ve monitörden oluşmaktadır. Deneylerin gerçekleştirildiği ceketli hücre pleksiglastan yapılmış olup soğutmalı termostat ile sıcaklığı ayarlanmıştır. Hücrenin içerisinde bulunan termo-eleman vasıtasıyla hücre sıcaklığı her beş dakikada bir kaydedilmiştir.

Deneylerde kullanılan kristallerin hemen hemen aynı kalitede olması için deneylerden önce mikroskop altında seçilmiştir. Seçilen bu kristaller, içine önceden çözelti konulup deneyin yürütüleceği sıcaklığa getirilen hücrenin merkezine gelecek şekilde yerleştirilerek, hücrenin üstü hemen bir saat camı ile kapatılmış ve böylece hava ile teması kesilmiştir. Deneyler 40 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan durgun ortam tek kristal sistemi (Göçmen, 2005)

Bu yöntemde kullanılan kristal tanelerinin farklı şekil faktörlerine sahip olmaları sebebiyle görüntü analizörünün verdiği projektif alan direkt olarak kullanılamamaktadır.

Bu nedenle, projektif alandan faydalanılarak eşdeğer projeksiyon alanlı kürenin eşdeğer çapına geçilir.

$$A_p = \frac{\Pi}{4} L_i^2 \quad (3.1)$$

(Mullin, 2001.)

Ortalama lineer büyüme hızı 15 eşitliğinden de faydalanılarak

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{L_i - L_o}{\Delta t} \quad (3.2)$$

(Myerson, 2002.)

İfadesine göre hesaplanır. Burada

L_o , $t=0$ anındaki taneciğin çapı

L_i , $t = t$ anındaki taneciğin çapını göstermektedir.

Diğer taraftan büyüme lineer büyüme hızı ile aşırı doygunluk arasında (Mersmann, 2001)

$$G = k_g \Delta C^g \quad (3.3)$$

Şeklinde bir bağıntı mevcut olup bu bağıntıda geçen k_g büyüme hız sabiti, g büyüme hız derecesini, ΔC ise aşırı doygunluk miktarını vermektedir.

3.2. Borik Asit İle İlgili Yapılan Çalışmalar

3.2.1. Saf ortam deneyleri

Deneysel çalışmaların bu bölümündeki temel amaç Eti Maden'in üretmiş olduğu ve piyasada daha çoğunlukla laboratuvar çalışmalarında kullanılan Merck firmasının ürettiği borik asit kullanılarak farklı sıcaklıklarda doygun çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilere aşırı doygunluklar verilerek saf çözeltilerde oluşan kristallerin habit yapılarının kıyaslanmasıdır.

Ülkemizde üretilen borik asit ile yurt dışında üretilen ve yüksek safiyete sahip borik asit çözeltilerinde oluşan nükleilerin durgun ortamda oluşan kristallerinin habit yapılarının kıyaslanması hedeflenmiş olup farklılıkları varsa ortaya koymaktır. Bunun için iki temel yol izlenmiştir. Bunlar; düşük sıcaklıklarda doygun olup aşırı doygunluk verilen borik asit çözeltilerinden kristallerin habit yapısı ile nispeten yüksek sıcaklıklarda doygun olup aşırı doygunluk verilen çözeltilerde oluşan kristallerin habit

yapılarının kıyaslanması hedeflenmiştir. Bu amaçla düşük sıcaklıktaki çözelti olarak 30 °C'de borik asit kullanılmış yüksek sıcaklıkta doymuş çözelti olarak 60 °C'de doymuş borik asit çözeltisi kullanılmıştır. İki farklı sıcaklıkta çözelti kullanılmasının temel nedeni; düşük sıcaklıklarda kristal büyüme adımlarında olan reaksiyon adımının kristalizasyonu kontrol etmesi yüksek sıcaklıklarda ise difüzyon adımının kontrolünün öne çıkmasında kaynaklanmakta olup bu iki adımdan hangisinin habit yapısı üzerinde ne kadar etkin olduğunun belirlenmesi istenen kalitede kristal üretimi için önem arz etmektedir.

3.2.2.Safsızlıkların etkisi

Çözelti ortamında kullanılan çözücü ve kristallendirilecek madde dışındaki her şeye safsızlık diyebiliriz. Safsızlıklar bazen istenmediği durumlarda kristalizasyonu etkilerler ve bazen de kristalizasyon işleminin yönlendirilmesi ve ürün kalitesini değiştirmek amacıyla ortama ilave edilirler. Sulu çözeltiler için kullanılan safsızlıklar serbest asitler ve bazlar anorganik veya organik safsızlıklar veya farklı çözücüler olmak üzere alt gruba ayrılabilirler. Bu amaçla kullanılan asitler ve bazlar çözeltinin pH'ını değiştirmek üzere kullanılır. Anorganik safsızlıklara gelince, kristalizasyon üzerinde zayıf ve kuvvetli etkisi olmak üzere sınıflandırılabilirler. Kuvvetli etkiye sahip olanlar Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cd^{3+} , Pb^{2+} gibi çok değerlikli katyonlar ile WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} gibi çok değerlikli anyonları içermektedir. Kuvvetli aktiviteye sahip olan safsızlıkların çok az miktarı (0,001. 0,1% ağırlıkça) kristalizasyon üzerine etkin iken zayıf etkiye sahip olan safsızlıklar ile aynı etkiyi sağlamak için büyük miktarlarda (% 1-10 ağırlıkça) kullanmak gerekir. Kristalin büyümesini etkileyen inorganik safsızlıklar difüzyon kuvvetlerinin etkin olduğu kristallerin çözünmesine de genellikle aynı etkiye sahiptirler (Sangwal, 1996; Nyvlt ve Ulrich, 1995; Ohshio ve ark., 1991).

Kullanılan safsızlıkların diğer bir grubu ise organik safsızlıklar olup bunlardan özellikle yüzey aktif maddeleri ve boyar maddeler en çok kullanılanlarıdır. Organik safsızlıkların çok düşük konsantrasyonlarda (~1ppm) kullanılması bile çözelti ortamında bulunan kristallerin hızını ve habit değişimi üzerinde etkin olduğu belirlenmiştir. Büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin olası etkilerinde rol oynayan olaylar; yüzey adsorpsiyonu partikül büyüklüğü ve organik bileşiğin kristalin yüzeyindeki pozisyonu oldukça önem arz etmektedir. Organik safsızlıkların kristal büyümesi üzerinde bu kadar etkin olmalarına rağmen gerek düşük konsantrasyonlarda gerekse yüksek

konsantrasyonlarda kristal çözünmesi üzerinde fazla etkin olmadıkları belirlenmiştir (Sangwal, 1996; Nyvlt ve Ulrich, 1995; Ohshio ve ark., 1991; Veintemillas, 1996). Kristalizasyon ortamında bulunan safsızlıkların etkilerini kristalizasyonda rol oynayan her bir adım için ayrı ayrı olup. Bunları; nükleasyonun üzerine etkileri, kristal büyüme üzerine etkileri ve habit değişimi olmak üzere üç ana başlık üzerinde inceleyebiliriz.

3.2.3.Safsızlıkların Nükleasyon Üzerine Etkisi

Safsızlıkların en büyük etkileri nükleasyon yüzey gerilimine etkiler olup çözelti içerisinde yüzey gerilimini aşırı düşüren safsızlıklar olduğu zaman nükleasyon hızı hızlı bir şekilde artacaktır. Bununla birlikte yüzey gerilimini artıran safsızlıklar bulunması durumunda ise nükleasyon hızı çözeltide, hızlı bir şekilde düşmesine neden olacaktır (Nyvlt ve Ulrich, 1995; Ohshio ve ark., 1991; Veintemillas, 1996; Birchall ve Davey, 1981; Buckley, 1951; Botsaris, 1976).

Koordinasyon kompleksleri oluşturmaya karşı oldukça yüksek eğilimleri olan aktif anorganik katkı maddeleri nükleasyon hızını düşürürler. Bu katkılar kristalizasyon ortamına ilave edilirse; çözelti içerisinde aktif iyonun yer aldığı heterojen yapıli kümecikler oluştururlar. Oluşan bu kümecikler bir araya gelerek çözeltideki aşırı doyunluğu azaltırlar.

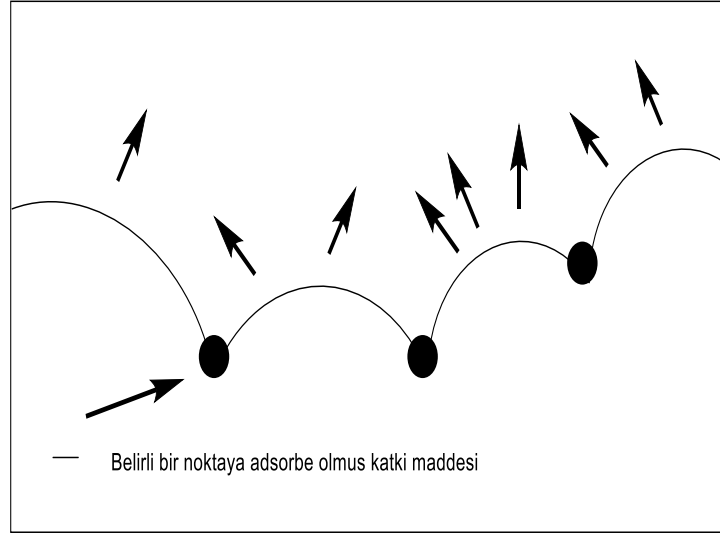
Bu kümecikler çözelti ortamındaki aşırı doyunluğun artması ile büyümeye devam ederler. Bazı katkı maddeleri ise örneğin jelatin, dekstrin gibi kolloidler çözeltinin viskozitesini artırdığından dolayı çözeltideki iyonların hareketliliğini yavaşlatırlar ve böylece partiküllerin kritik nükle boyutuna ulaşmaları zorlaşır (Denk ve Botsaris, 1972). Polifosfatlar düşük çözünürlükteki karbonatlar ve sülfatlar ise kristalize olan maddenin yüzeyine seçimli adsorbsiyonu neticesinde kristal büyüme işleminin durdurmasına sebep olduğu bilinmektedir (Sangwal, 1996; Veintemillas, 1996; Botsaris, 1976). Kristal yüzeyine adsorbe olan safsızlıklar kristalizasyonu gerçekleştirecek maddenin elektriksel çift tabakadaki yük dengesini bozmaya sebep olurlarsa buna bağlı olarak nükleasyon hızıda değişecektir (Nyvlt ve Ulrich, 1995). Bununla birlikte kristalizasyon ortamına ilave edilen ve büyümeyi durduran bazı katkı maddelerinin benzer etkiyi nükleasyon üzerinde gösterdikleri belirlenmiştir. Bu tip katkılar çözeltinin metastabil bölgesini genişlettikleri, (Potapenko, 1993) veya doyunluk sıcaklığını daha üst sıcaklıklara çıkardıklarından dolayı nükleasyonu etkiledikleri belirlenmiştir. Bunun aksine çeşitli safsızlıkların kristalize olacak madde

ile daha az çözünen bir bileşik oluşturarak nükleasyon hızını artırdığına dair pek çok çalışma mevcuttur (Chen ve DeLuca, 1995; Takasaki ve Chin, 1994).

3.2.4. Kristal Büyümesi Üzerine Safsızlıkların Etkisi

Kristallerin büyümesi ile ilgili birçok teori ortaya atılmış fakat bu teorilerin hemen hemen hepsinde belli kabuller yapılmış ve bu kabullerin dışına çıkıldığı zaman ise teorilerde sapmalar başlamıştır. Diğer önemli bir husus ise büyüyen bir kristalin farklı yüzeyleri hem enerji hem de yapısal olarak farklılık göstermekte ve bunun bir sonucu olarak ta aynı kristalin farklı yüzeyleri farklı büyüme hızlarına sahip olabilmektedir. Kristal büyümesi üzerine safsızlıklarına etkisi incelenirken aynı kristallerin farklı yüzeylerin üzerindeki etkide farklı olacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Araştırmalara göre büyüyen bir kristalin yüzeyi üç farklı bölgede oluşmaktadır. Bunlar; Kinkler; büyümekte olan ve henüz tamamlanmamış girinti ve çıkıntılar Basamaklar; bu bölümde düz yüzeyleri birbirinden ayıran çıkıntılardır.

Atomların düzenli olarak dağıtıldıkları düz yüzeyler bütün bu bölgeler ve bunlar ile ilgili teori Kosel modeli tarafından açıklanmıştır. Bu modeli göz önüne almamızın temel sebebi, bu modele göre bir kristalin büyüme hızı adsorbsiyon tabakasının oluşum hızına ve bu tabakadaki partiküllerin kristal yüzeyi tarafından yakalanma hızına bağlanmalarından, dolayısıyla olayda asıl etkili olanın adsorbsiyon tabakasının oluşum hızının rol oynamasıdır. Bilindiği gibi safsızlıkların kristal büyümelerine etkileri de kristalize olan maddenin yüzeylerinin farklı bölgelerine adsorbsiyonu ile mümkün olmaktadır. (Nyvlt, 1995; Birchall ve Davey, 1981). Çözelti ortamından kristal yüzeyine adsorbe olan safsızlıklar adsorbsiyon kuvvetine göre farklılık gösterirler. Yüzey üzerine kuvvetli adsorbe olan safsızlıklar kristal yüzeylerinde belirli bölgelerde adsorbe olarak o bölgeleri işgal ederler. Yüzeye daha zayıf bağlanmış safsızlıklar ise aşırı doygunluk, sıcaklık, safsızlık konsantrasyonu, yüzeyin yük dengesine ve yapısal özelliklerine bağlı olarak bir hareketlilik gösterirler (Myerson, 2002). Aşağıdaki Şekil 3.7'de adsorbe olmuş maddelerin büyümekte olan bir yüzey üzerindeki etkilerini göstermektedir (Myerson, 2002).



Şekil 3.2. Hareketsiz” Katkı Maddelerinin Basamağın Hareketi Üzerine Durdurma/Yavaşlatma Etkisi (Myerson, 2002).

3.3. Merck Ürünü İle Yapılan Çalışmalar Sülfirik Asit Safsızlığının Borik Asit Kristallerinin Oluşumuna Etkisi;

Merck firmasının üretmiş olduğu borik asit çözeltisinde 5000-2000 ppm sülfirik asit bulunması durumunda elde edilen kristallerin habit yapıları verilmiştir. Tüm şekillerde görüleceği gibi krsitalizasyon ortamında sülfirik asit olması durumunda borik asitin dentritik yapının oluşmasını engellemediği görülmektedir. Diğer taraftan borik asit üretiminde çözelti ortamında sülfirik asit bulunmasının önemi bilindiği gibi borakstan veya kolemanitten borik asit üretiminde sülfirik asitin kullanılmasında kaynaklanmaktadır. Reaksiyonun tam olarak yürüyebilmesi için ister istemez sülfirik asitin azda olsa fazlası kullanılmakta ve bu çözelti kriticalizöre beslenmektedir. çözelti ortamında sülfirik asit bulunmasında oluşan kristal yapıları birbirine benzerlik arz etmekle birlikte 10000 ppm üzerindeki konsatrasyonlarda oluşan kristaller daha zayıf yapıda oluşmakta olup bu tip kristallerin endüstriyel üretim sırasına küçük yapıda ana kristaller oluşturacağı ve partikül boyutunu düşüreceği görülmektedir.

3.4. Kalsiyum Sülfat Safsızlığının Borik Asit Kristallerinin Oluşumuna Etkisi;

Borik asit kristallizasyonunda çözelti ortamında bulunan diğer bir safsızlık ise CaSO_4 safsızlığı olup $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 500-3000 ppm CaSO_4 varlığında doymuş borik asit çözeltilerine verilen aşırı doymunlukla elde edilen kristallerin ve $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de aynı konsatrasyonda CaSO_4 varlığında elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

3.5. Eti Maden Borik Asit (Ls) İle Yapılan Safsızlık Çalışmaları

Eti Maden firmasınınca üretilen borik asit kristallerinde hazırlanan 30 °C'de doymuş çözeltilerinin 5000-20000 ppm H₂SO₄ varlığında soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

3.5.1. Borik Asit (LS) Kristal Oluşumunda pH Etkinliği

Borik asit çözeltisinde kristal elde edilirken en etkin parametrelerden bir tanesinin çözeltinin pH'ı olduğunu kabul etmek gerekir. Fakat çözeltinin pH değeri kristal-çözelti ara yüzeydeki potansiyelin değerini değiştirerek kristal büyümesini ve nükleasyonuna etki etmektedir. Bu amaçla normal olarak hazırlanan 60 °C'deki borik asit çözeltisinin pH değeri değiştirilerek soğutma ile verilen aşırı doymuşluk ortamında oluşan kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

3.6. Boraks Pentahidrat İle İlgili Yapılan Durgun Ortam Tek Kristal Çalışmaları

3.6.1. Neobor ile yapılan tek kristal çalışmaları

Dünyada boraks pentahidrat üretimi konusunda dünya pazarlarını baylaştığımız ülkelerden biride ABD olup piyasaya çıkardığı ürün NEOBOR olarak bilinmektedir. Ülkemizde Eti-Maden firmasının çıkardığı ürün ile NEOBOR'un durgun ortam tek kristal hücrelerinde kristalizasyonu ve oluşturduğu kristallerin habiti, kristal yoğunluğu saf ve çeşitli safsızlıklar varlığında geniş şekilde incelenmiştir. Boraks pentahidrat kristalizasyonunda karşılaşılan ve gözlenen temel sorun kristalizasyonun oldukça güç başlaması ve başladığında da çok sayıda nükleasyonun meydana gelmesi şeklindedir. Bu nedenle boraks pentahidrat kristalizasyonundaki temel sorun borik asitteki dentritik yapı oluşması olmayıp kristalizasyonun başlaması ve kristal büyümesinin çok güç olması olduğunu söyleyebiliriz. Bunun bir sonucu olarak endüstriyel ihtiyaçları karşılayacak istenen partikül boyut dağılımında kristal üretimde zor olmaktadır. Bu nedenle burada yapılan durgun ortam tek kristal çalışmalarında hangi safsızlığın boraks pentahidrat'ın nükleasyonunu artırdığını ve hangilerin engellediğini bir nebze de olsa belirlenecektir. Bunlar belirlendikten sonra ise projede verildiği gibi bir sonraki aşama ise istenen ürün odaklı çalışma yapmak ve aşırı doymuşluk, safsızlık gibi parametreleri bu amaca yönelik çalışmaktır. Çalışmanın bu kısmında 80 °C'de doymuş berrak borik asit çözeltisinin 65 °C'ye soğutulması ile çözelti ortamında bulunan çeşitli

konsantrasyonlardaki Ca ve Mg 'un klor ve sülfatlarının, APA, NAPA, PE gibi safsızlıklar başlangıç için alınmış olup bu safsızlıkların konsantrasyonu belirlenirken Eti-Maden fabrikalarındaki kristalizatör girişindeki safsızlıklar baz alınmıştır.

3.6.2. CaCl₂ Safsızlığının Kristal Habit Değişimine Etkinliği

100-1000 ppm arasında CaCl₂ içeren 80 °C'de NEOBOR marka boraks pentahidrat ile hazırlanan doygun çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

3.6.3. CaSO₄ Safsızlığının Boraks Pentahidrat Kristallerinin Oluşumuna Etkisi

100-1000 ppm arasında CaCl₂ içeren 80 °C'de NEOBOR marka boraks pentahidrat ile hazırlanan doygun çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

3.6.4. MgCl₂ Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisi

100-1000 ppm arasında MgCl₂ safsızlığı içeren ve saf 80 °C'de NEOBOR marka boraks pentahidrat ile hazırlanan doygun çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

3.6.5. MgSO₄ safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisinin Araştırılması

100-1000 ppm arasında MgSO₄ safsızlığı içeren ve saf 80 °C'de NEOBOR marka boraks pentahidrat ile hazırlanan doygun çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

3.7. Eti Boraks Pentahidrat İle Yapılan Tek Kristal Çalışmaları

Daha önceden de ifade edildiği gibi NEOBOR çalışmamızın temel sebebi ETİ BOR için bir kıyas ölçüsü olmasıdır. Bu nedenle tıpkı NEOBOR'da olduğu gibi orada denenilen safsızlıklar ve konsantrasyonları ve aynı aşırı doygunluk miktarı için tekrar durgun ortam tek kristal sisteminde çalışmalar yapılmıştır.

3.7.1. CaCl₂ Safsızlığının Kristal Habit Değişimine Etkinliği

100-1000 ppm arasında CaCl₂ safsızlığı içeren ETİ BOR marka boraks pentahidrat ile 80 °C'de hazırlanan doymuş çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

3.7.2. CaSO₄ Safsızlığının Boraks Kristallerinin Oluşumuna Etkisi

100-1000 ppm arasında CaSO₄ safsızlığı içeren ETİ BOR marka boraks pentahidrat ile 80 °C'de hazırlanan doymuş çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

3.7.3. MgCl₂ Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisi

100-1000 ppm arasında MgCl₂ safsızlığı içeren ETİ BOR marka boraks pentahidrat ile 80 °C'de hazırlanan doymuş çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

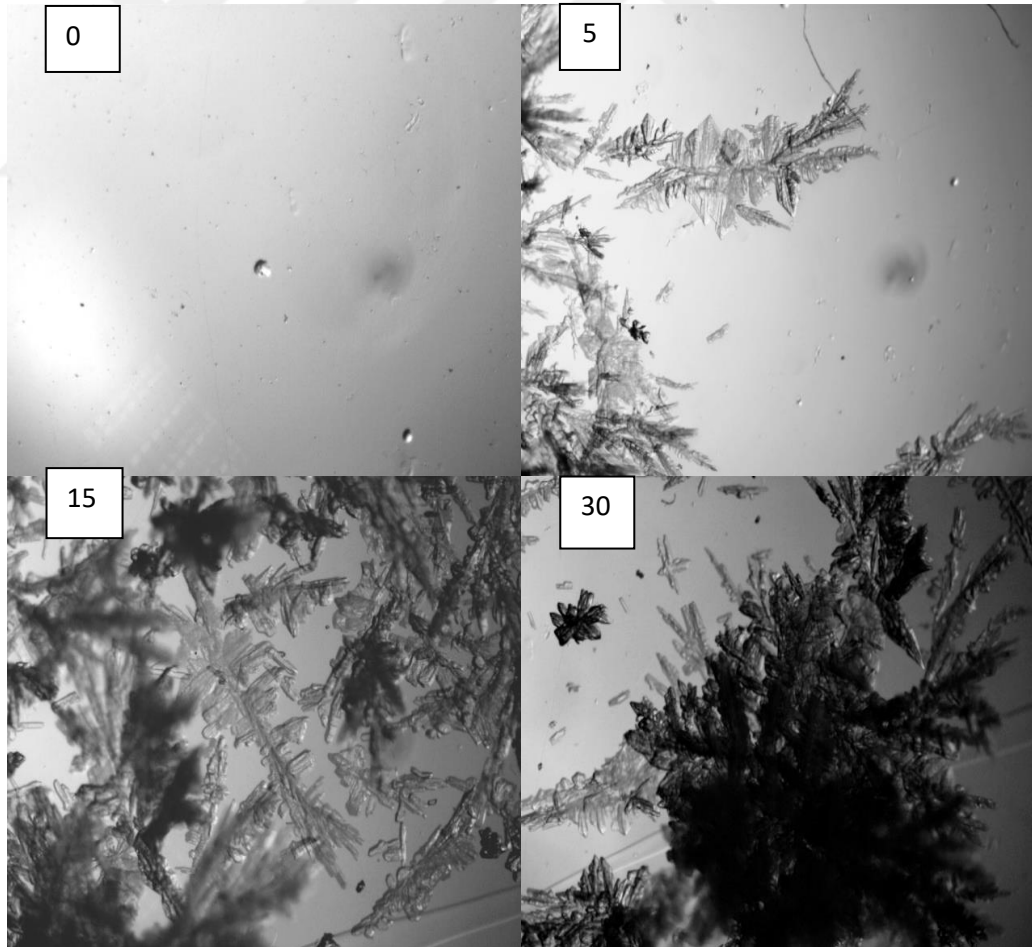
3.7.4. MgSO₄ Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisinin Araştırılması

100-1000 ppm arasında MgSO₄ safsızlığı içeren ETİ BOR marka boraks pentahidrat ile 80 °C'de hazırlanan doymuş çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamının deneysel çalışmalarının başlangıcında Merck Firması tarafından üretilen borik asit kristalleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda hazırlanan borik asit çözeltilerine verilen aşırı doygunluklarda oluşan kristallerin habit yapılarının zamanla değişimi saf halleri ve çeşitli safsızlıklar varlığında mikroskop altında çekilen fotoğraflarla belirlenmesi amaçlanmıştır.

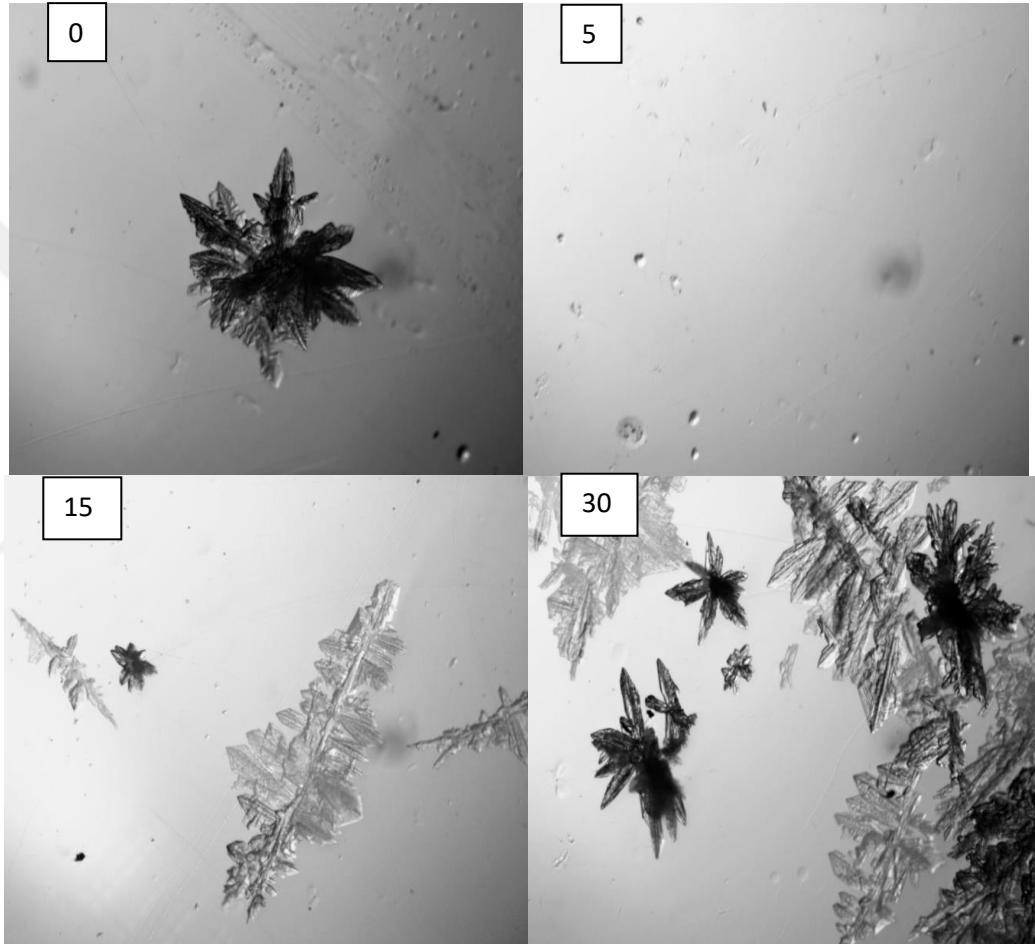
Şekil 4.1'de 30 °C de doygun borik asit çözeltilerinin 25 °C ye soğutulması ile verilen aşırı doygunlukta elde edilen nükleilerin mikroskopik fotoğrafları verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi çözelti 5 °C 'lik aşırı doygunluk altında bırakıldığında 5. dakikada homojen çözeltilen nükleasyonla kristalizasyon başlamakta ve oluşan kristaller dentritik yapıda büyümekte ve süre uzadıkça oluşan dentritik yapılar üst üste büyüerek çözeltideki aşırı doygunluğu kristal büyümesinde kullanılmaktadır. Şekil 4.1'ye göre çözeltiliye verilen 5 °C'lik aşırı doygunlukta oluşan borik asit kristalleri zayıf dentritik yapıda büyüdüğü sonucuna varılabilir.



Şekil 4.1. 30 °C'de doygun borik asit çözeltilerinin 25°C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler

Aynı şekilde 40 °C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 30 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin zamanla habit değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir. Tıpkı 30 °C'deki doymuş çözeltide olduğu gibi 40 °C'de doymuş borik asit kristallerinde büyümesi dentritik yapıda olup fakat dentritler daha güçlü yapıda ve sağlam görünmektedirler.

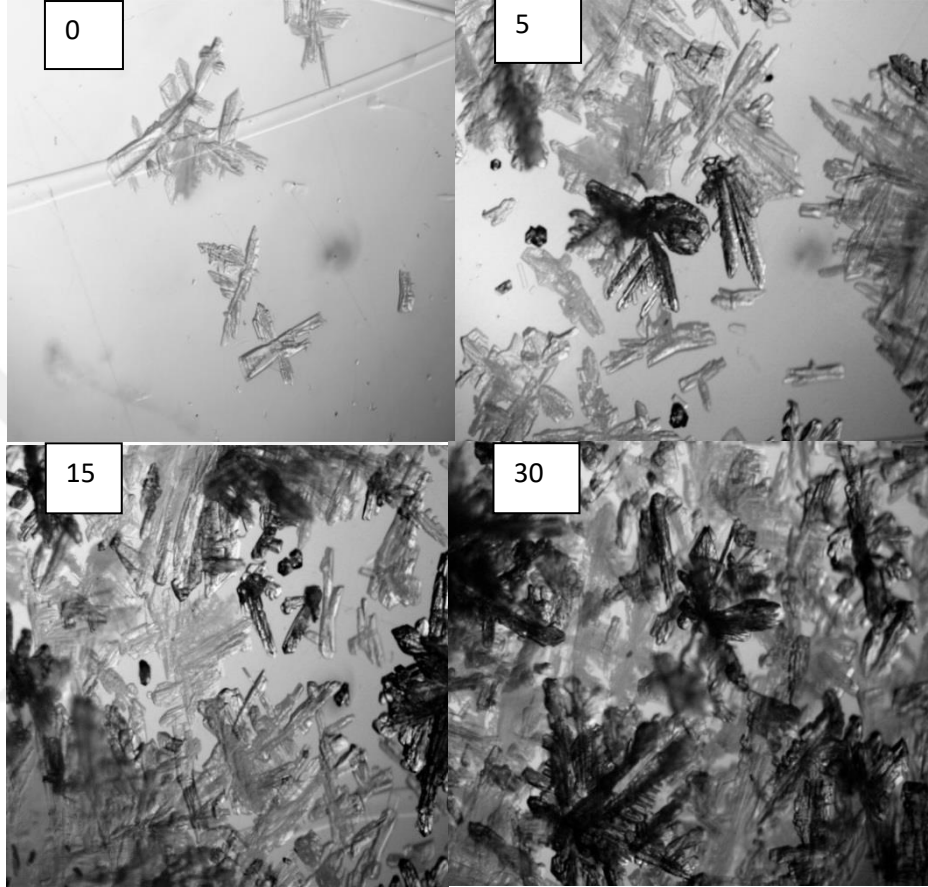
30 °C'de doymuş çözeltilerde elde edilen kristallerin yoğunluğu, 40 °C'de elde edilenlere göre daha fazla görünmektedir.



Şekil 4.2. 40°C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 30°C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler

Şekil 4.3'te ise 60 °C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla farklı zaman aralıklarında alınan mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Burada elde edilen kristallerde tıpkı diğer sıcaklıklarda elde edilen kristaller gibi dentritik yapıda olup daha sağlam görünümündedir. Kristal yoğunluğu olarak da 30 °C ve 45 °C'ye göre daha fazla görünümündedir.

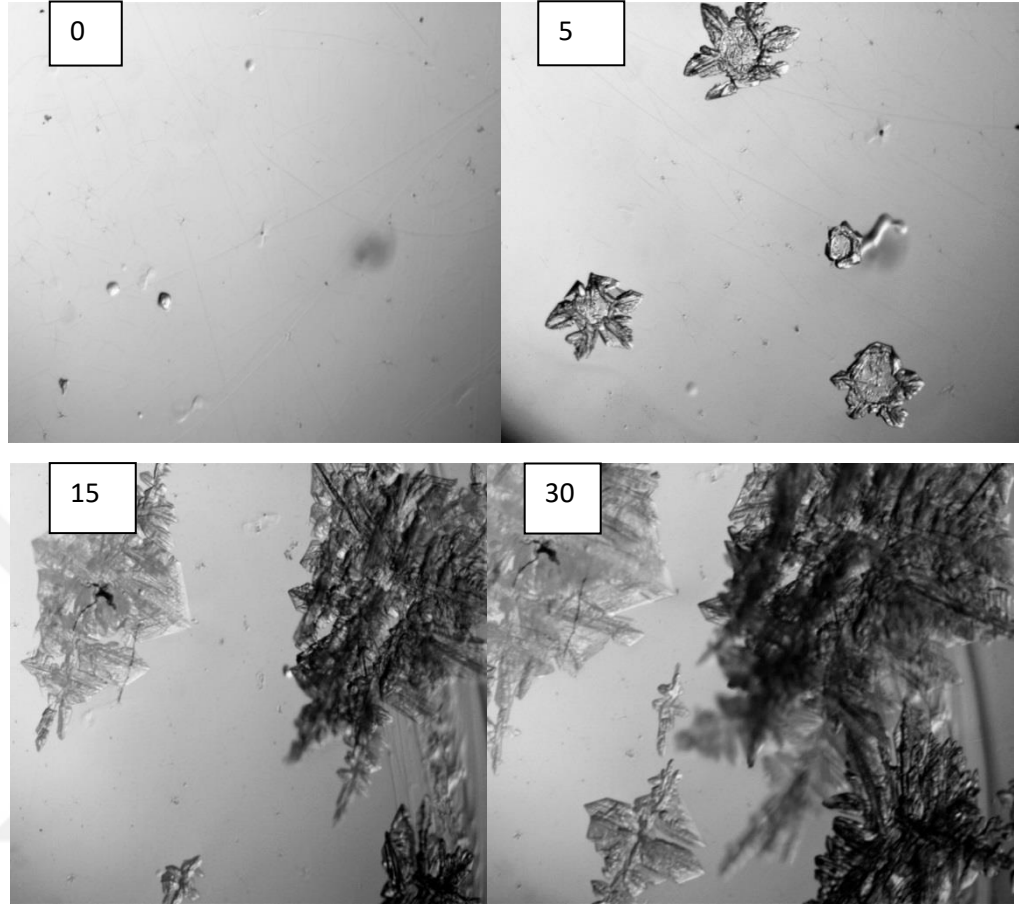
Bunun nedeni ise 60 °C de kullanılan doymuş çözeltinin 45 °C'ye soğutulması ile 15 °C'lik aşırı doymuşluk verilmiş olup çözeltide bulunan yüksek aşırı doymuşluk öncelikle çok sayıda nüklelerin oluşmasını sağlayacak ve bir sonraki aşamada ise oluşan nükleler metastabil bölge genişliği içinde kalmak şartı ile çözeltideki aşırı doymuşluk kristallerin büyümesinde kullanılmaktadır.



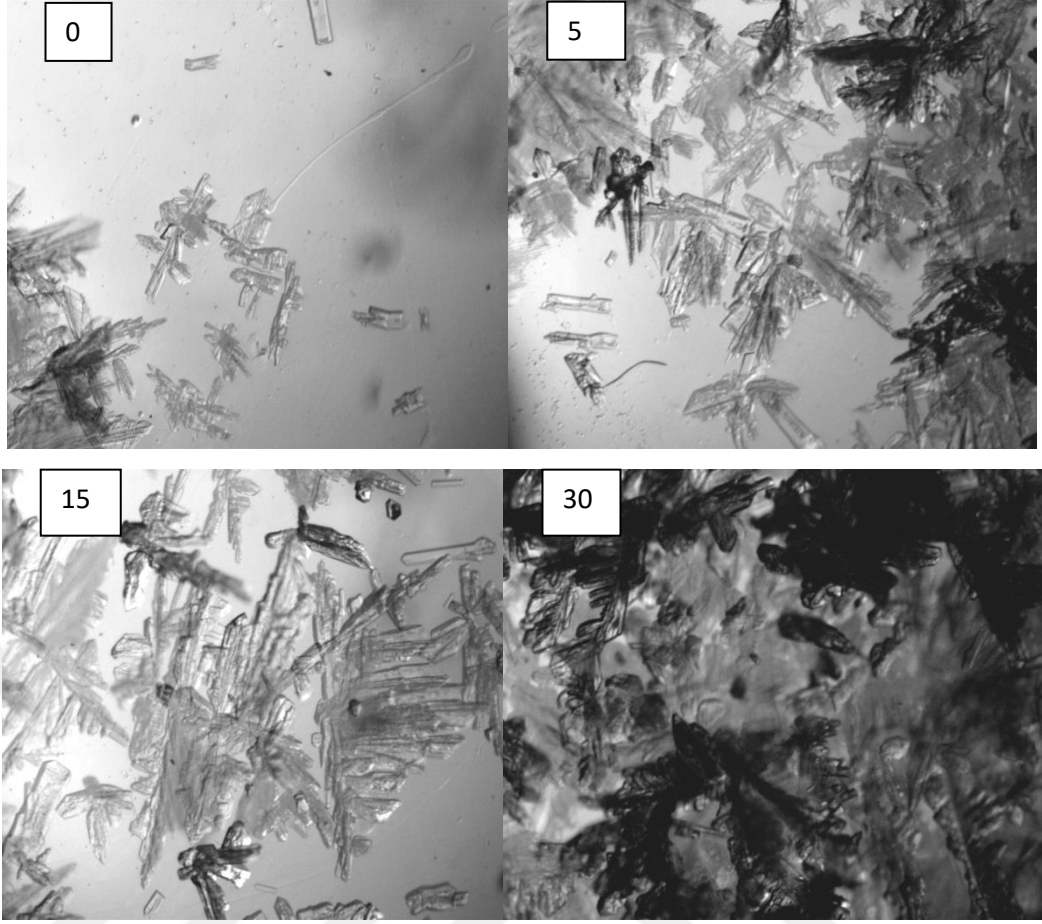
Şekil 4.3. 60 °C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler

Merck borik asit ile yapılan çalışmaların aynısı Eti Madenin üretmiş olduğu borik asit (LS) ile yapılmış olup çeşitli doymuşluk sıcaklıklarındaki çözeltilerin soğutulması ile farklı zaman aralıklarında elde edilen mikroskopik fotoğraflar Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de verilmiştir. Tıpkı merck firmasında alınan borik asitten olduğu gibi Eti Madende üretilen borik asit kristallerde davranışı hemen hemen aynı olup çok farklı bir davranış görünmemektedir. Aynı şekilde düşük sıcaklıklarda doymuş çözeltilerde elde edilen nükleiller dentritik yapıda büyümekte ve elde edilen dentritler daha zayıf yapıda olmakta fakat nispeten daha yüksek sıcaklıklarda doymuş çözeltilerde elde edilen nükleiller daha güçlü yapıda görünmektedirler.

4.1. Eti Maden Firmasının Ürettiği Borik Asit (LS) Kristallerden Hazırlanan Çözeltelerde Elde Edilen Kristaller;



Şekil 4.4. 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler

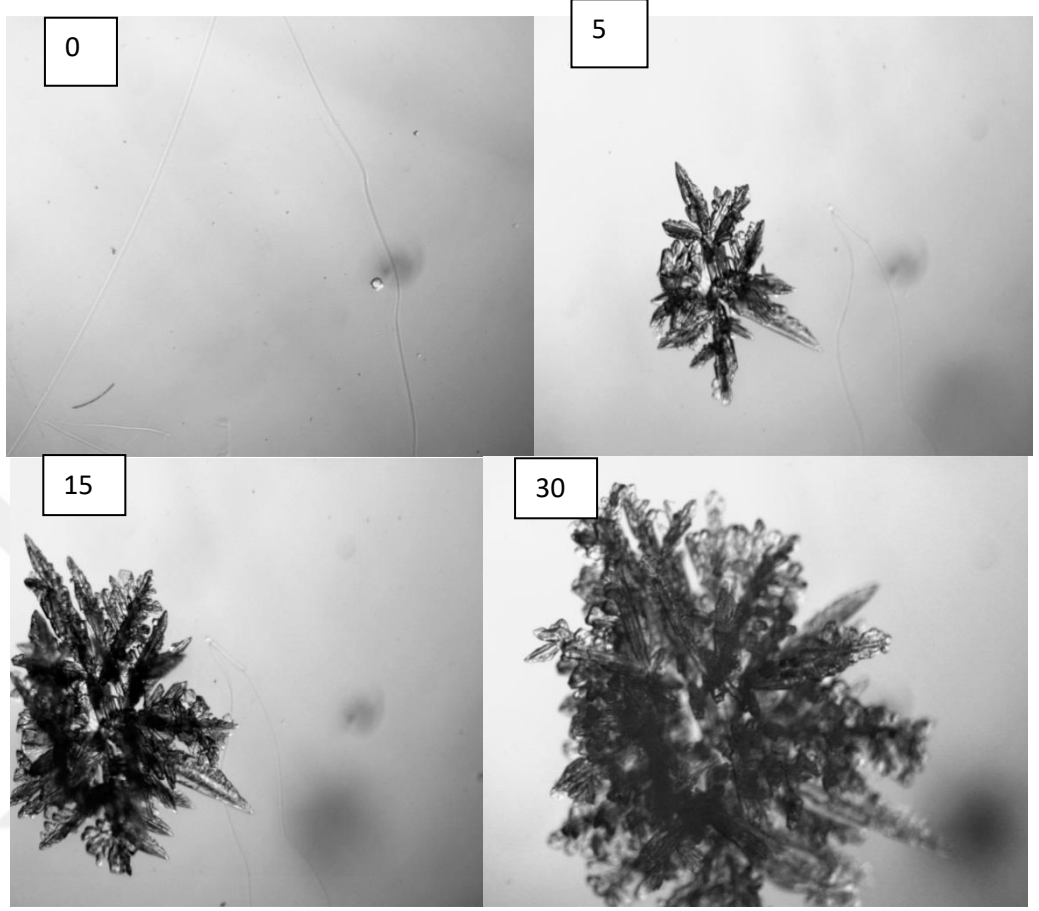


Şekil 4.5. 60 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler

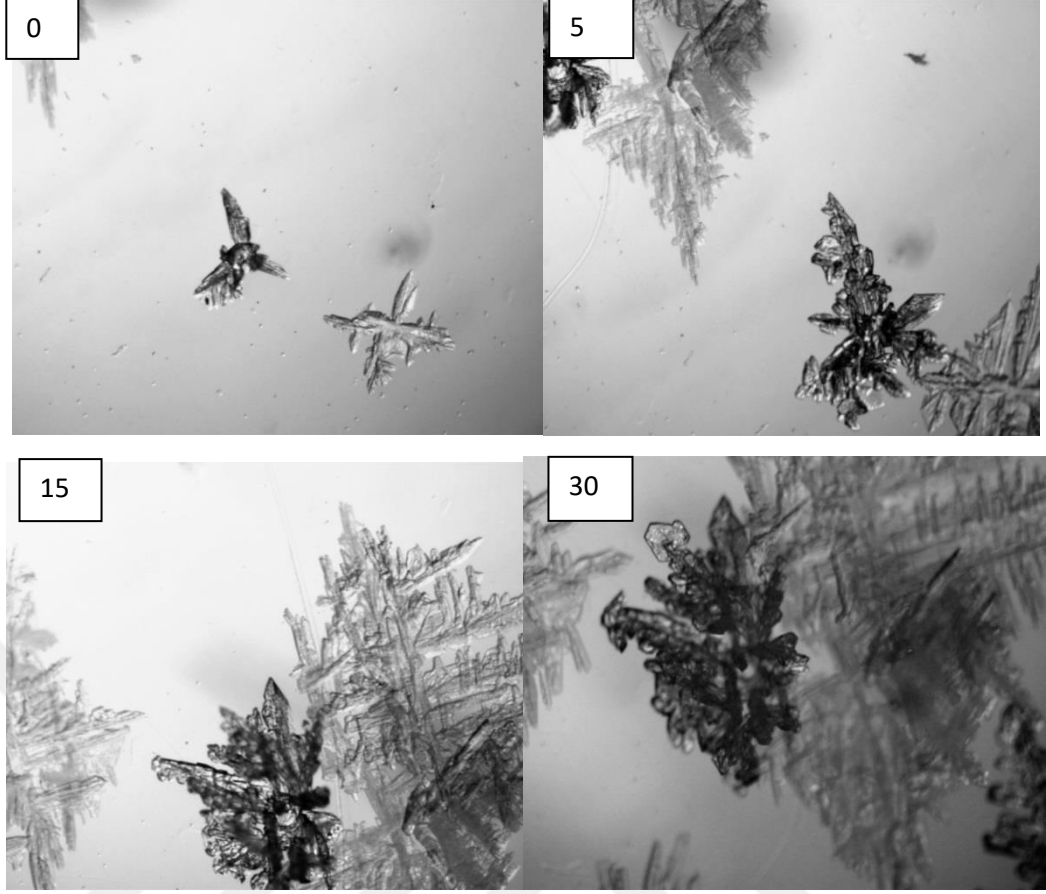
Sonuç olarak gerek yurt dışında üretilen ve analitik saflıkta olan borik asit ve gerekse de yerli bir ürün olan borik asit ortamında farklı sıcaklıklarda doymun borik asit çözeltilerin soğutulmasıyla verilen farklı aşırı doymunluk oranlarında elde edilen kristallerin davranışları birbirine oldukça benzerlik arz etmekte olduğu mikroskobik fotoğraflarda görülmektedir.

Şekil 4.6-4.9'de 30 °C'de doymun merck firmasının üretmiş olduğu borik asit çözeltilerinde 5000-2000 ppm sülfirik asit bulunması durumunda elde edilen kristallerin habit yapıları verilmiştir. Tüm şekillerde görüleceği gibi kristalizasyon ortamında sülfirik asit olması durumunda borik asitin dentritik yapının oluşmasını engellemediği görülmektedir. Diğer taraftan borik asit üretiminde çözelti ortamında sülfirik asit bulunmasının önemi bilindiği gibi borakstan veya kolemanitten borik asit üretiminde sülfirik asidin kullanılmasında kaynaklanmaktadır. Reaksiyonun tam olarak

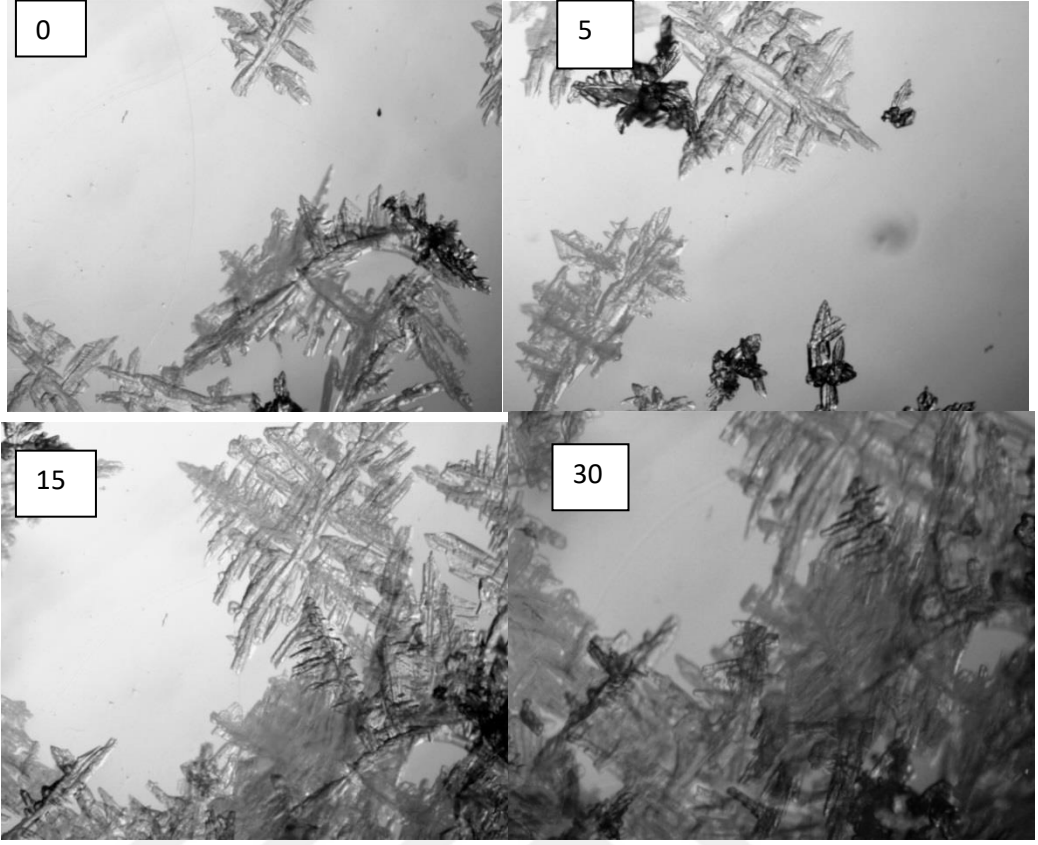
yürüyebilmesi için ister istemez sülfirik asidin azda olsa fazlası kullanılmakta ve bu çözelti kristalizöre beslenmektedir.



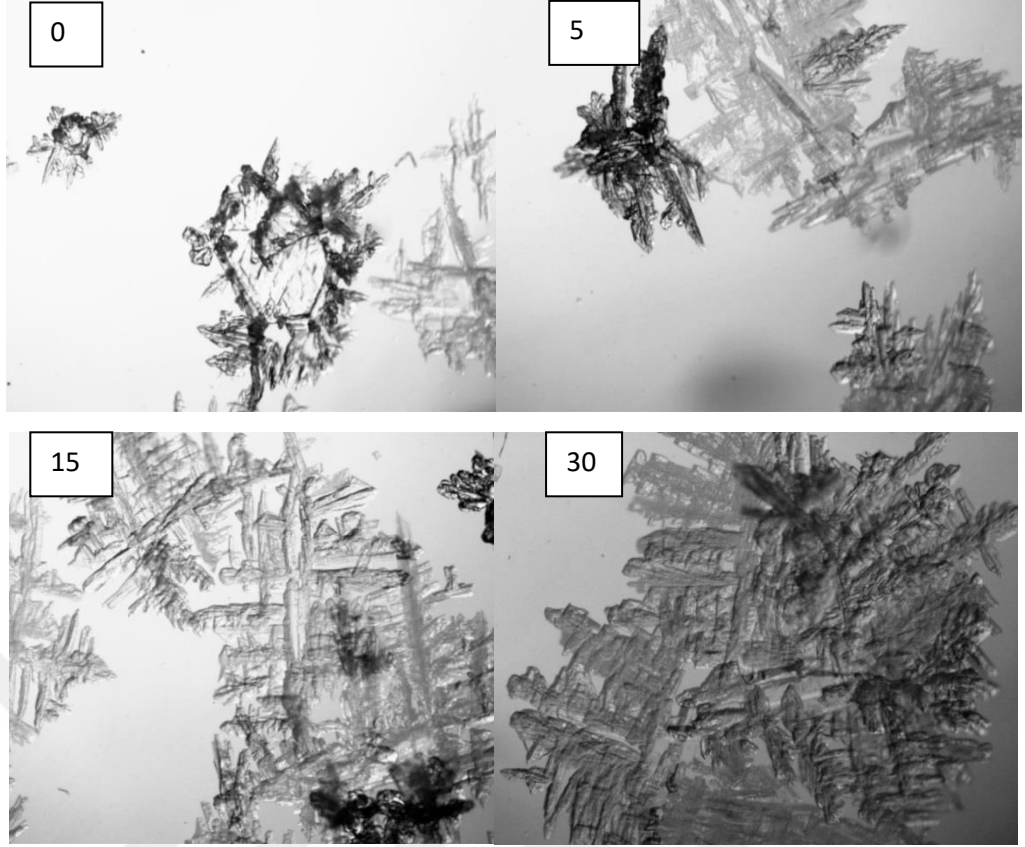
Şekil 4.6. 5000 ppm H₂SO₄ varlığında 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 25 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler



Şekil 4.7. 10000 ppm H_2SO_4 varlığında $30\text{ }^{\circ}C$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $25\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler



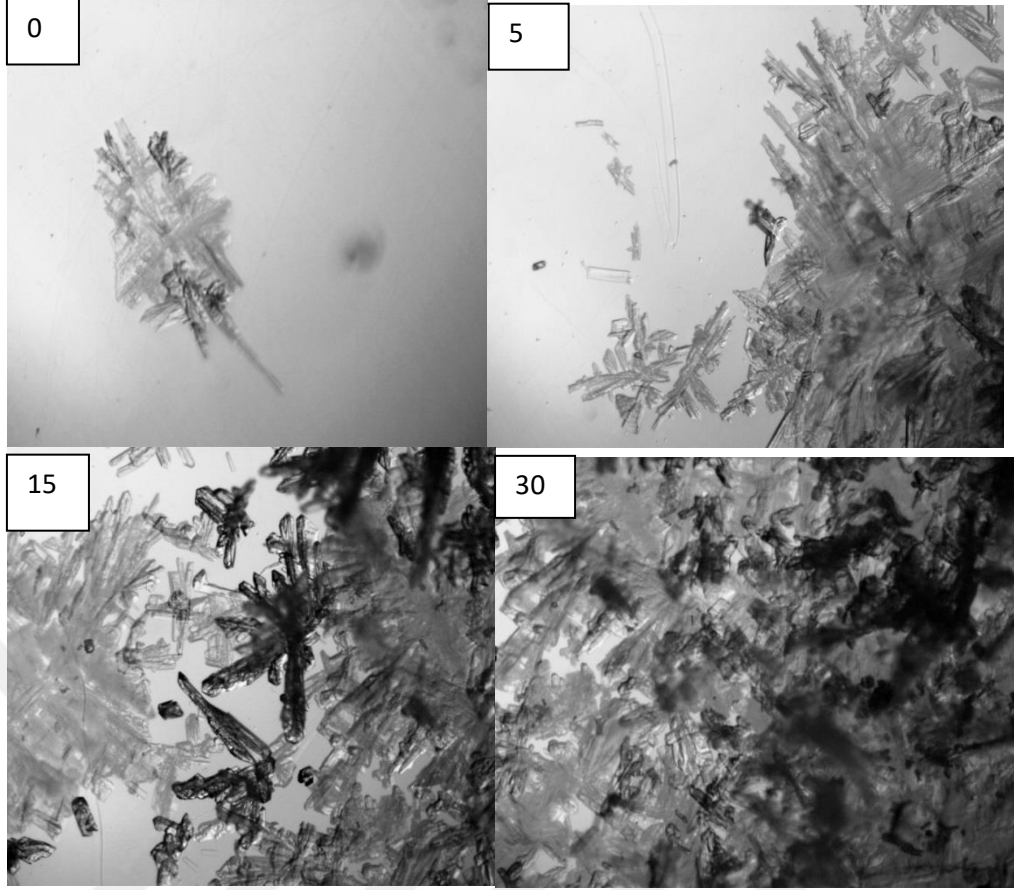
Şekil 4.8. 15000 ppm H_2SO_4 varlığında $30\text{ }^{\circ}C$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $25\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler



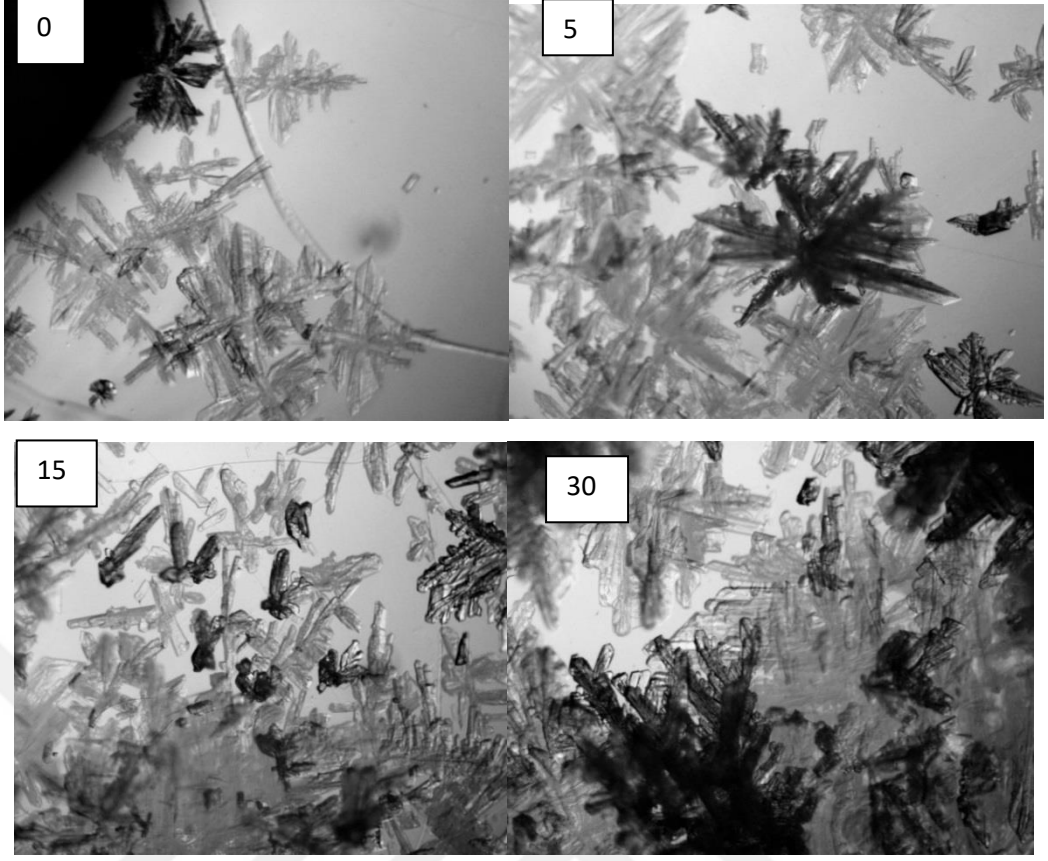
Şekil 4.9. 20000 ppm H₂SO₄ varlığında 30 °C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 25 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler

Şekil 4.6-4.9'da görüleceği gibi çözelti ortamında sülfirik asit bulunmasında oluşan kristal yapıları birbirine benzerlik arz etmekle birlikte 10000 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda oluşan kristaller daha zayıf yapıda oluşmaktadır.

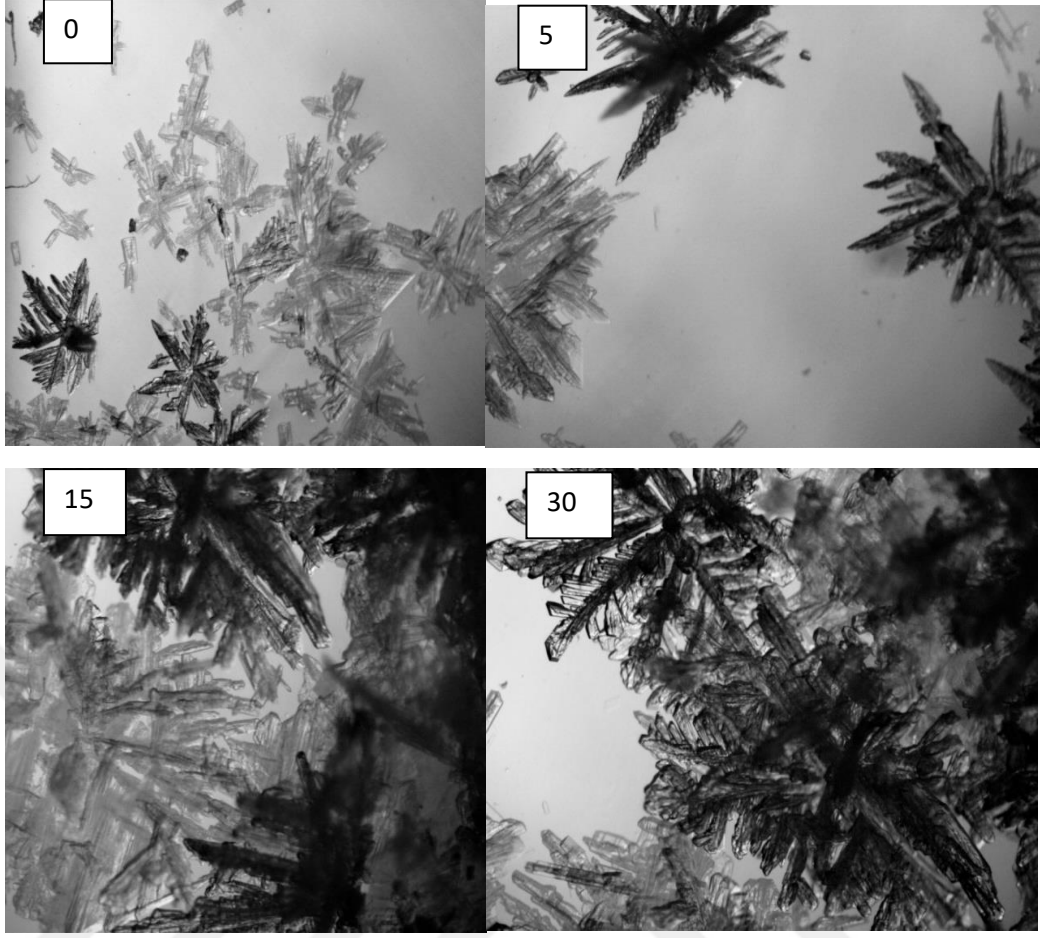
Şekil 4.10-4.13 arasında ise 60 °C'de doymuş çözelti merck firmasının borik asit kristalleri kullanılarak üretilmiş ve daha sonra çözelti 45 °C'ye soğutulmuş olarak oluşan kristallerin mikroskopik fotoğrafları farklı zaman aralıklarında çekilmiştir. Şekil 3.16'da ise aynı deneylerle paralel yapılan saf çözeltilerde elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları verilmiştir.



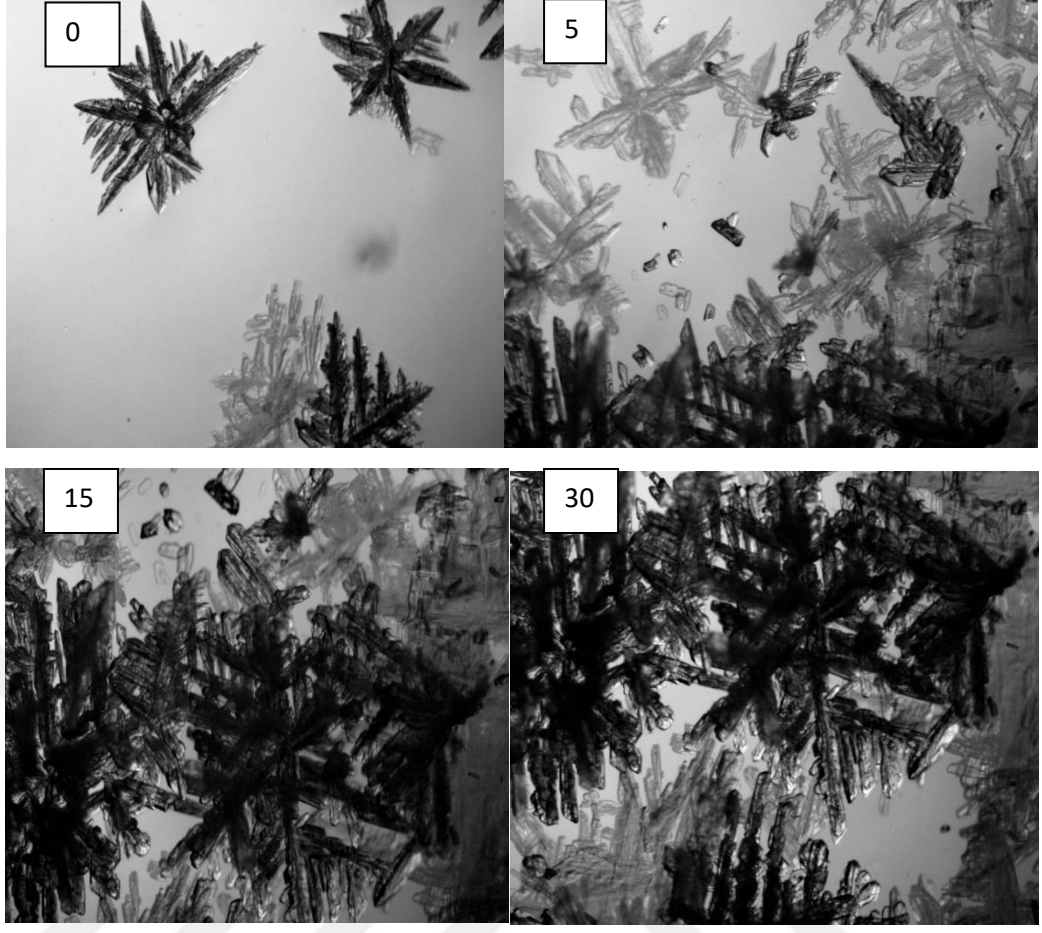
Şekil 4.10. 5000 ppm H₂SO₄ varlığında 60 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler



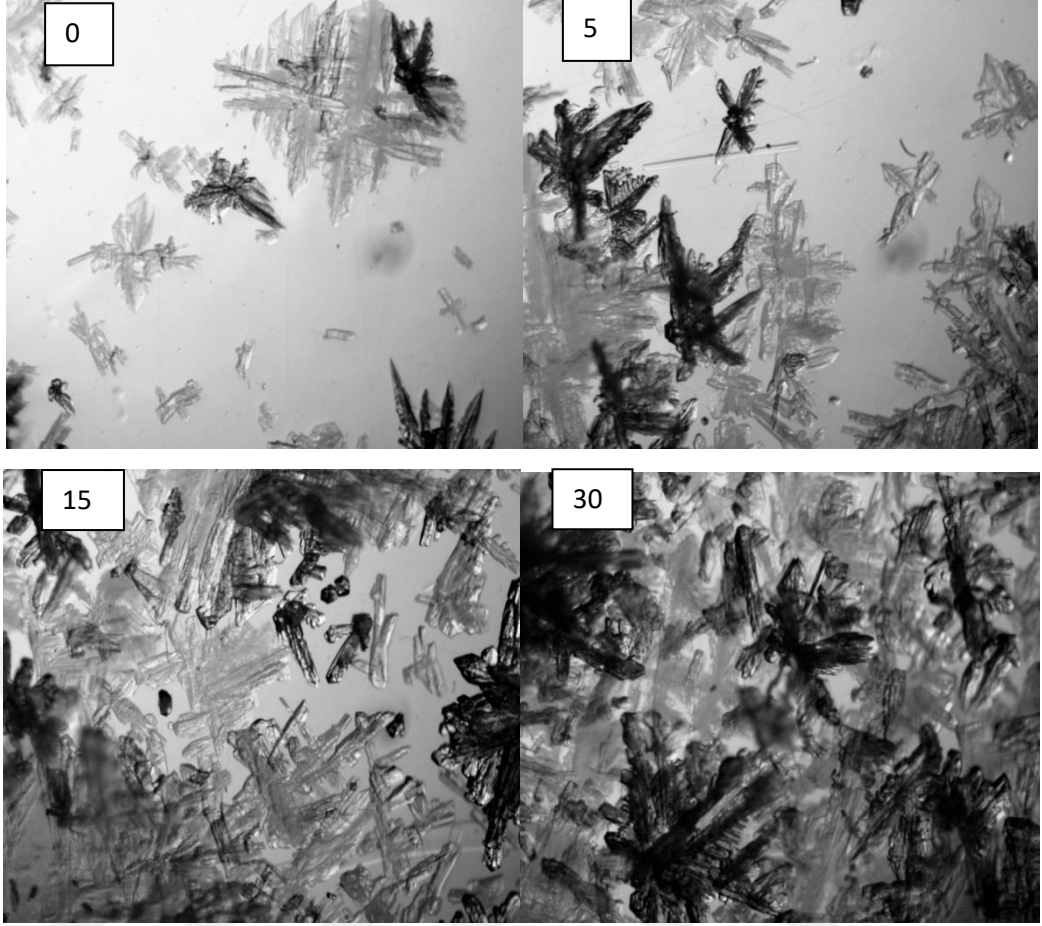
Şekil 4.11. 10000 ppm H₂SO₄ varlığında 60 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler



Şekil 4.12. 15000 ppm H_2SO_4 varlığında $60\text{ }^{\circ}C$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $45\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler



Şekil 4.13. 20000 ppm H₂SO₄ varlığında 60 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüler



Şekil 4.14. 60 °C'de saf doymun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

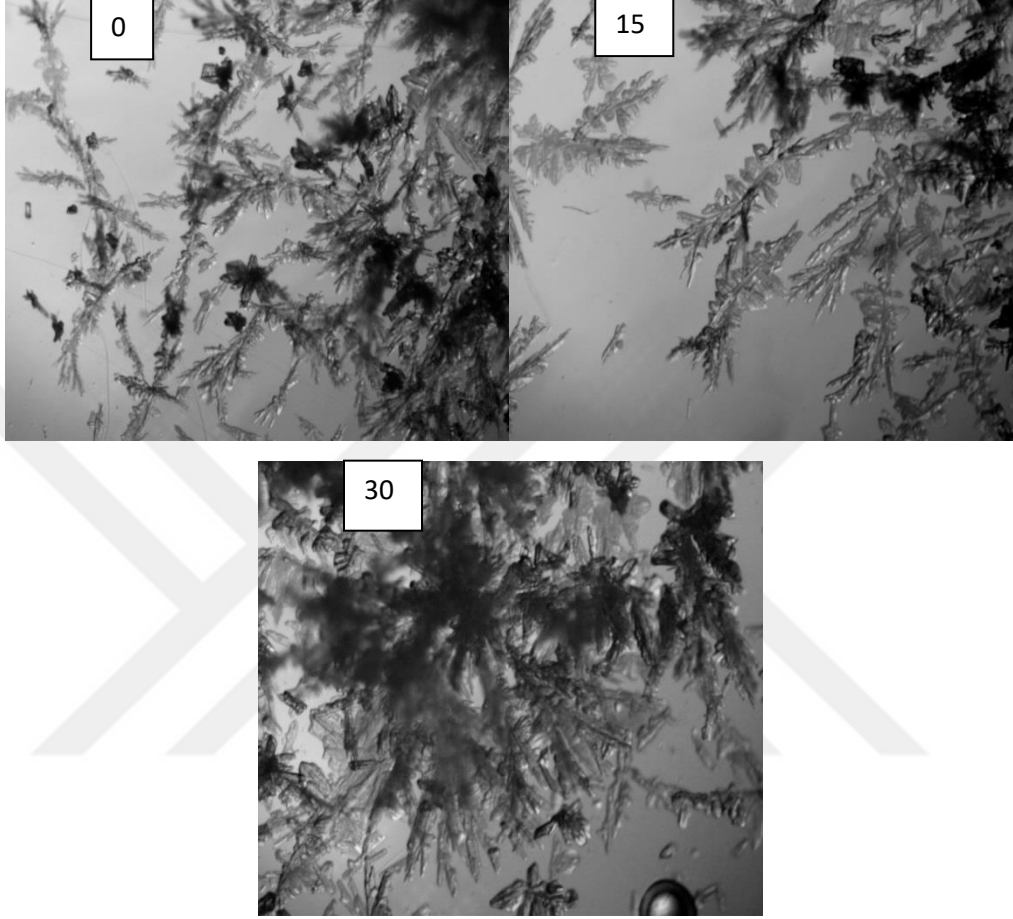
60 °C'de doymun borik asit çözeltisinde sülfirik asit varlığında elde edilen kristaller tıpkı diğerlerinde olduğu gibi dentritik yapıda olup 30 °C doymun borik asit çözeltisine göre daha sağlam yapıda görünmektedir.

4.1.1. Magnezyum Sülfat Safsızlığının Borik Asit Kristallerinin Oluşumuna Etkisi

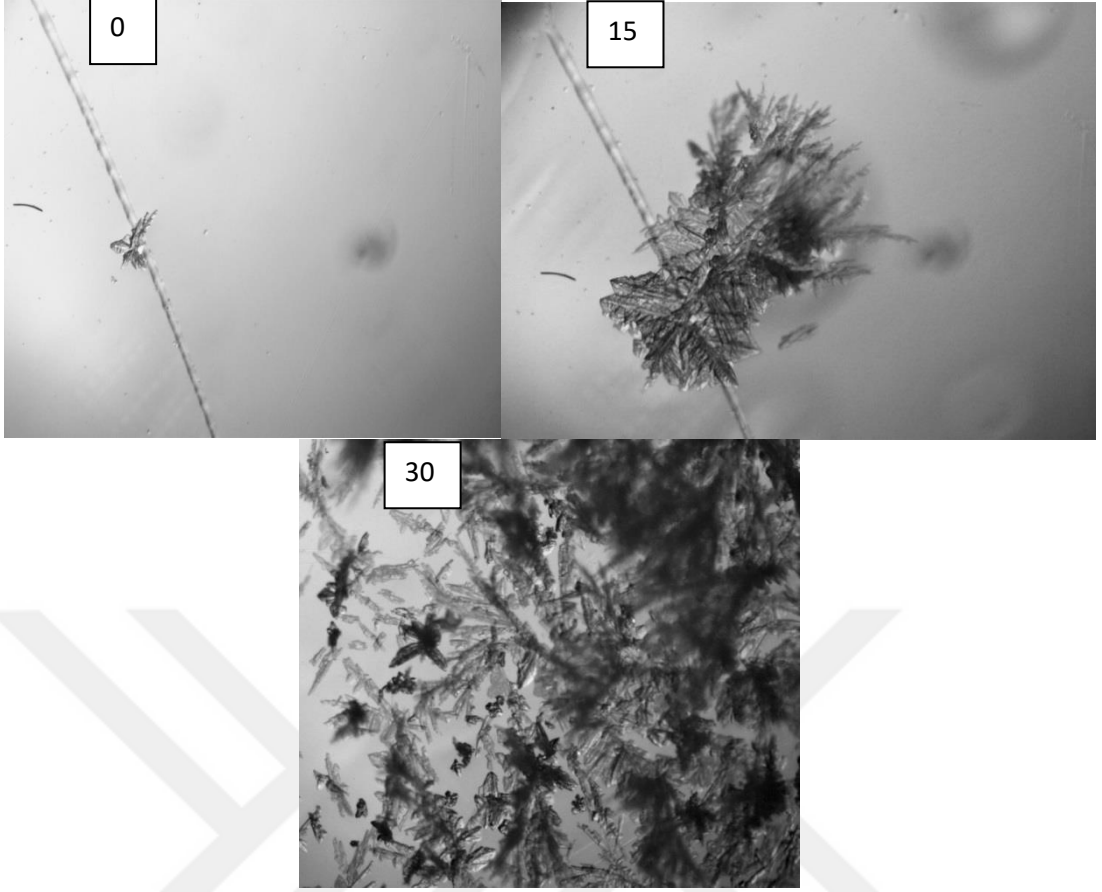
Borik asit üretiminde magnezyum veya sülfat safsızlığı bilindiği gibi çözelti hazırlamada kullanılan sularda geleceği gibi kullanılan kolemanitin saflaştırma aşamasında da kristallizasyon ortamında girerek kristal habit yapısını ve partikül boyut dağılımını etkileyebilmektedir. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda doymun çözeltilere farklı konsatrayonlarda MgSO₄ katılarak berak çözeltiliye verilen aşırı doymunluk ortamında oluşan kristallerin habit yapıları mikroskobik altında incelendi.

Şekil 4.15-4.18'de ise 30 °C doymun borik asit çözelti ortamında bulunan 500-3000 ppm MgSO₄ varlığının oluşan kristallerin habit yapıları verilmektedir. Şekil 4.19'de ise saf ortamda elde edilen borik asit kristallerinin habit yapıları verilmiştir.

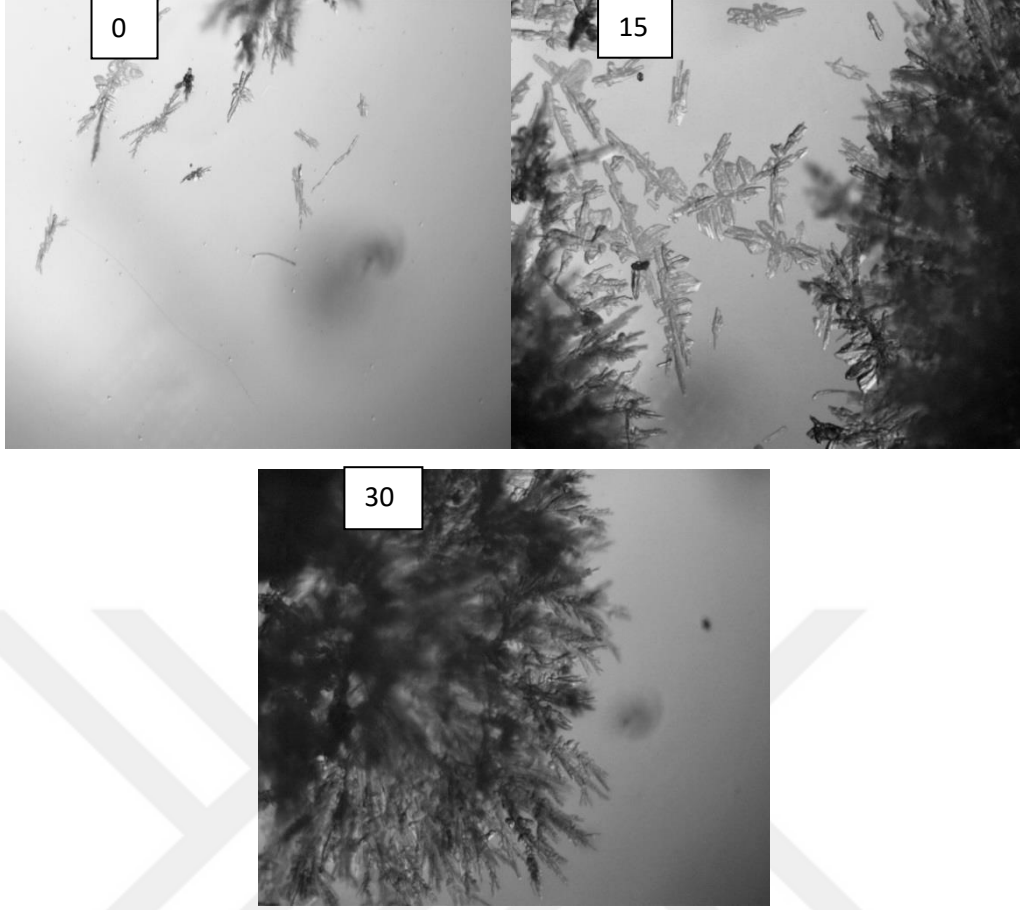
Bütün şekillerde görüleceği gibi oluşan kristallerin habit yapıları zayıf yapılı dentritik yapılar olup, saf ortama göre $MgSO_4$ varlığının oluşan kristallerin yapıları üzerine net bir etkisinin olduğunu söylemek oldukça zordur.



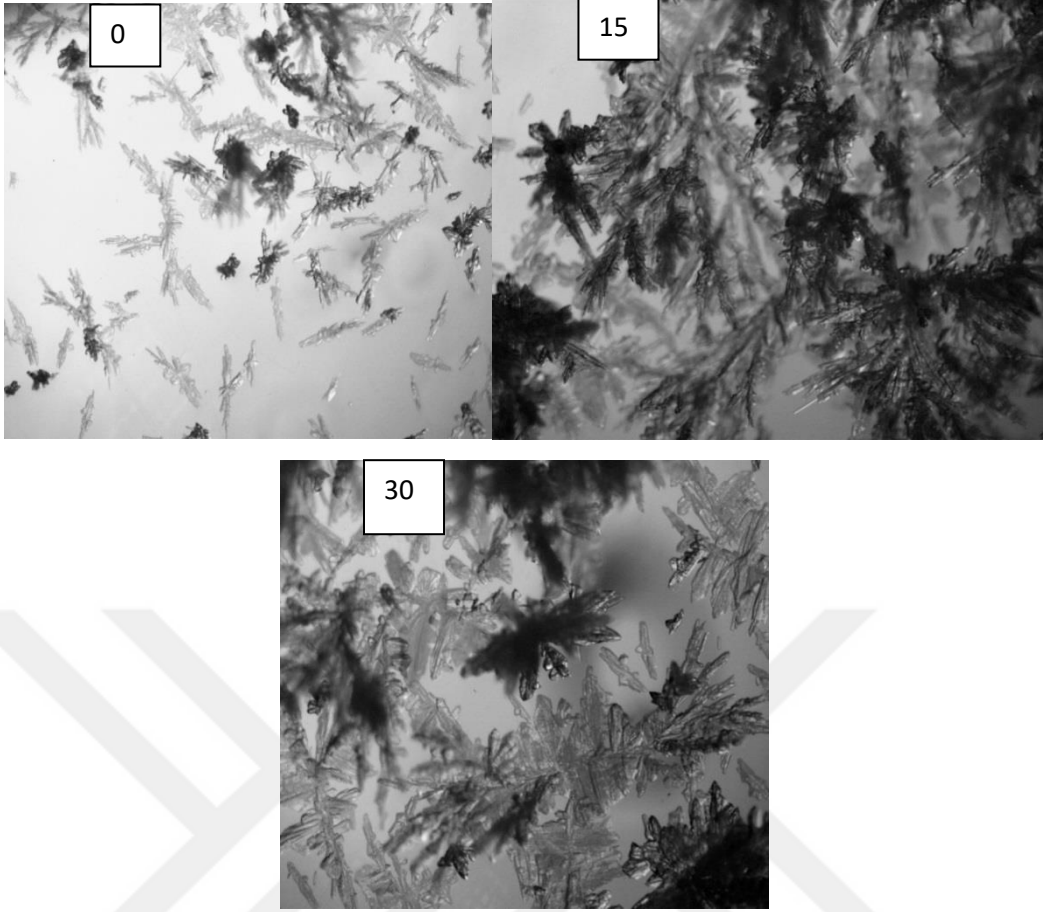
Şekil 4.15. 500 ppm $MgSO_4$ varlığında 30 °C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler



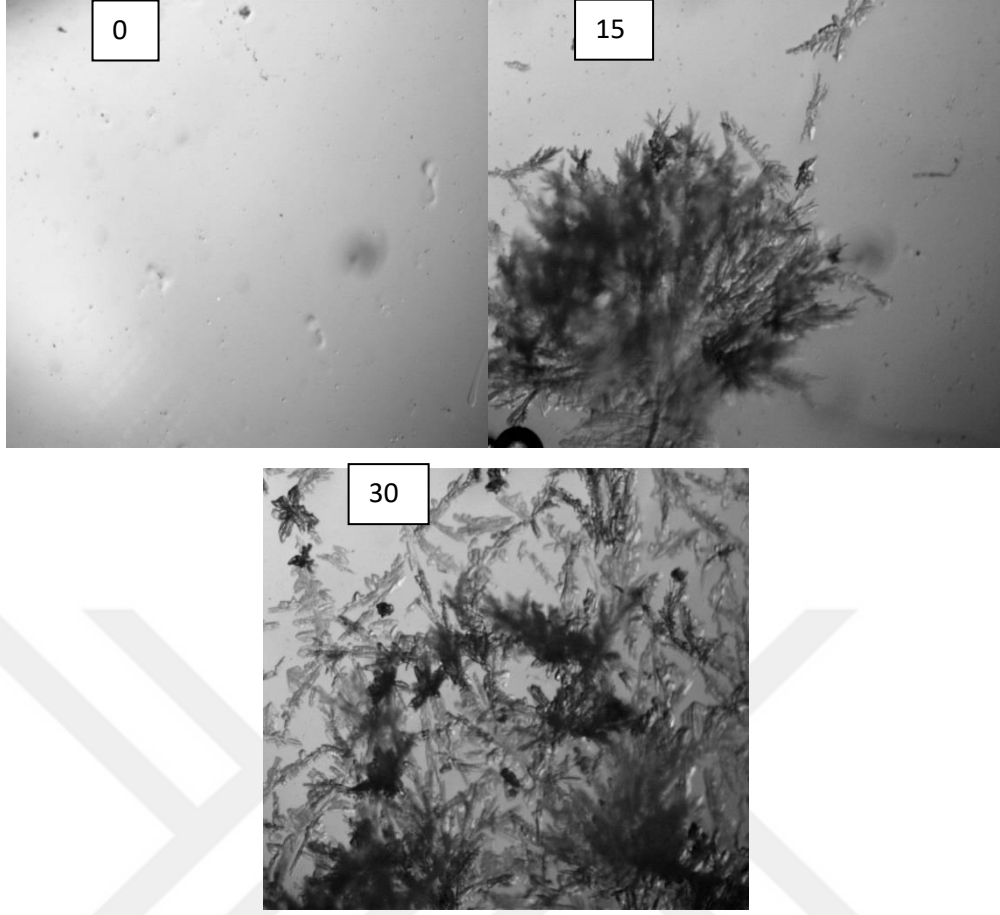
Şekil 4.16. 1000 ppm $MgSO_4$ varlığında $30^\circ C$ 'de doymuş borik asit çözeltilerinin $20^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler



Şekil 4.17. 2000 ppm $MgSO_4$ varlığında $30\text{ }^{\circ}C$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $20\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler

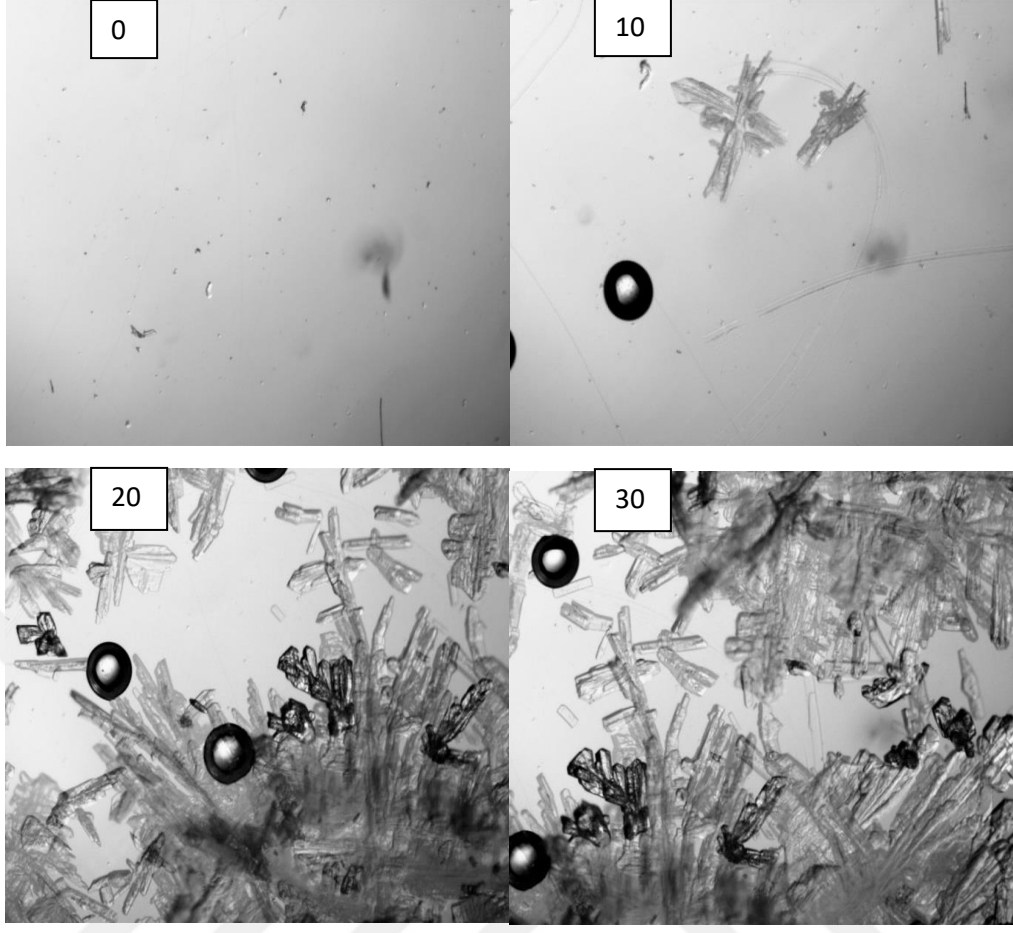


Şekil 4.18. 3000 ppm $MgSO_4$ varlığında 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

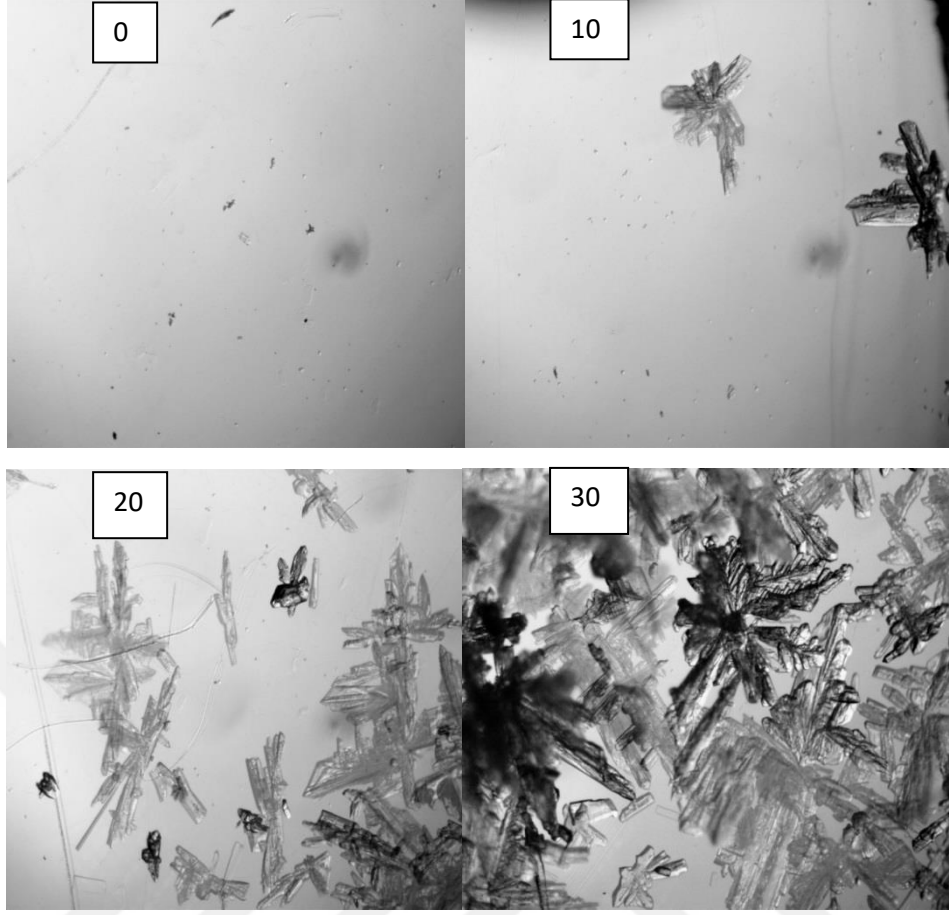


Şekil 4.19. 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

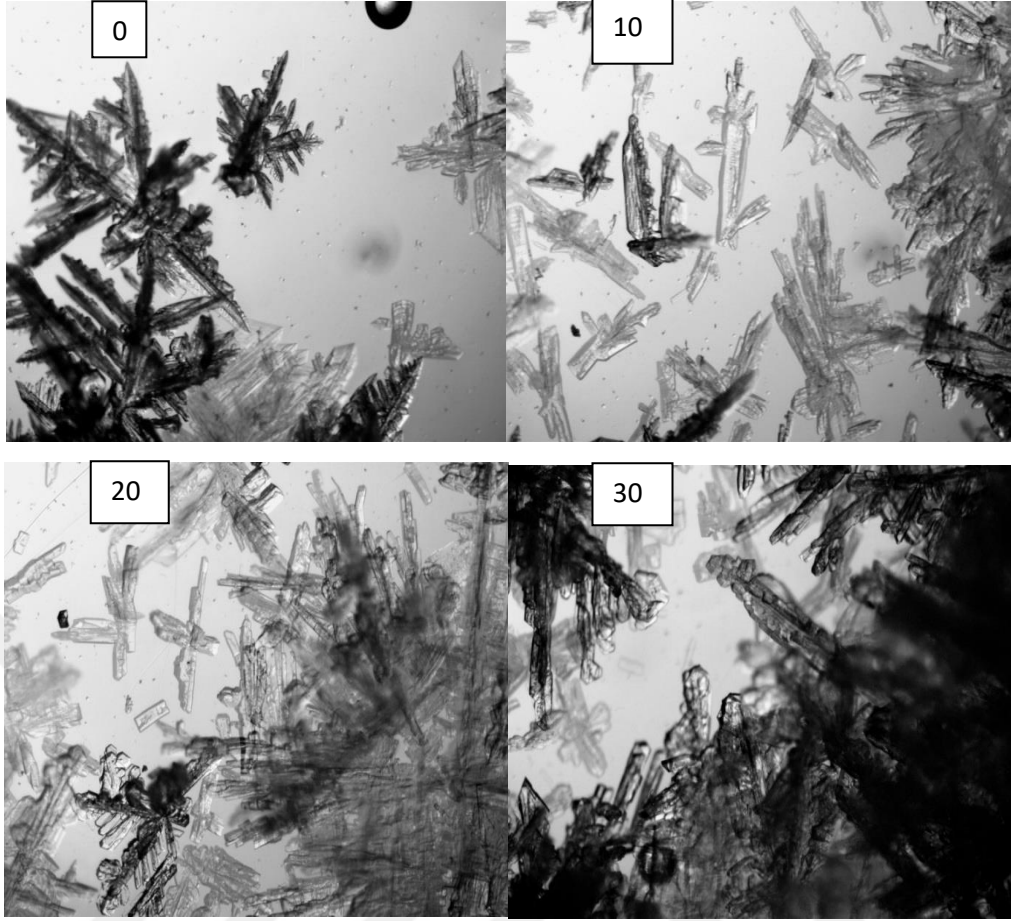
Çözelti ortamında düşük sıcaklıklarda $MgSO_4$ bulunması sırasında elde edilen borik asit kristalleri zayıf dentritik yapıda oluşmaktadır. Aynı şekilde daha yüksek sıcaklıklarda doymun çözeltilere verilen aşırı doymunlukta elde edilen kristallerin habit yapılarının incelenmesinde endüstriyel uygulamada da önem arz etmektedir. Zira endüstriyel üretim yüksek sıcaklıklardaki doymun çözeltilerin soğutulması ile elde edilmektedir. Bu nedenle 60 °C de doymun borik asit çözeltileri hazırlanarak çözelti ortamına 500-3000 ppm $MgSO_4$ safsızlığı varlığında elde edilen nükleilerin zaman bağı olarak büyümeleri incelenmiş ve elde edilen sonuçların mikroskobik fotoğrafları Şekil 4.20-4.23 te verilmiştir.



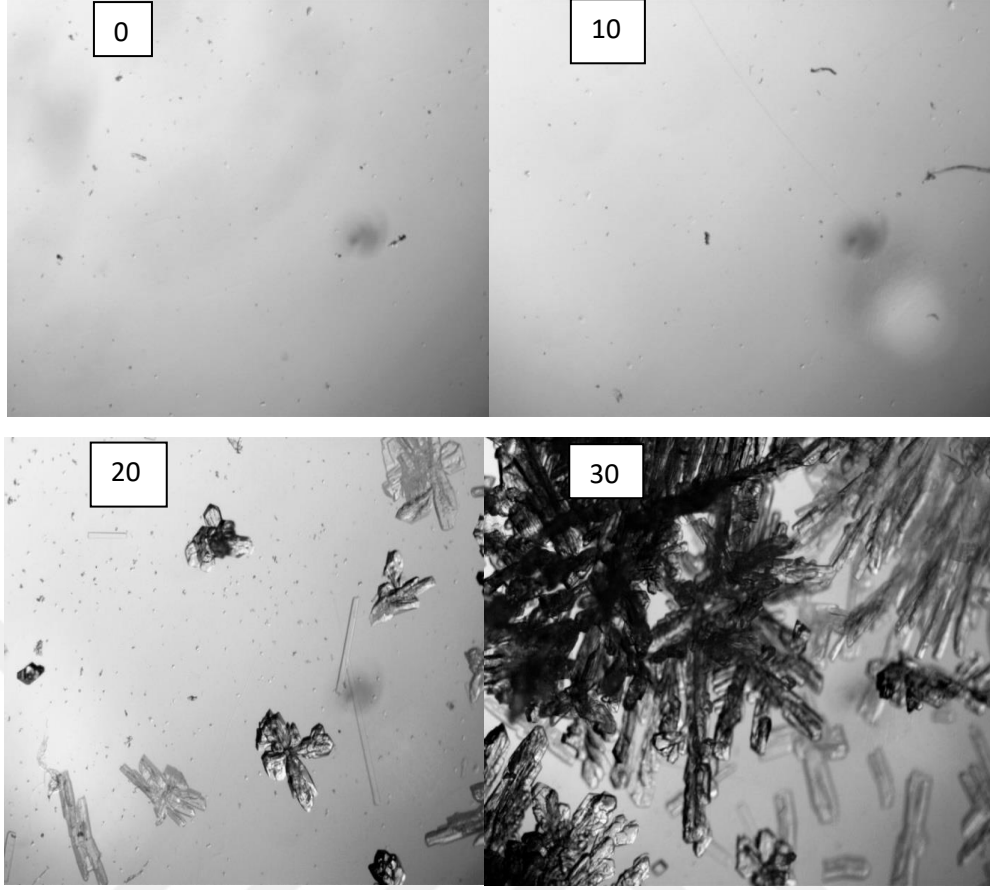
Şekil 4.20. 500 ppm $MgSO_4$ varlığında 60 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10,20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



Şekil 4.21. 1000 ppm MgSO₄ varlığında 60 °C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.22. 2000 ppm $MgSO_4$ varlığında $60\text{ }^{\circ}C$ 'de doymuş borik asit çözeltilerinin $50\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



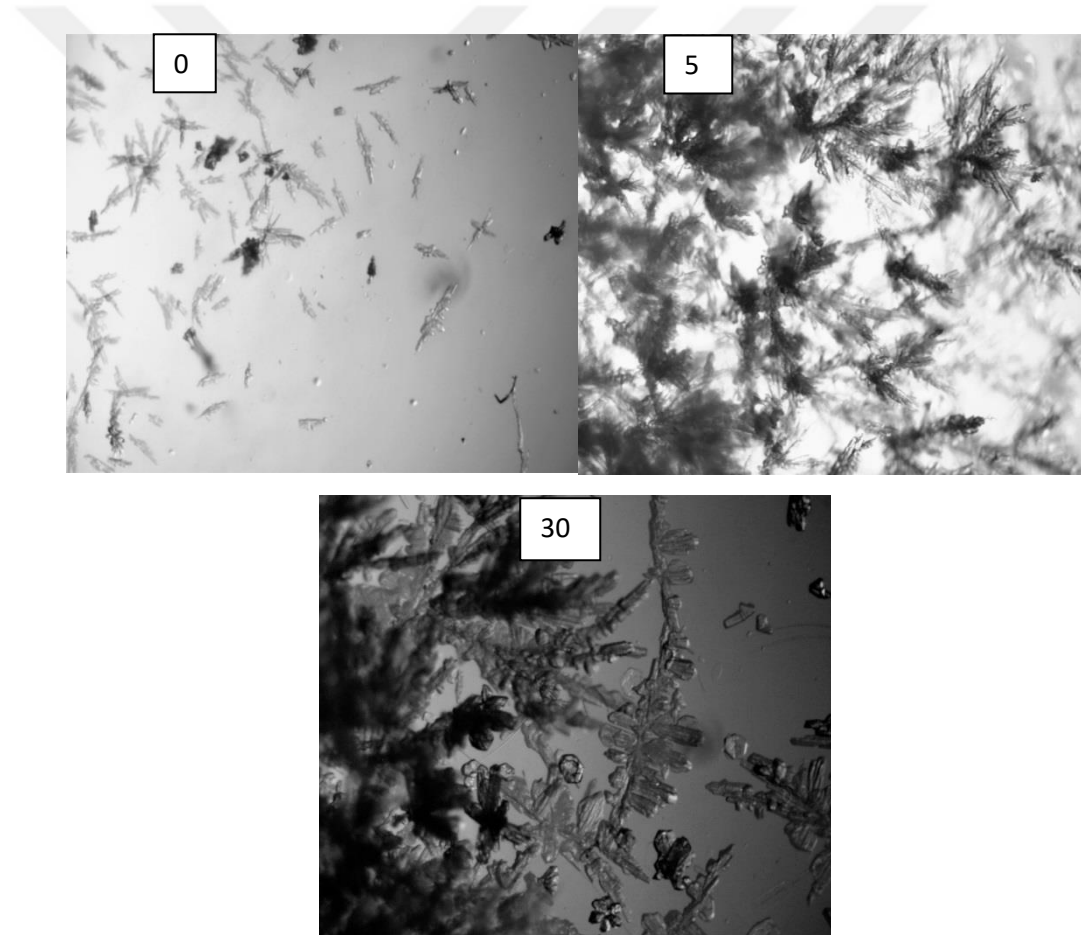
Şekil 4.23.3000 ppm Mg_2SO_4 varlığında $60\text{ }^{\circ}C$ 'de doygun borik asit çözeltilerinin $50\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10,20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

Şekil 4.20-4.23'te görüleceği gibi çözelti ortamında $MgSO_4$ bulunması durumunda yüksek sıcaklıklarda oluşan kristaller saf ortama göre daha sağlam ve dentritik yapıda olup bu tip yapılar endüstriyel üretim sırasında kırılıp yeni nükleilerin anacı oluşturmasını zorlaştırmaktadır. Sağlam dentritik yapıların oluşmasının diğer bir dezavantajı ise zamanla bu dentritik toplulukların kapanarak çözelti hapsetmekte ve inklüzyona neden olmaktadır. Bu durum paketleme ve taşınma sırasında kristallerin kekleşmesine sonuç olarak ürün kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kristallizasyon üretimi gerçekleştirilecekse çözelti ortamında $MgSO_4$ 'ün minimuma indirgenmesi ile inklüzyonu engelenebileceği bu çalışmada elde edilen sonuçların göstermesi bakımında önemlidir.

4.1.2.Kalsiyum Sülfat Safsızlığının Borik Asit Kristallerinin Oluşumuna Etkisi

Borik asit kristallizasyonunda çözelti ortamında bulunan diğer bir safsızlık ise CaSO_4 safsızlığı olup Şekil 4.24-4.27'da 30°C 'de 500-3000 ppm CaSO_4 varlığında doymuş borik asit çözeltilerine verilen aşırı doymunlukla elde edilen kristallerin ve Şekil 4.28-4.31'te ise 60°C 'de aynı konsatrasyonda CaSO_4 varlığında elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Bütün şekillerde görüleceği gibi oluşan kristal yapı tıpkı saf ortamda olduğu gibi dentritik yapıdadır.

Şekil 4.31'te ise aynı deney ortamına saf çözeltide elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları verilmiştir.

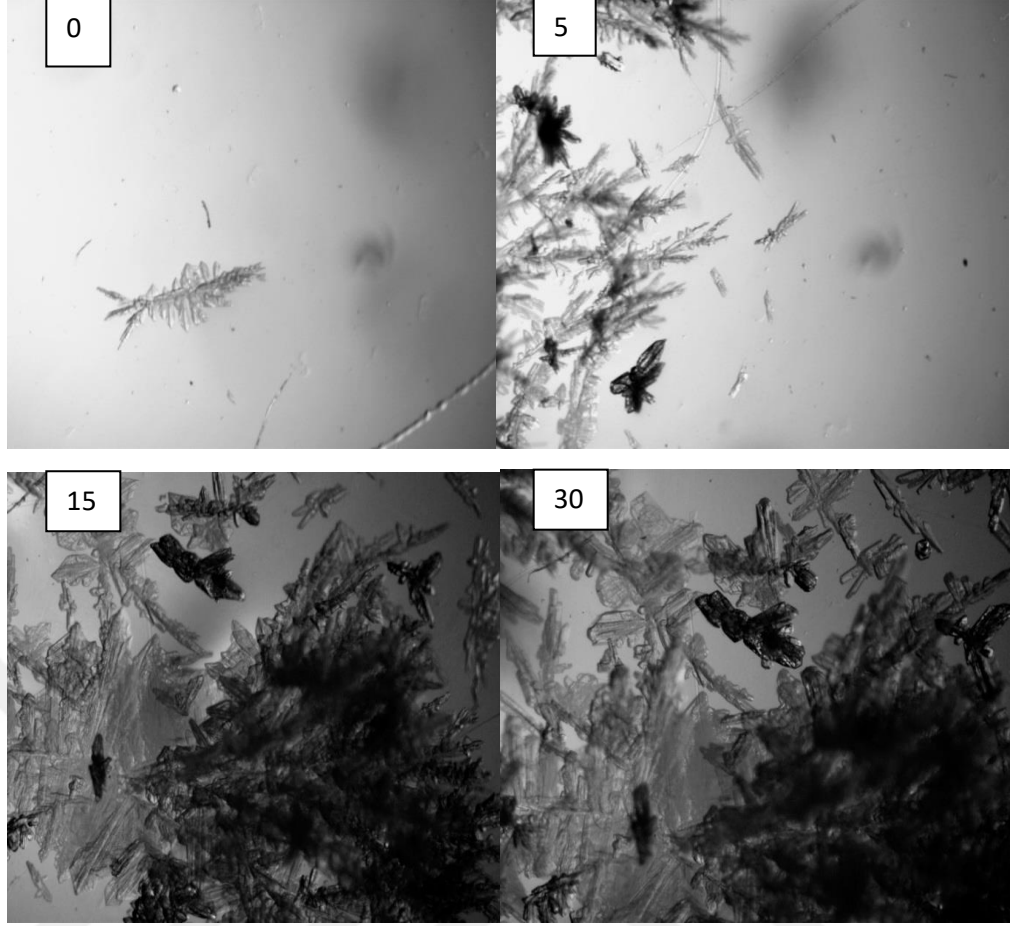


Şekil 4.24. 500ppm CaSO_4 varlığında 30°C 'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20°C 'ye soğutulmasıyla 0, 5,15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri

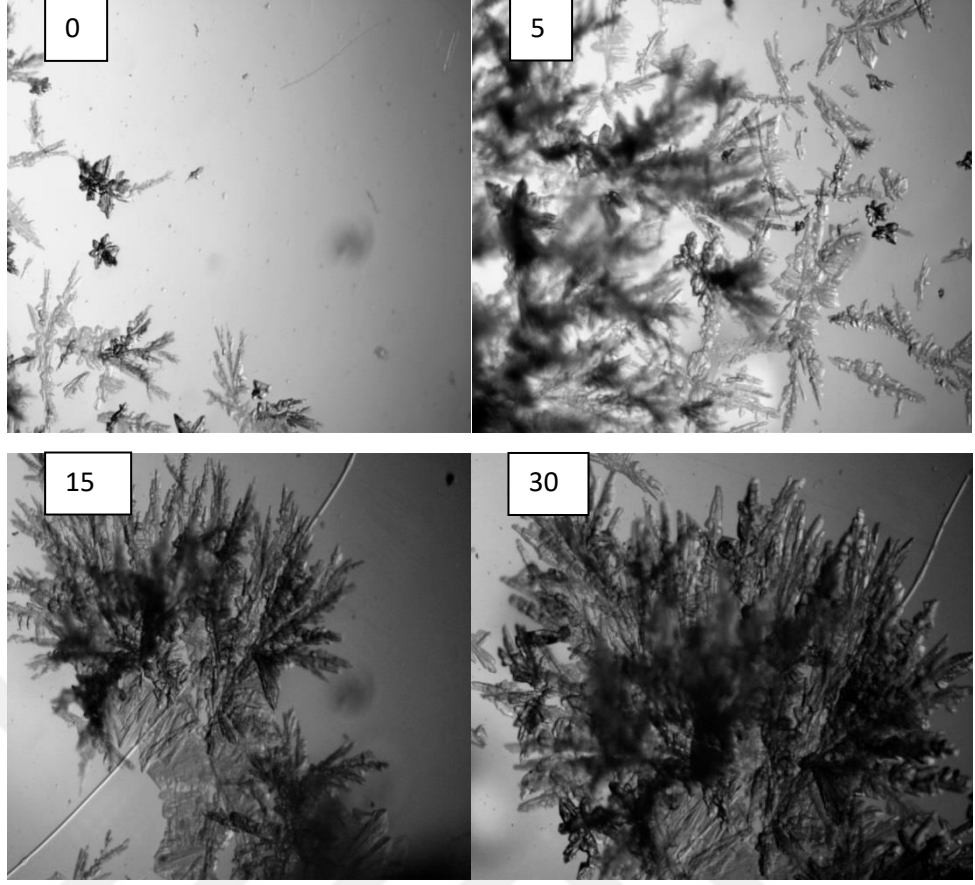
Ülkemizde borik asit üretimi kolemanit kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle kristallizasyon çözeltilerinde ister istemez kalsiyum safsızlığı bulunacaktır. Bu

safsızlığın çözeltide oluşan kristallerin habit yapısına etkisinin incelenmesi bu nedenle önem arz etmektedir. Şekil 4.24-4.27 'da 30 C de doymuş borik asit çözeltilerinde bulunan 1000, 2000, 3000 ve 5000 ppm CaSO₄ varlığında 10 C'lik aşırı doymuşlukta elde edilen borik asit kristallerinin mikroskopik fotoğrafları verilmiştir. Aynı konsantrasyonlardaki CaSO₄ safsızlığı varlığında 60 C de doymuş borik asit çözeltilerine verilen 15 C'lik aşırı doymuşlukta elde edilen borik asit kristallerinin mikroskopik fotoğrafları Şekil 4.28-4.31'de verilmiştir. 30 C de doymuş çözeltilere farklı CaSO₄ safsızlığı varlığında verilen aşırı doymuşluklarda elde edilen kristallerin çözeltiden artan CaSO₄ konsantrasyonu ile nükleasyon konsantrasyonu artmaktadır. Bunun muhtemel nedeni çözeltide bulunan kalsiyum safsızlığının metastabil bölgeyi daraltması veya doymuşluk sıcaklığının düşmesi ile ilgili olabilir. Bu şartlarda oluşan kristaller zayıf dentritik yapıda olduğu görülmektedir. Tıpkı diğer safsızlıklarda olduğu gibi 60 C de doymuş çözeltilere verilen 15 C'lik aşırı doymuşluk ve farklı CaSO₄ safsızlık konsantrasyonlarında elde edilen nükleilerin 30 C de elde edilenlere göre kristal yoğunluğu daha fazla olup bunun nedeni hem verilen aşırı doymuşluğun düşük doymuş çözeltilere göre yüksek olması ve ayrıca sıcaklığın artması ile birlikte çözünürlüğün artması ile ilişkilidir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen kristallerin zayıf dentritik yapıda olduğu mikroskopik fotoğraflarda görülebilir.

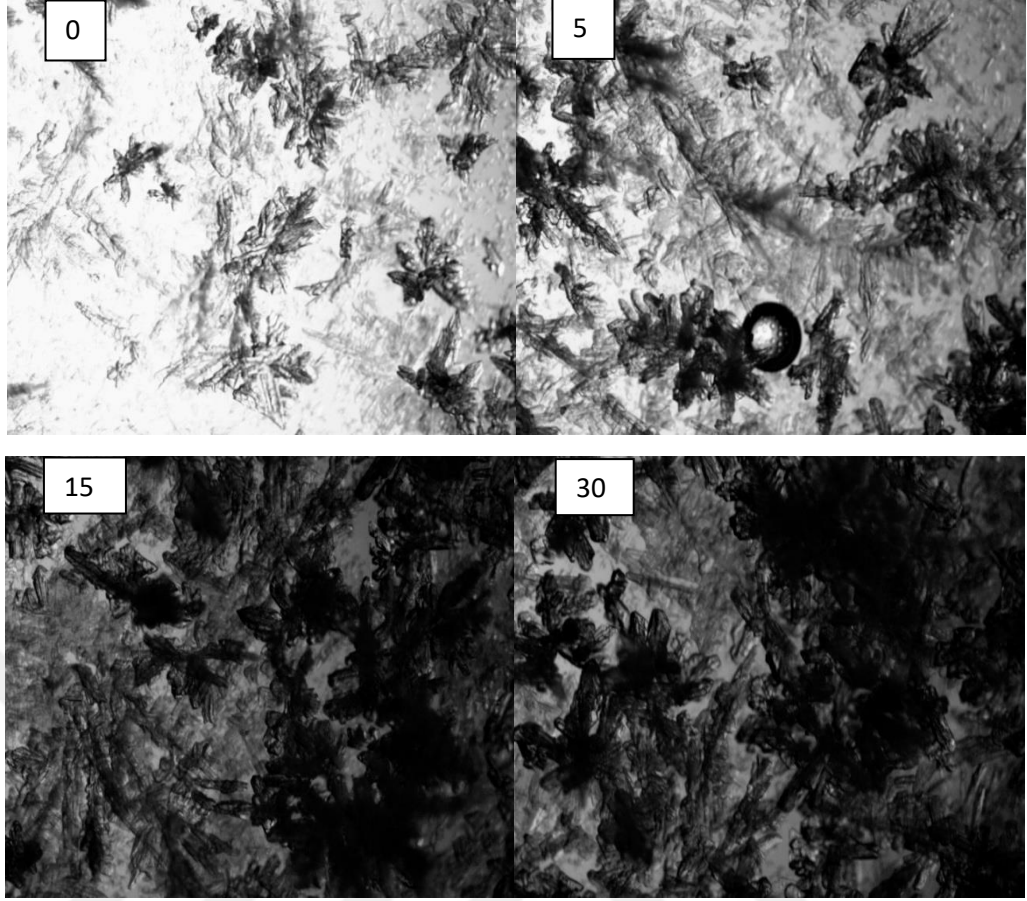
Sonuç olarak kristallizasyon ortamında farklı konsantrasyonlarda CaSO₄ bulunması Şekil 3.31 verilen saf ortamda elde edilen mikroskopik fotoğraflarla kıyaslandığında kristal yapılarının fazla değişmediği fakat CaSO₄ safsızlığı varlığında oluşan kristal yoğunluğunun arttığı elde edilen mikroskopik fotoğraflarda görülebilir.



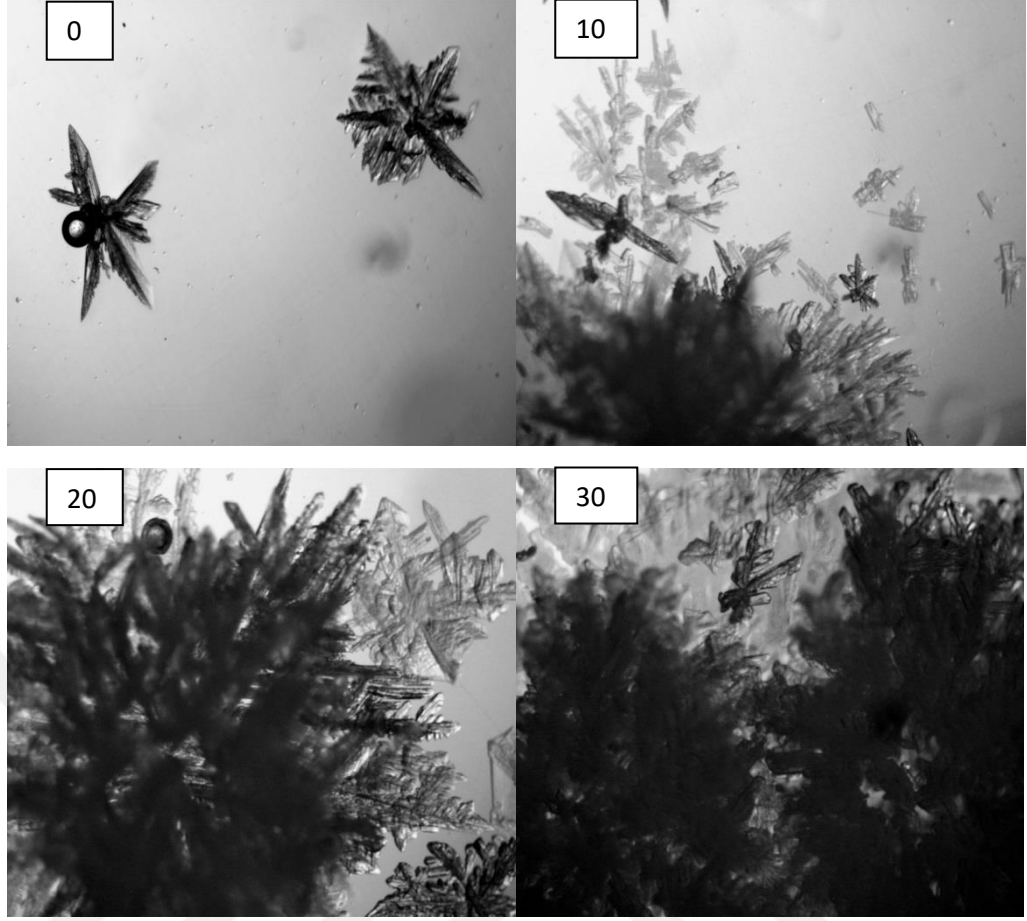
Şekil 4.25. 1000ppm CaSO₄ varlığında 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5,15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



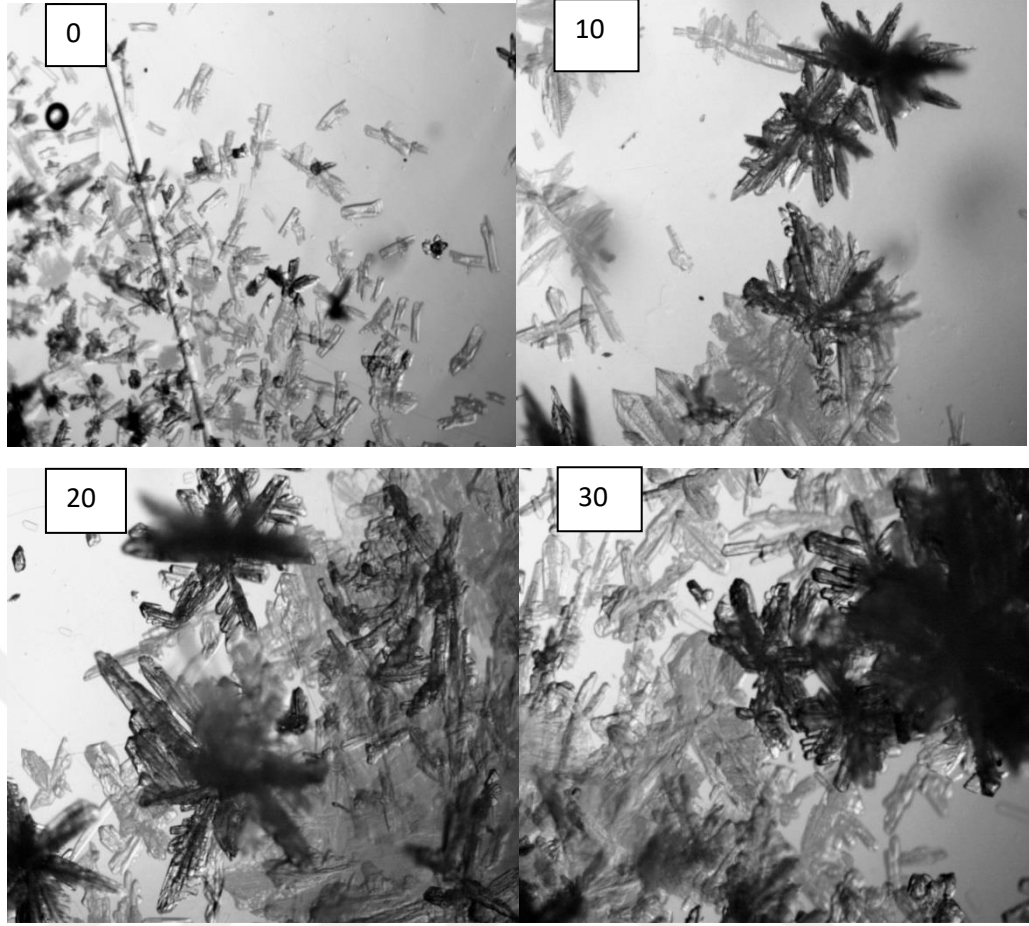
Şekil 4.26. 2000ppm CaSO₄ varlığında 30 °C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5,15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



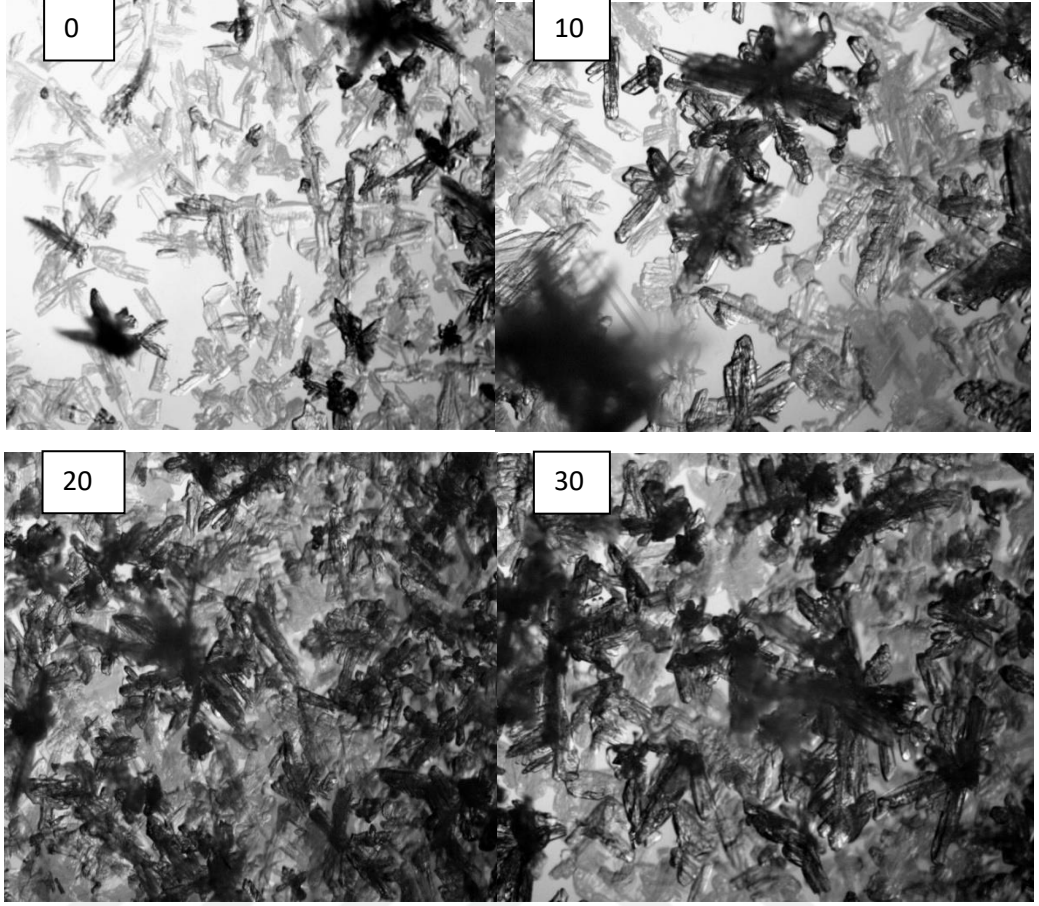
Şekil 4.27. 3000ppm CaSO₄ varlığında 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 5,15 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



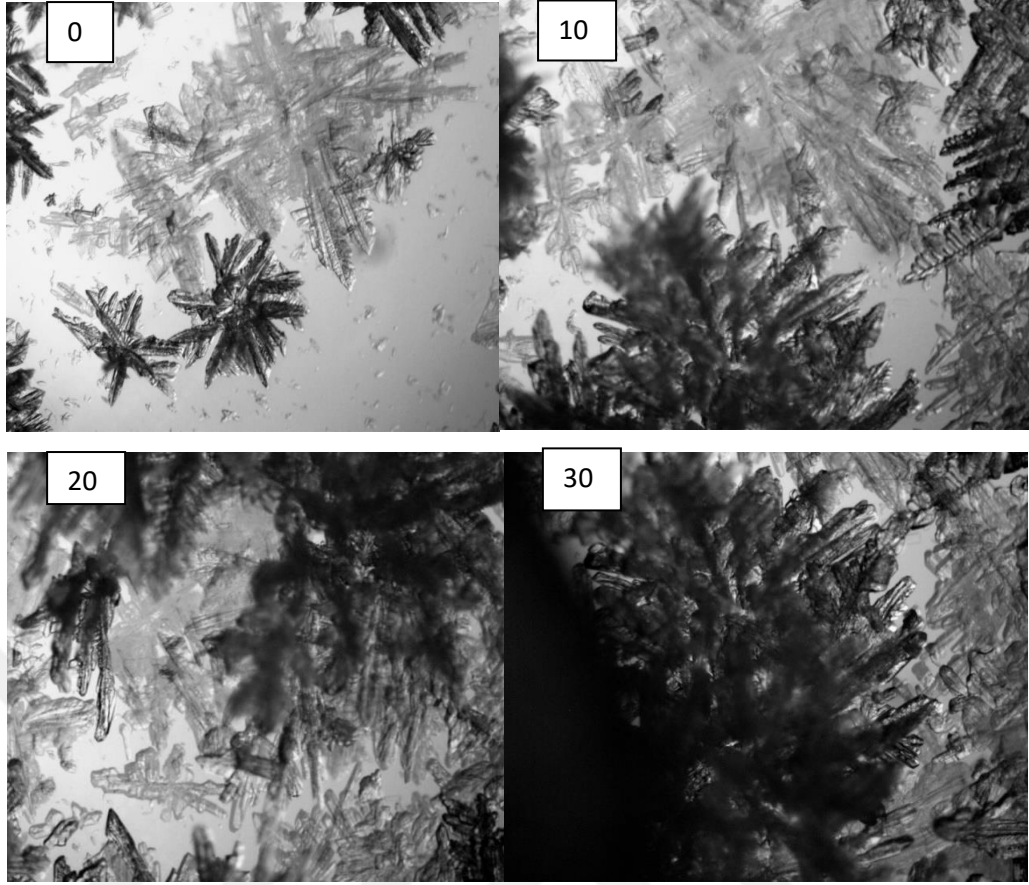
Şekil 4.28. 500ppm CaSO_4 varlığında $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $45\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



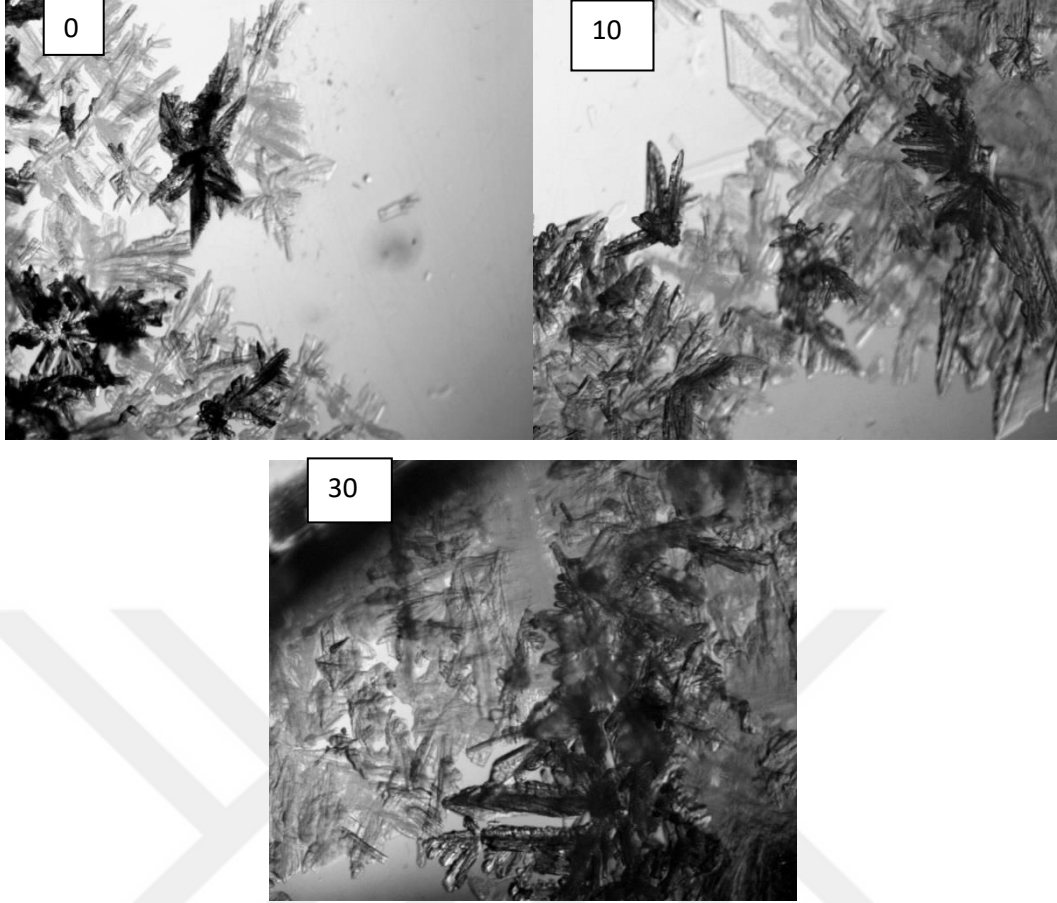
Şekil 4.29. 1000ppm CaSO₄ varlığında 60 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



Şekil 4.30. 2000ppm CaSO_4 varlığında 60°C 'de doymun borik asit çözeltilerinin 45°C 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.31. 3000ppm CaSO₄ varlığında 60 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler



Şekil 4.32. 60 °C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler

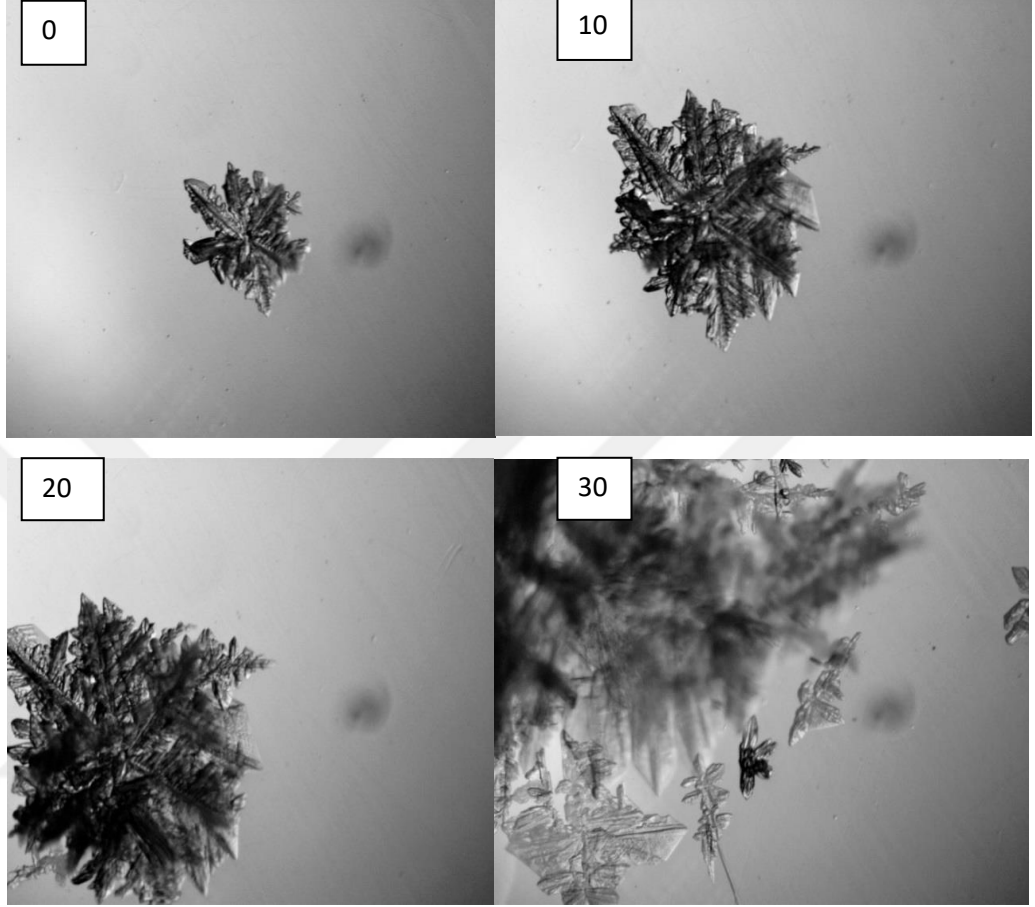
4.2. Eti Maden Borik Asit(LS) ile Yapılan Safsızlık Çalışmaları

Eti maden de borik asit üretimi daha önceden de ifade edildiği gibi kolemanit ve H_2SO_4 reaksiyonu ile üretilmektedir. Bu nedenle reaktanlardan birinin H_2SO_4 olması kristallizasyon ortamında fazla bulunma ihtimalini artırmaktadır. Sonuç olarak H_2SO_4 varlığında oluşturulan borik asit kristallerinin habit yapıları üzerine etkilerinin incelenmesi endüstriyel üretim için önem arz etmektedir. Çalışmanın bu bölümünde 30 °C de doymuş borik asit çözelti ortamına 5000, 10000, 15000 ve 20000 ppm H_2SO_4 varlığında 10 °C verilen aşırı doymululukta elde edilen kristallerin mikroskobik fotoğrafları Şekil 4.33- 4.36'de verilmiştir. Aynı şartlarda çözelti ortamında H_2SO_4 bulunmayan durumda elde edilen kristallerin mikroskobik fotoğrafları Şekil 3.38'de verilmiştir. Şekil 4.33-4.35'da görüleceği gibi çözelti ortamında 5000-15000 ppm H_2SO_4 bulunması oluşan kristallerin sayısını azaltmakla birlikte dentritik yapıda da saf ortama göre bir farklılık oluşmamaktadır. Çözelti ortamında 20000 ppm H_2SO_4 olması

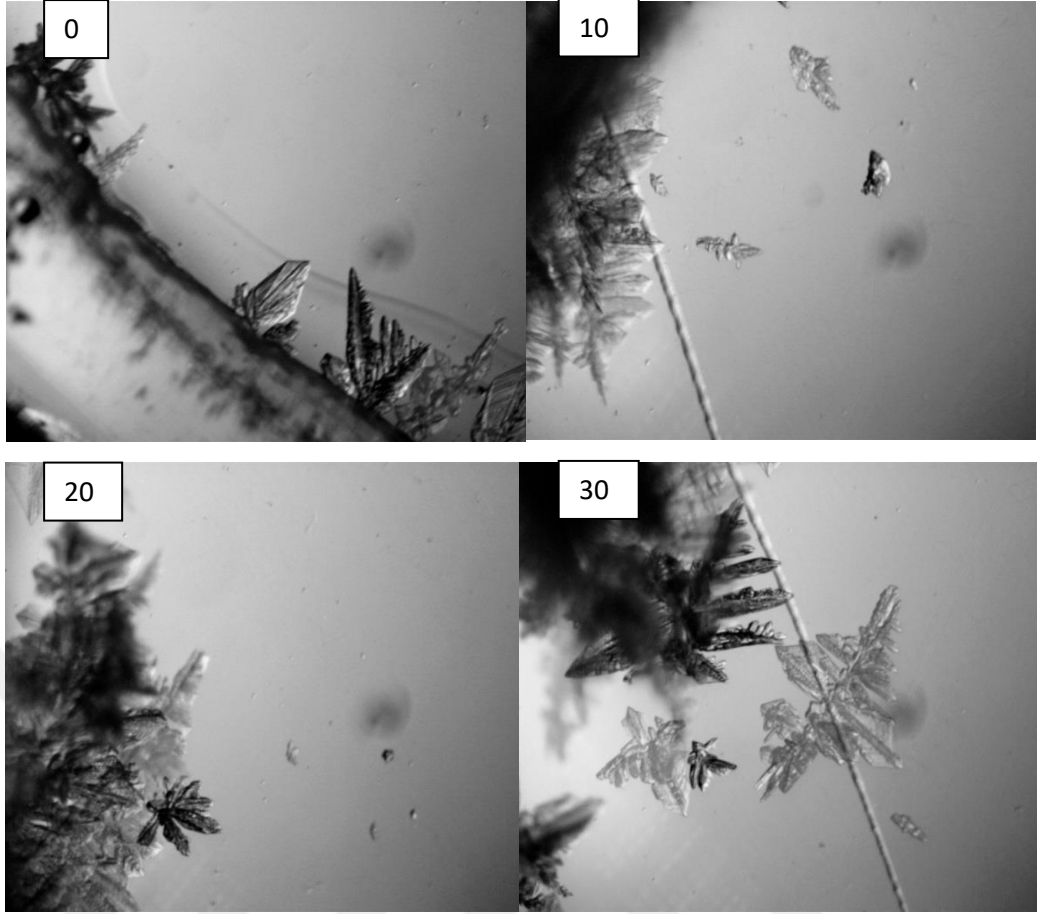
durumunda ise oluşan nükleiler tek bir bütün olmaktan çok deney hücresinin farklı farklı yerlerde oluşmaktadır. Fakat oluşan dentriler saf ortama göre daha zayıf yapıdadır. Bu konsatrasyonlarda H₂SO₄ varlığında oluşan nükleilerin bazıları ise dentritik olmayan yapıda büyüdüğü mikroskobik fotoğraflarda görülebilir. Çözelti ortamında 20000 ppm H₂SO₄ bulunması durumunda elde edilen davranışın endüstriyel üretim şartlarının belirlendiği MSMPR sisteminde denenmesi durumunda daha düzgün borik asit kristallerinin elde edilebileceği kanaatindeyim.

Şekil 4.33-4.37 de Eti Maden firmasınca üretilen borik asit kristallerinde hazırlanan 30 °C'de doymuş çözeltilerinin 5000-20000 ppm H₂SO₄ varlığında soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskobik fotoğrafları çekilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi oluşan kristallerin dentritik yapıları saf ortama göre daha keskin ve 20000 ppm varlığında ise dentritik yapı ile birlikte düzgün taneciklerinde oluştuğu görülmektedir. Diğer taraftan oluşan çözelti ortamında oluşan kristal yoğunluğunun saf ortama göre daha azdır.

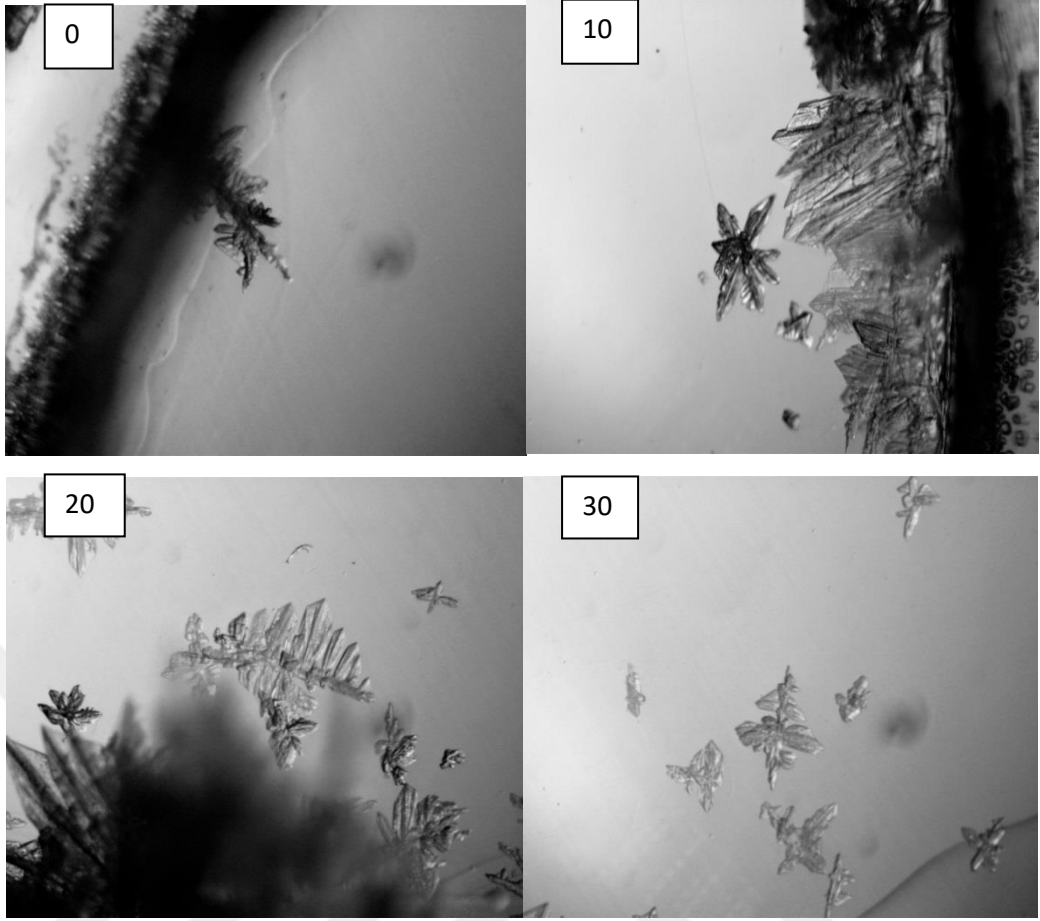
4.2.1. Eti Maden Borik Asit(LS) ile Sülfürik Asit Safsızlığının, Kristallerinin Oluşumuna Etkisi



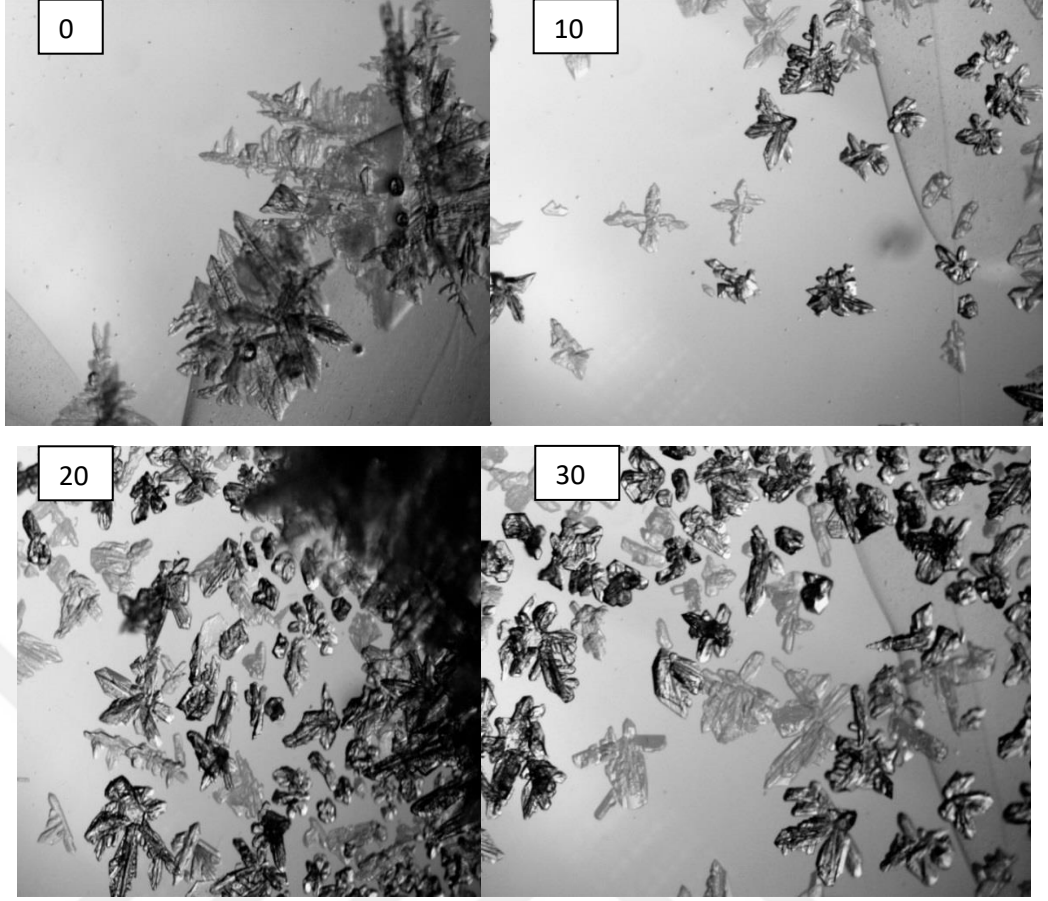
Şekil 4.33. 5000 ppm H₂SO₄ varlığında 30 °C'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



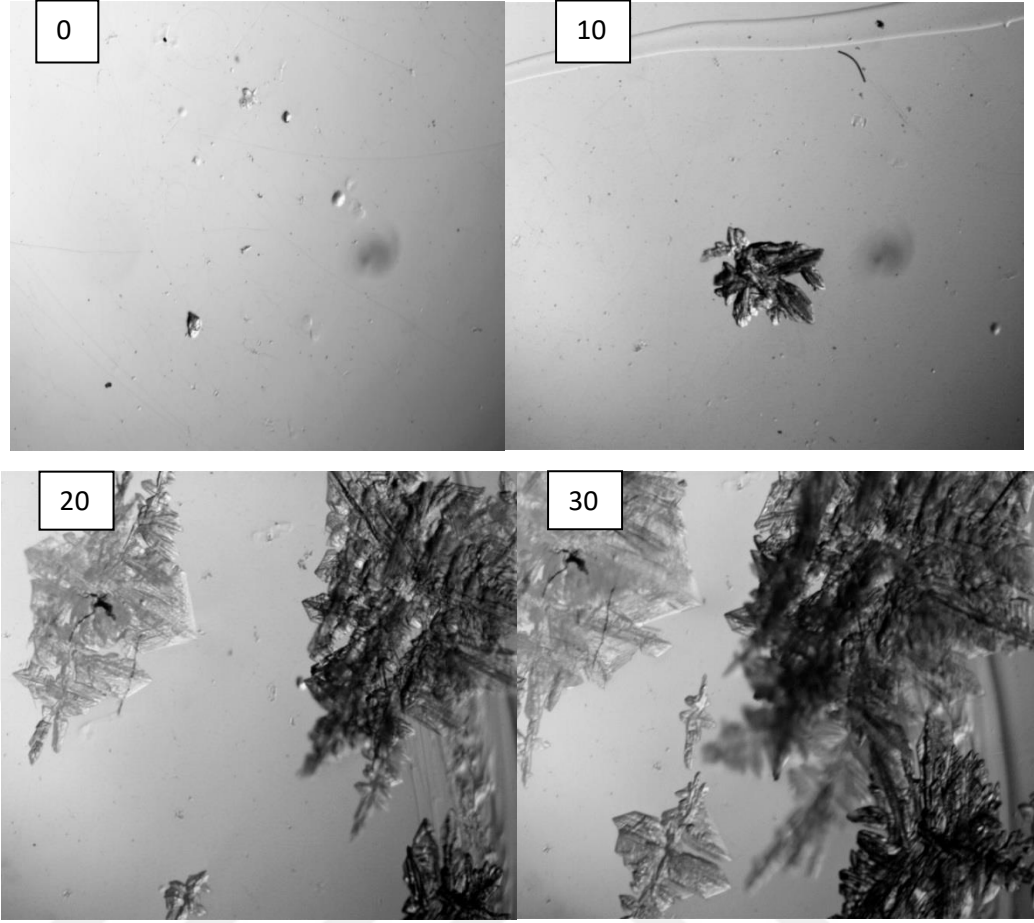
Şekil 4.34. 10000 ppm H_2SO_4 varlığında $30\ ^\circ C$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $20\ ^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



Şekil 4.35. 15000 ppm H₂SO₄ varlığında 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



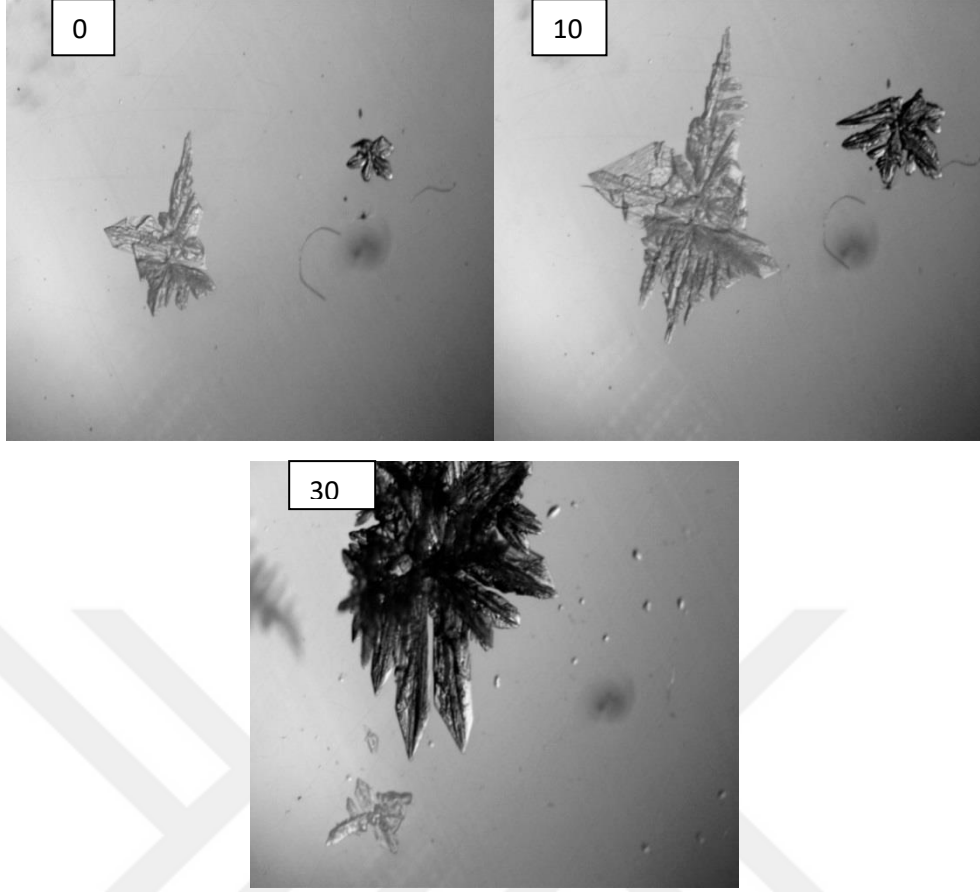
Şekil 4.36. 20000 ppm H_2SO_4 varlığında $30\ ^\circ C$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $20\ ^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



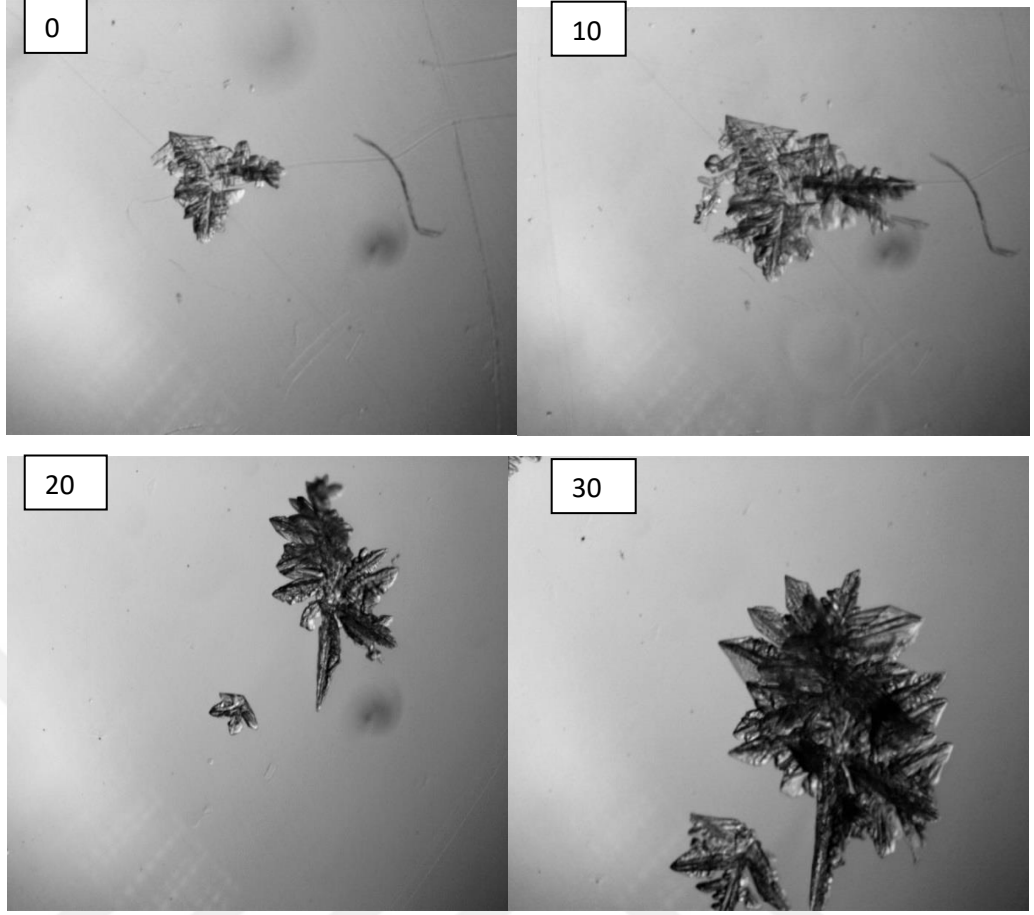
Şekil 4.37. 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

4.2.2. Eti Maden Borik Asit(LS) ile Magnezyum Sülfat Safsızlığının, Kristallerinin Oluşumuna Etkisi

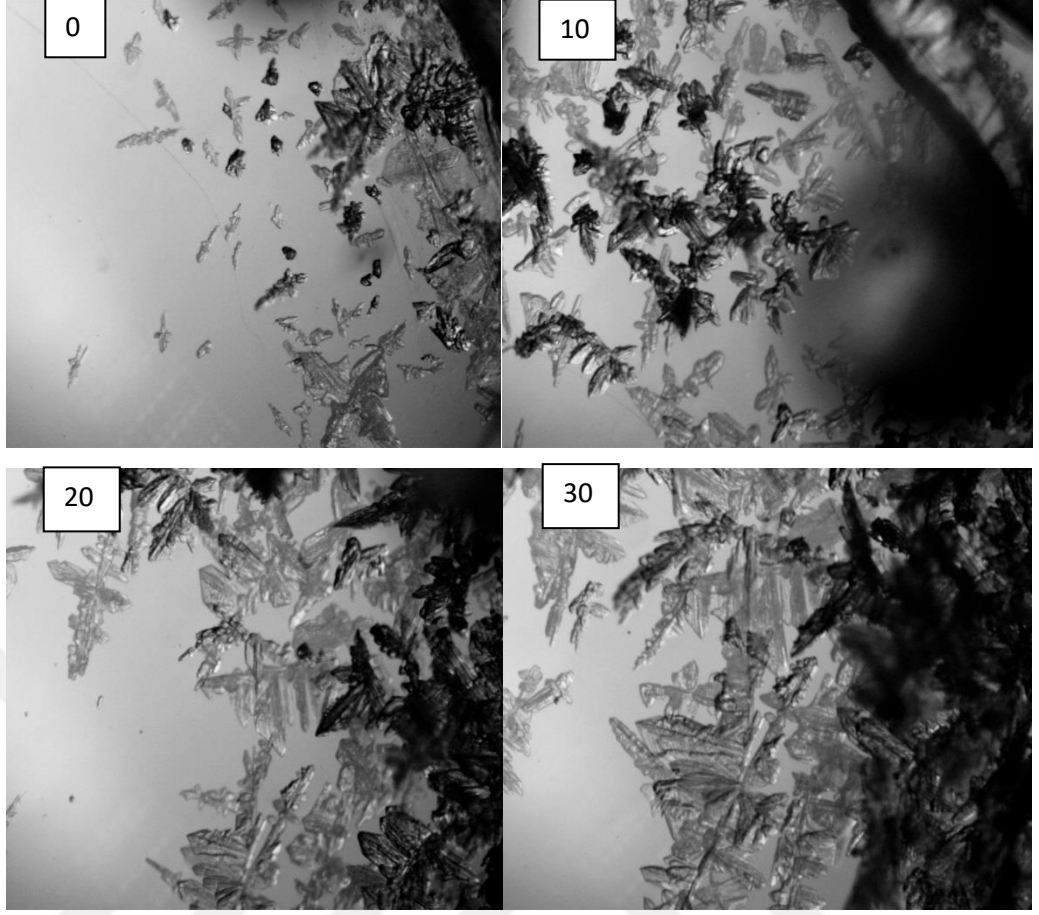
Şekil 4.38-4.41 de Eti Maden firmasınca üretilen borik asit kristallerinde hazırlanan 30 °C'de doymun çözeltilerinin 5000-25000ppm MgSO₄ varlığında soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskobik fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 4.38-4.39'de elde edilen kristaller keskin dentritik yapıda fakat kristal yoğunluğu oldukça düşüktür. Fakat 15000 ppm MgSO₄ tın daha yüksek konsantrasyonlarda varlığında elde edilen kristallerin yoğunluğu daha yüksektir.



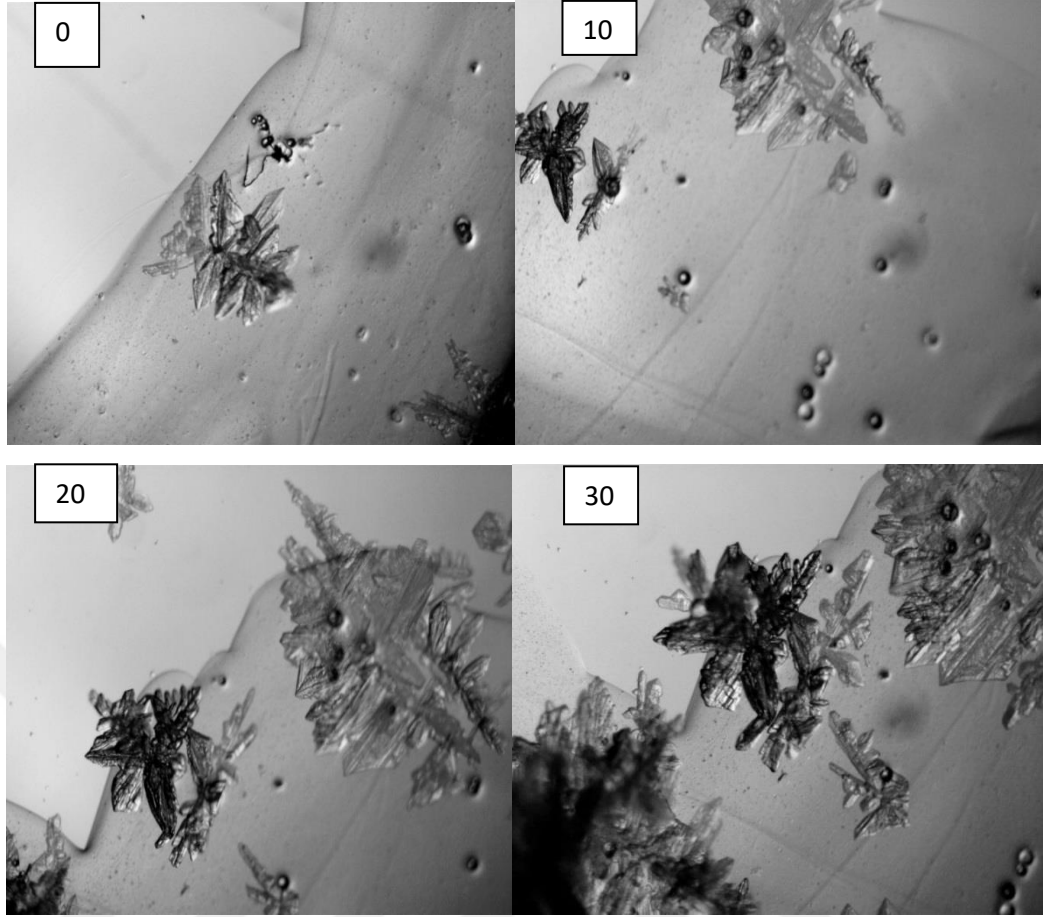
Şekil 4.38. 5000 ppm MgSO_4 varlığında $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de doymuş borik asit çözeltilerinin $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



Şekil 4.39. 10000 ppm $MgSO_4$ varlığında $30\ ^\circ C$ 'de doymuş borik asit çözeltilerinin $20\ ^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



Şekil 4.40. 15000 ppm $MgSO_4$ varlığında $30\ ^\circ C$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $20\ ^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

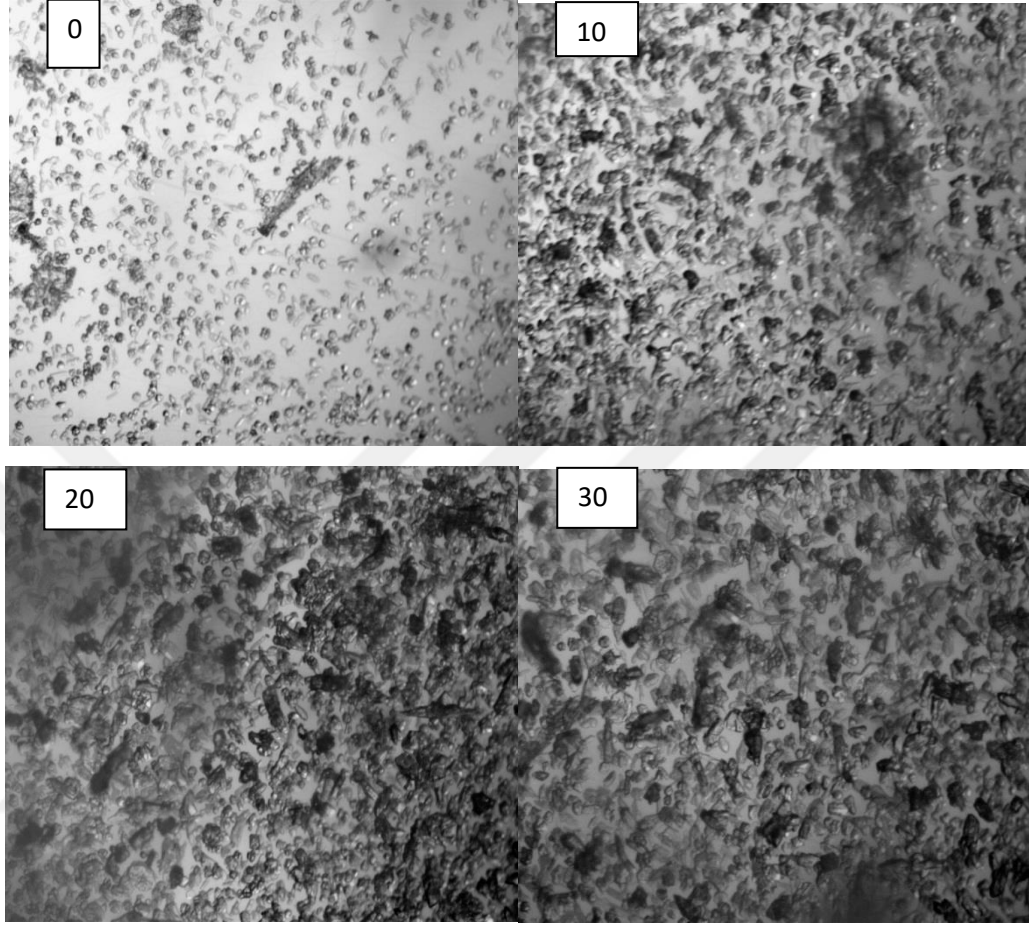


Şekil 4.41. 25000 ppm $MgSO_4$ varlığında $30\text{ }^{\circ}C$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $20\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

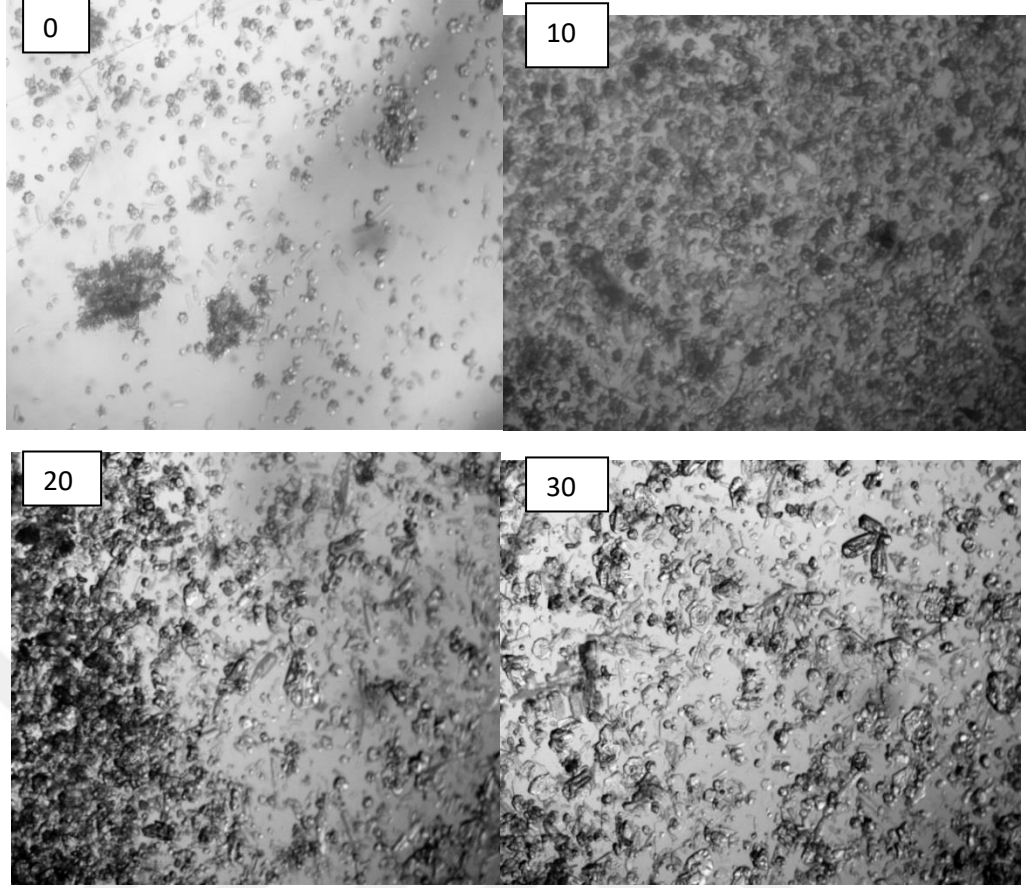
4.2.3. Eti Maden Borik Asit (LS) ile Kalsiyum Sülfat Safsızlığının, Kristallerinin Oluşumuna Etkisi

Şekil 4.42-4.45'da ise 500-3000 ppm $CaSO_4$ varlığında $30\text{ }^{\circ}C$ de doymun borik asit çözeltilerinin soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskobik fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 4.54 ise aynı ortamda hiçbir safsızlığın olmadığı ortamda elde edilen kristallerin fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 4.42-4.43 de görüldüğü gibi 500 ve 1000 ppm $CaSO_4$ varlığında oluşan kristaller küresel yapıda olup bu kristallerin gerçekten bu safsızlıkların etkisiyle oluşan nükleiler olmayıp tek kristal sisteminde üst kapağı kapatırken yüzeysel soğuma ile oluşturduğu belirlenmiştir. Burada verilmesinin temel nedeni ise tek kristal çalışırken bu tip olaylarında varlığında olabileceğini göstermek amacıyla. Diğer taraftan saf ortamda Şekil 4.46 'te elde edilen kristallerin karşılaştırılmasında şu sonucu çıkarabiliriz; farklı $CaSO_4$ safsızlığının bulunması

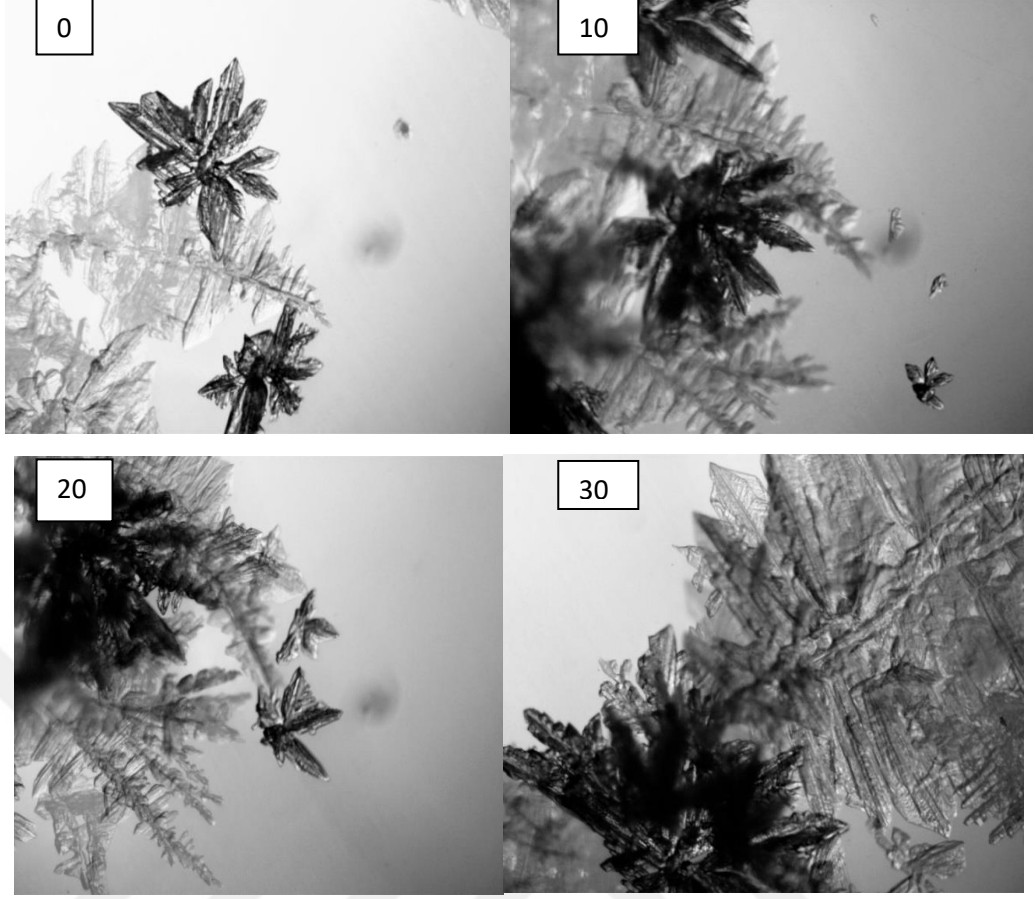
durumunda elde edilen borik asit kristallerinin dentritik yapıları daha sağlam ve daha yoğun sayıda kristal olduğu gözlemlenmektedir.



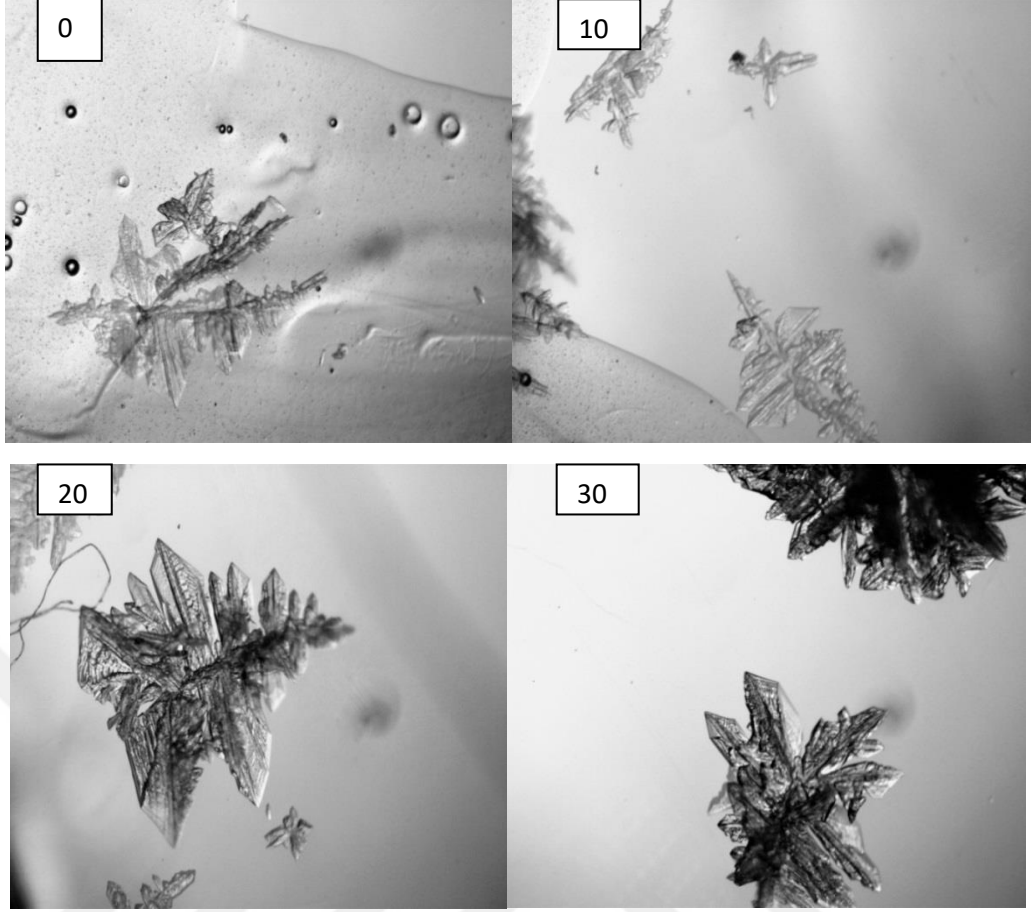
Şekil 4.42. 500 ppm CaSO_4 varlığında 30°C 'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20°C 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler



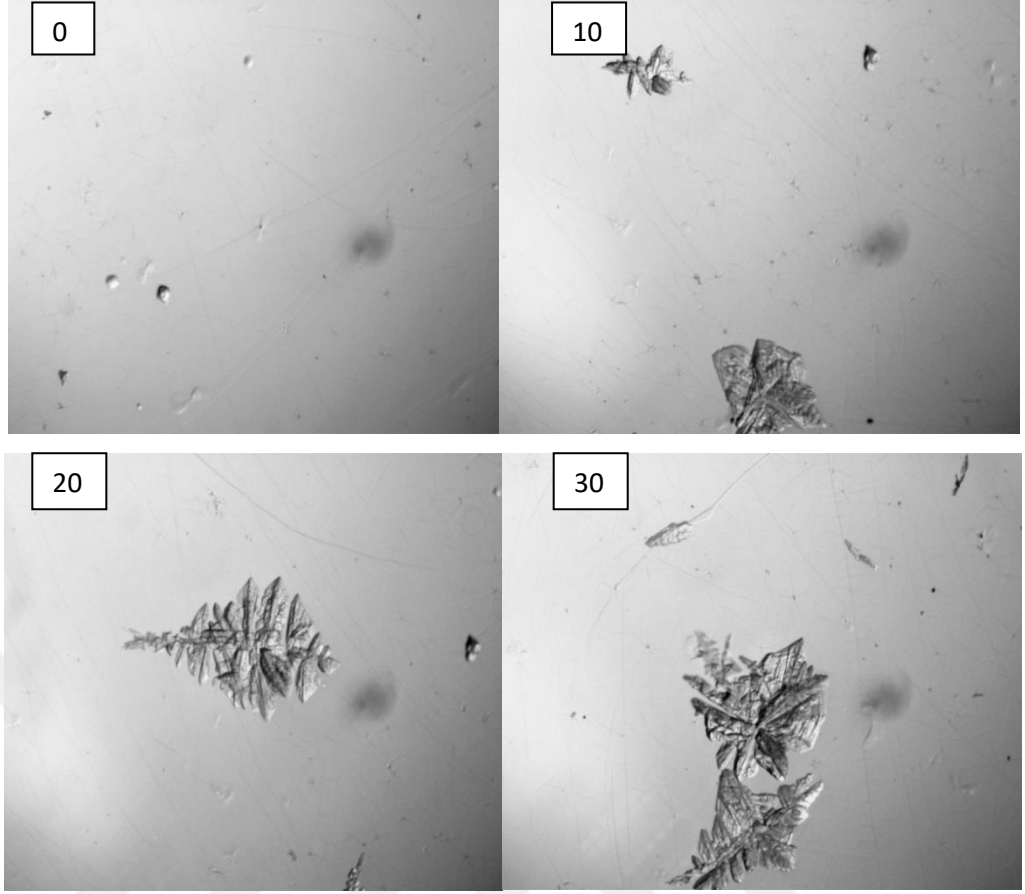
Şekil 4.43. 1000 ppm CaSO_4 varlığında 30°C 'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20°C 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.44. 2000 ppm CaSO_4 varlığında 30°C 'de doymuş borik asit çözeltilerinin 20°C 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

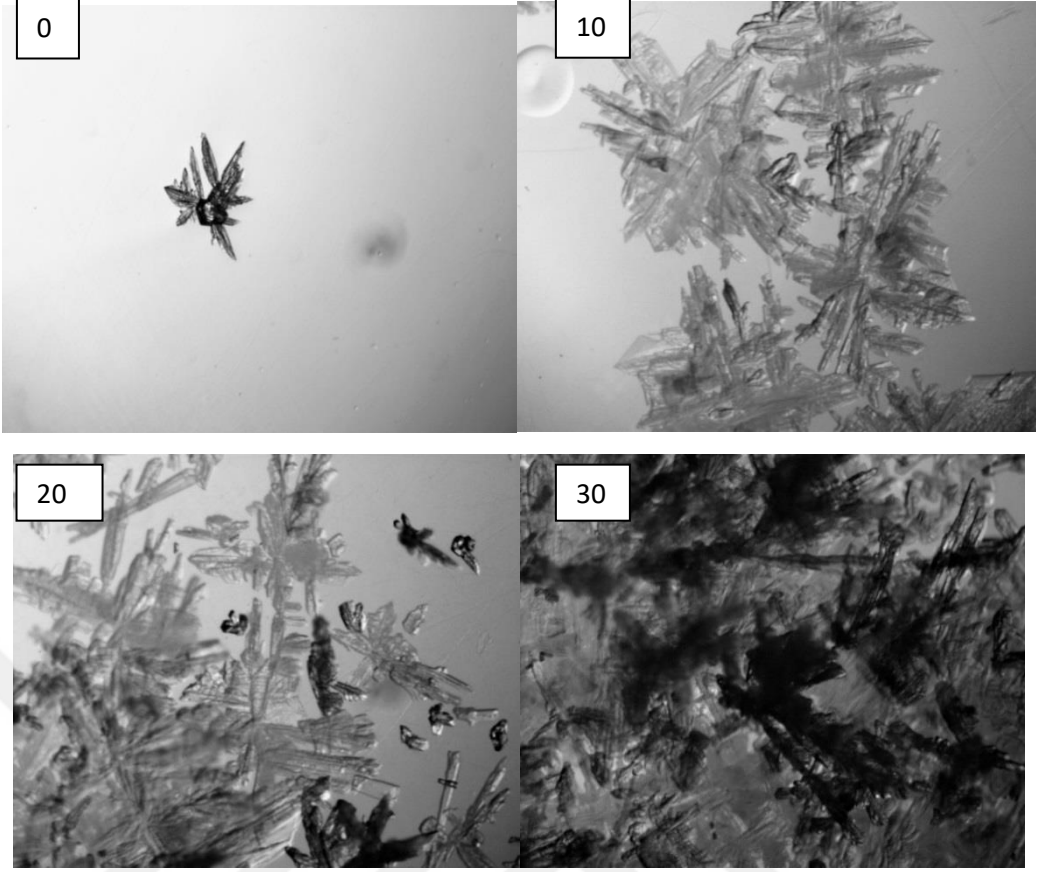


Şekil 4.45. 3000 ppm CaSO₄ varlığında 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

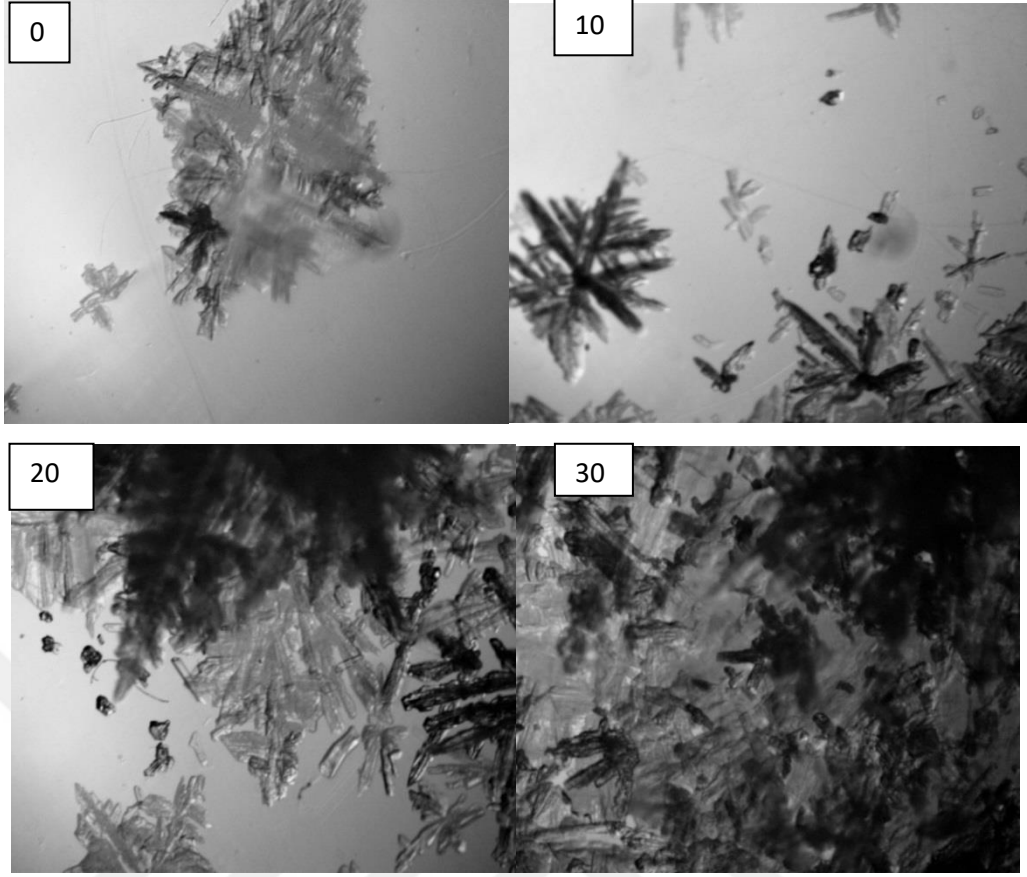


Şekil 4.46. 30 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 20 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

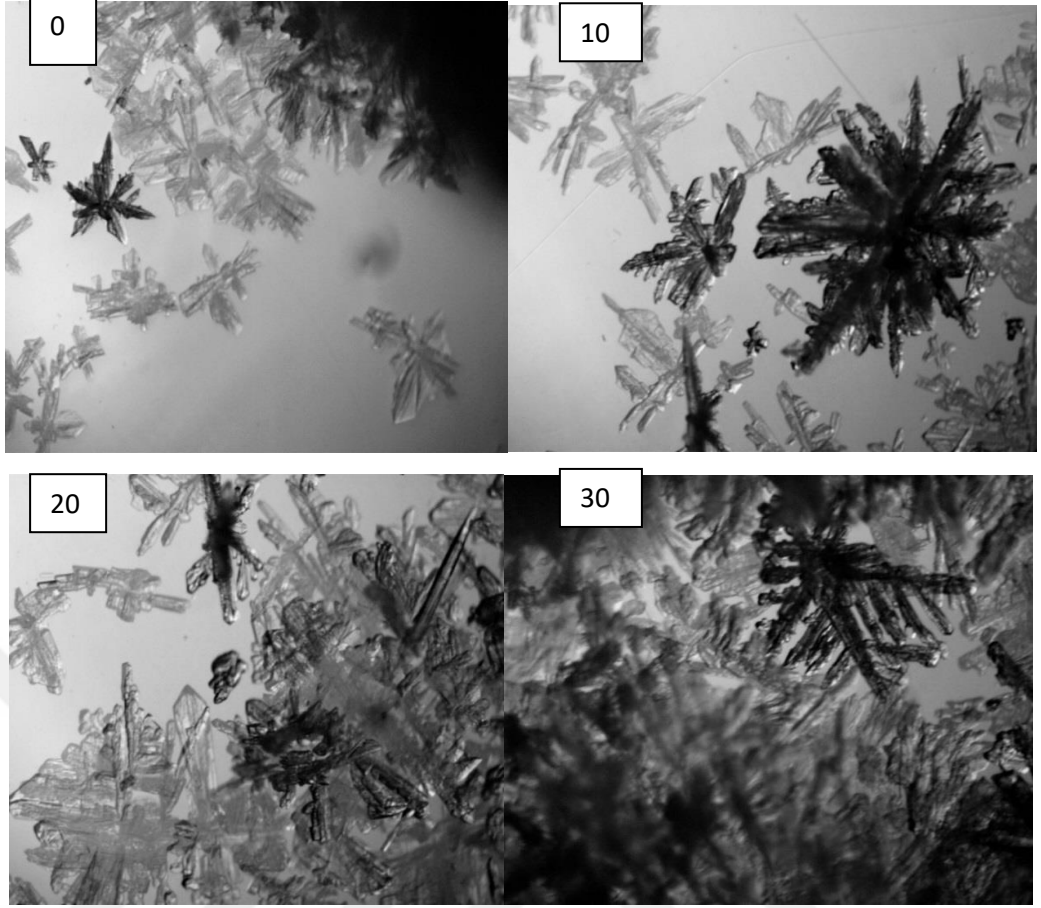
Eti Maden firmasının üretmiş olduğu borik asit kullanılarak 60 °C'de doymun borik asit çözeltisi hazırlandı ve 5000-20000 ppm H₂SO₄ varlığında soğutma ile verilen aşırı doymunluk ortamında oluşan kristallerin mikroskobik fotoğrafları Şekil 4.47-4.50'da verilmiş olup aynı şartlarda saf çözeltide elde edilen borik asit kristallerinin mikroskobik fotoğrafları Şekil 4.51'de verilmiştir. Şekil 4.51'nin Şekil 4.47-4.50 ile kıyaslanmasında görüleceği gibi sülfürik asit varlığında oluşan borik asit kristalleri yine dentritik şekilde olup durgun ortam tek kristal hücrelerinde oluşan kristallerin daha yoğun olduğunu görebiliriz.



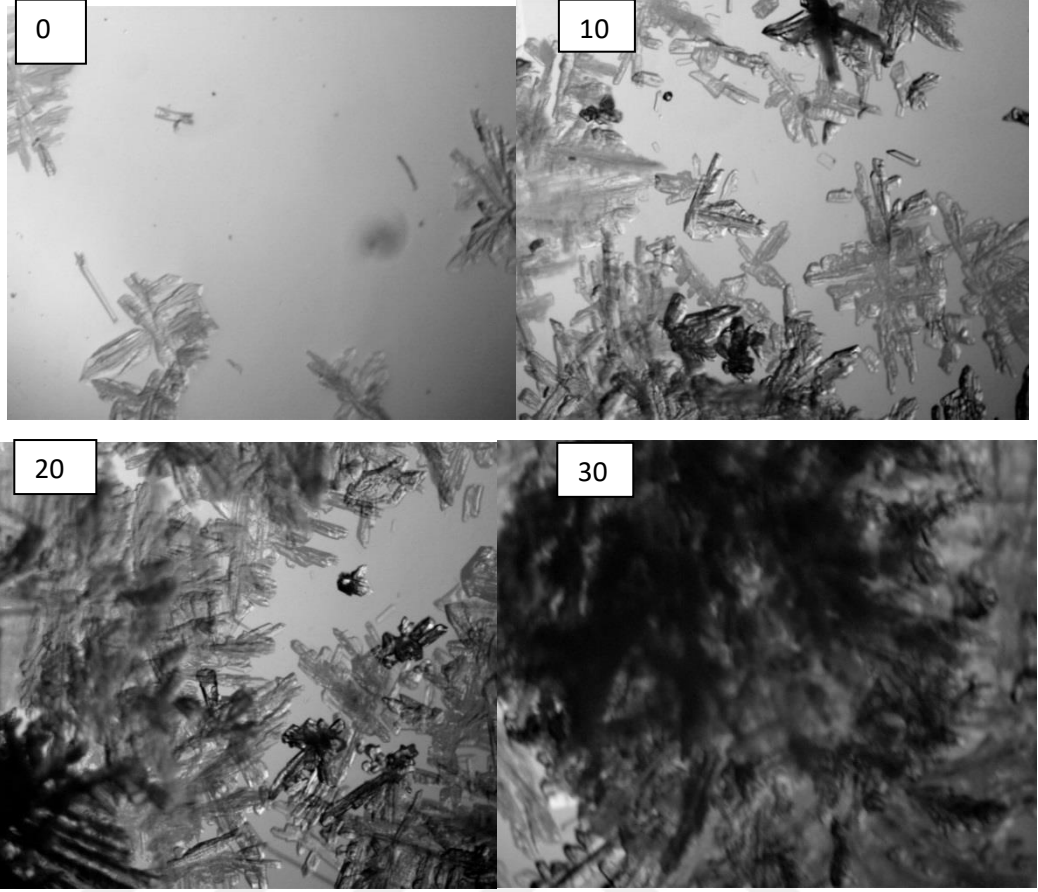
Şekil 4.47. 5000 ppm H_2SO_4 varlığında $60\text{ }^{\circ}C$ 'de doymun borik asit çözeltilerinin $45\text{ }^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



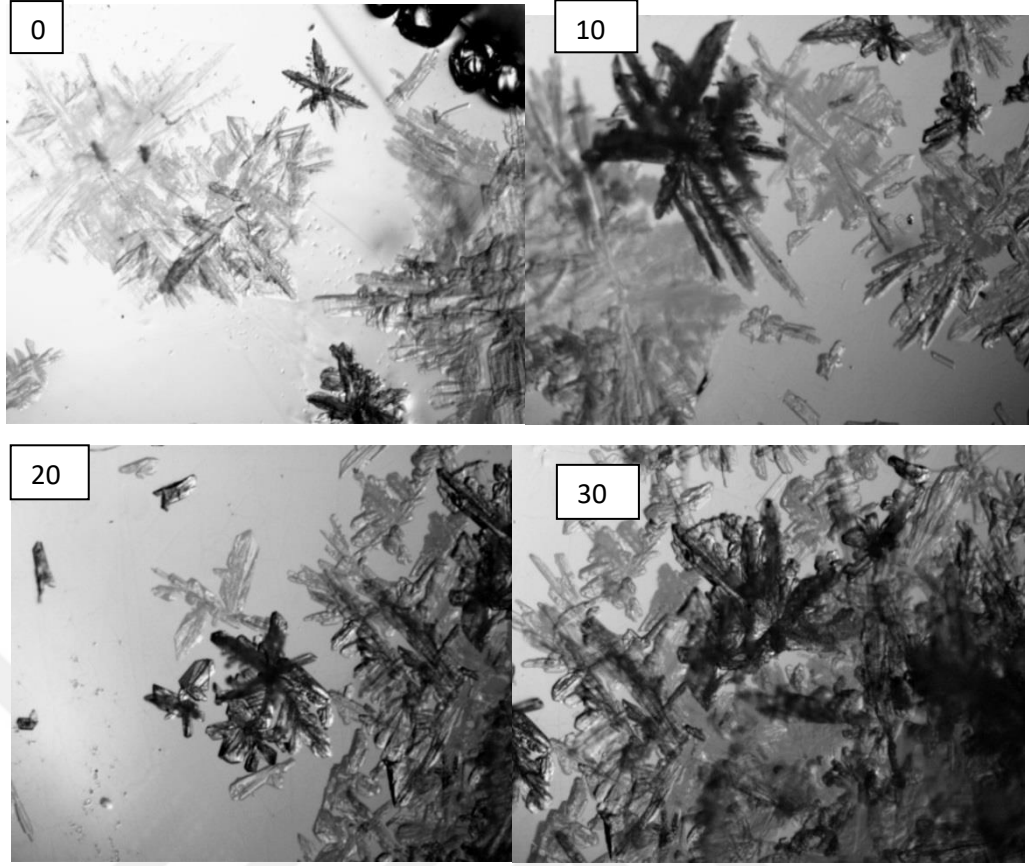
Şekil 4.48. 10000 ppm H₂SO₄ varlığında 60 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



Şekil 4.49. 15000 ppm H_2SO_4 varlığında $60\ ^\circ C$ 'de doymuş borik asit çözeltilerinin $45\ ^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

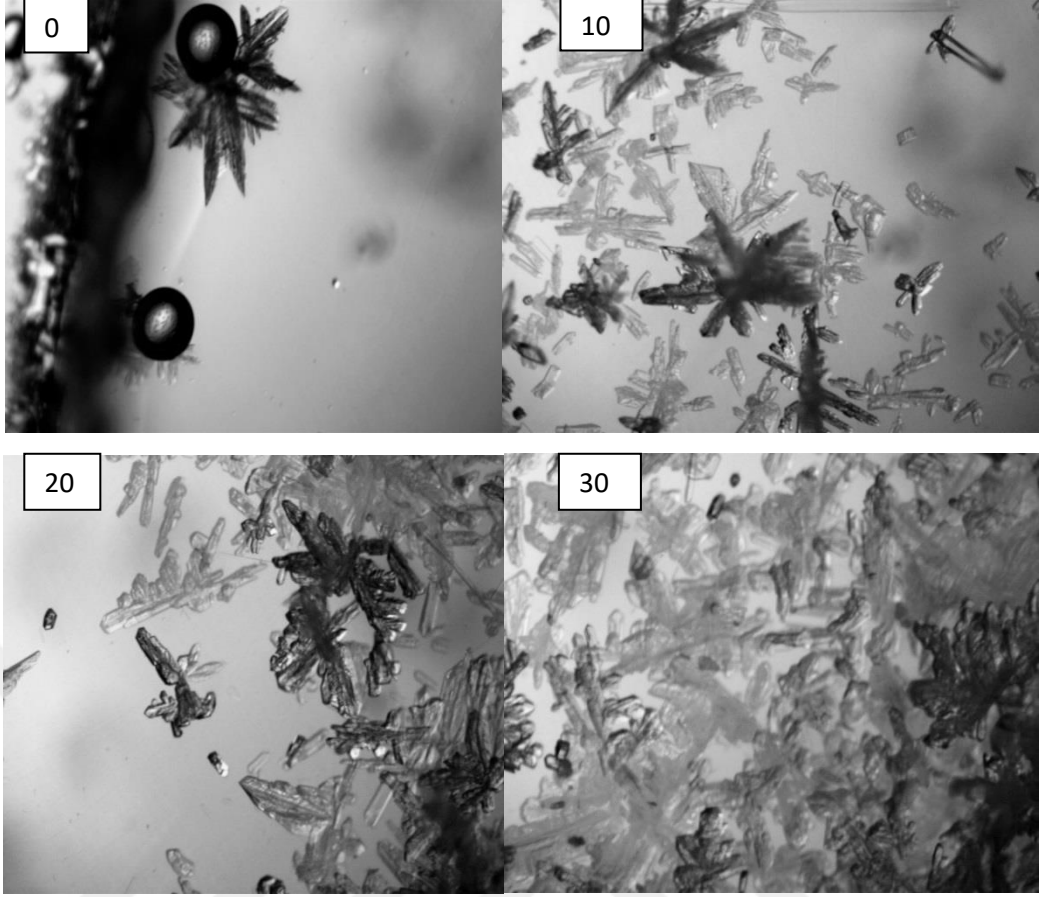


Şekil 4.50. 20000 ppm H₂SO₄ varlığında 60 °C'de doymun borik asit çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

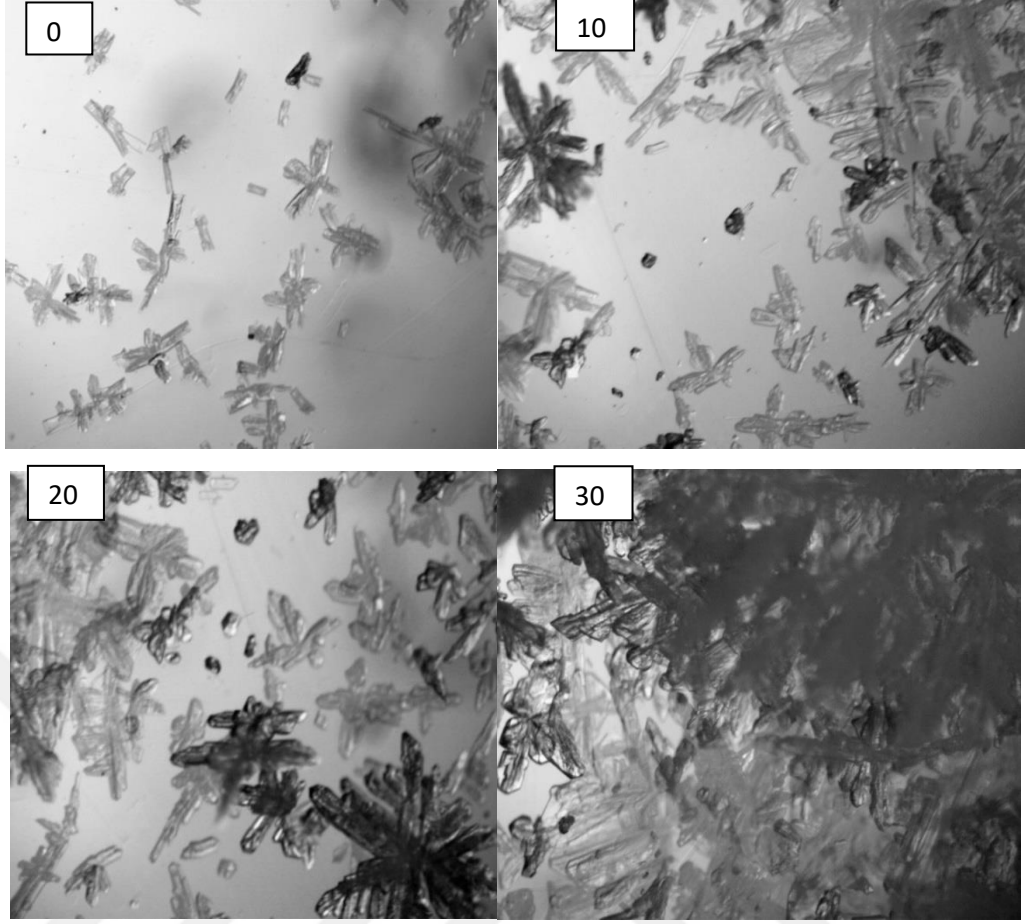


Şekil 4.51. 60 °C'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

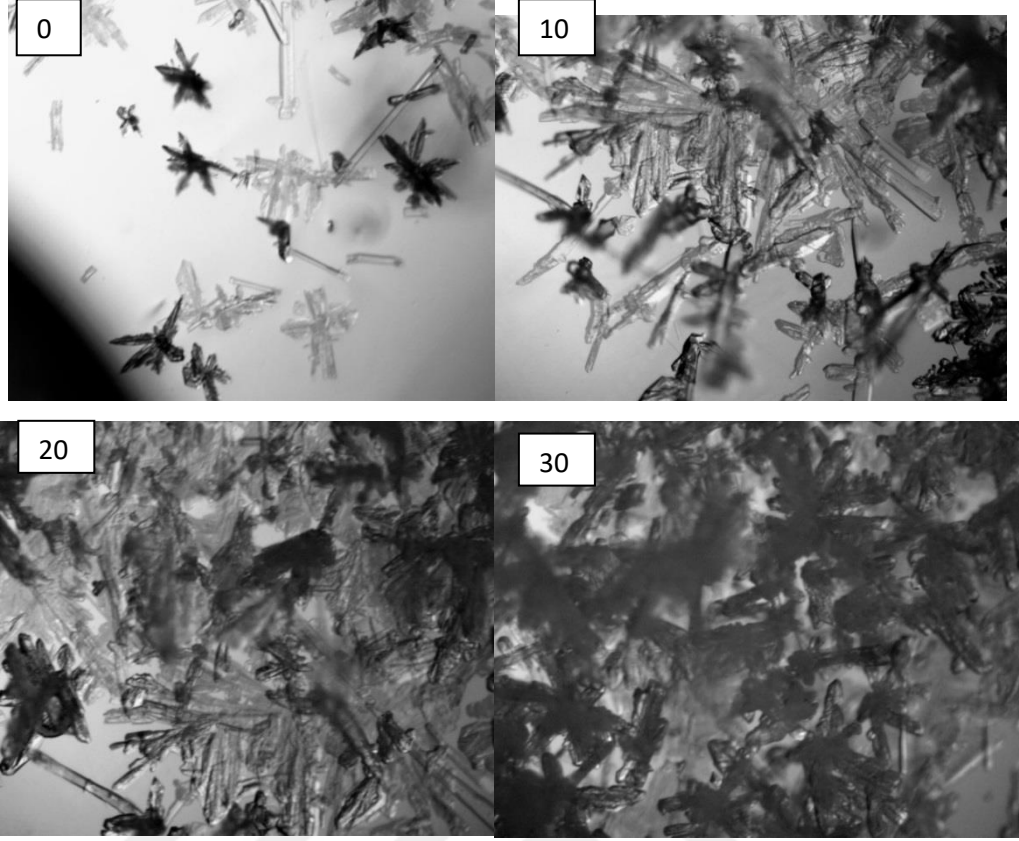
Şekil 4.52-4.55'da Eti Maden firmasında üretilen borik asit kristallerince doymun 60 °C'de çözeltiden 1000-25000 ppm $MgSO_4$ varlığında ve Şekil 4.57'de saf ortamda elde edilen borik asit kristallerin mikroskobik fotoğrafları Şekillerde görüleceği gibi $MgSO_4$ varlığında daha küçük yapıda dentritik yapıların oluştuğunu görebiliriz.



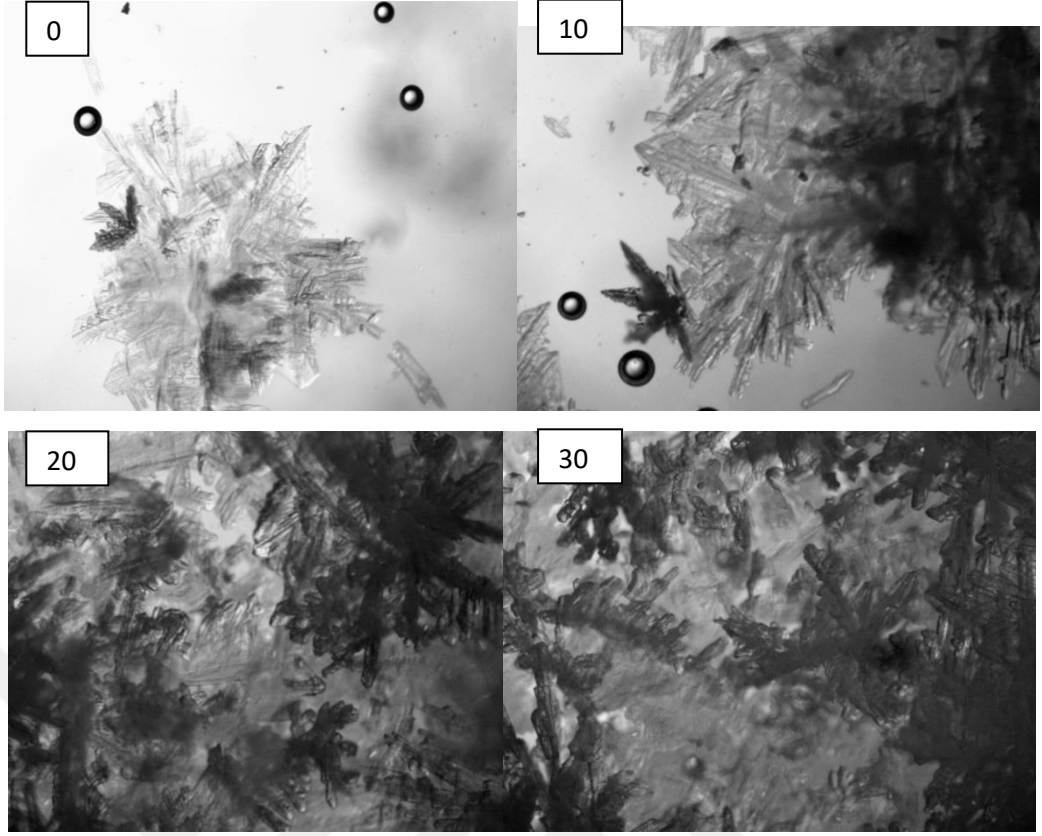
Şekil 4.52. 1000 ppm $MgSO_4$ varlığında $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin $45\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



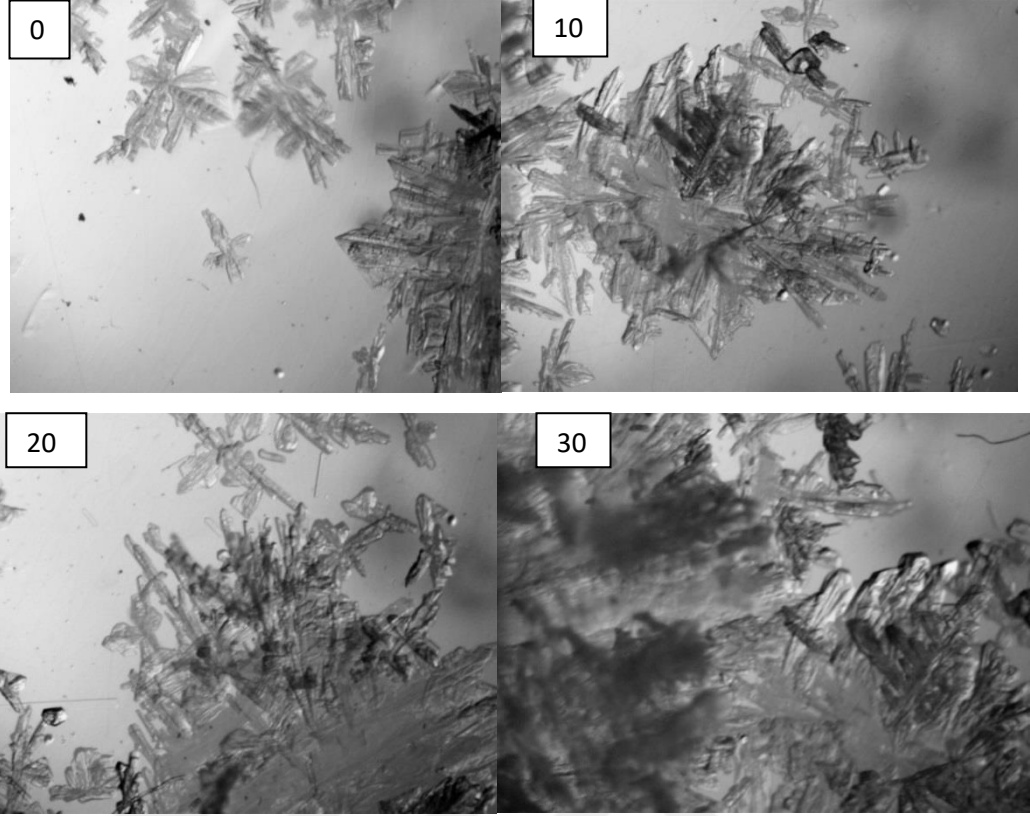
Şekil 4.53. 5000 ppm MgSO₄ varlığında 60 °C'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



Şekil 4.54. 15000 ppm $MgSO_4$ varlığında $60\ ^\circ C$ 'de doymun borik asit (LS) çözeltilerinin $45\ ^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

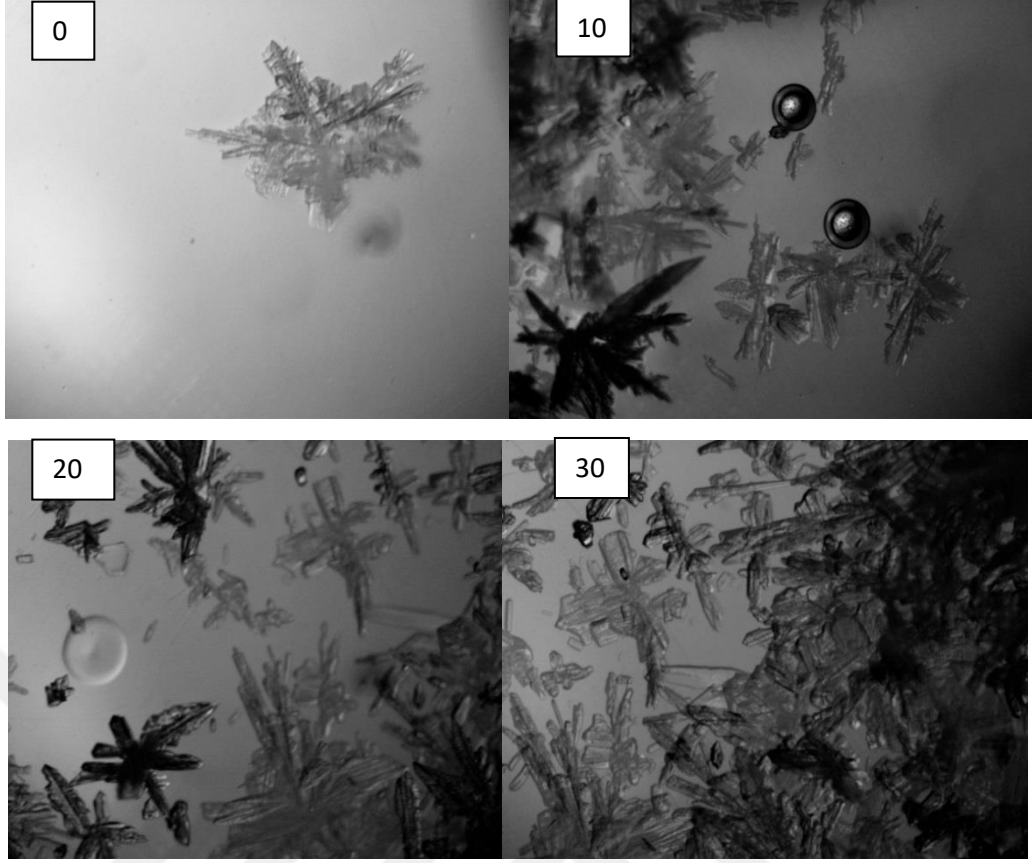


Şekil 4.55. 25000 ppm $MgSO_4$ varlığında $60\ ^\circ C$ 'de doymun borik asit (LS) çözeltilerinin $45\ ^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri

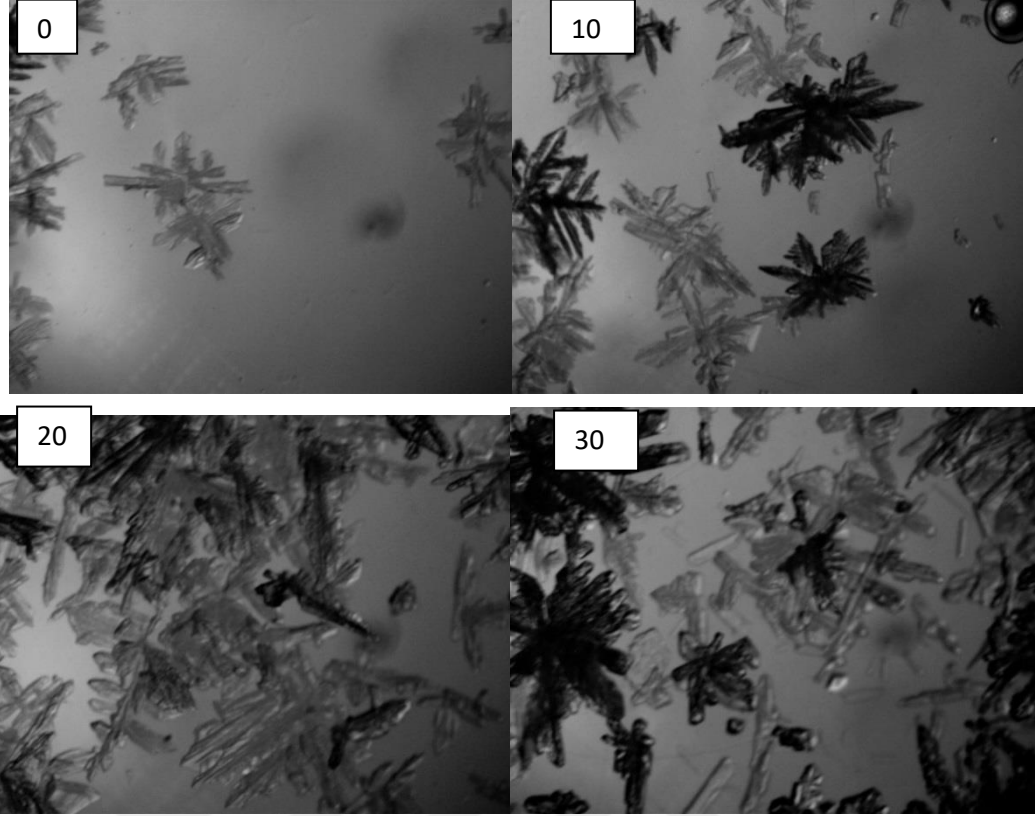


Şekil 4.56. 60 °C'de doymun borik asit (LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri

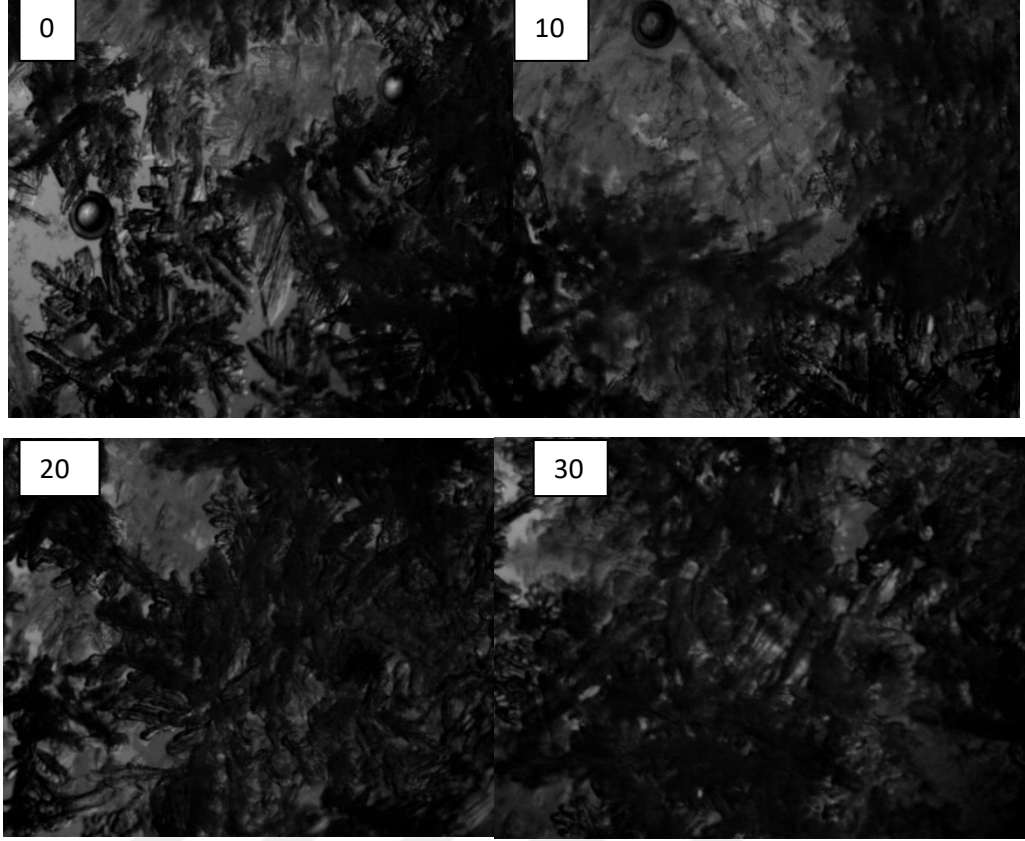
Şekil 4.57-4.60'de 60 °C'de hazırlanan doymun borik asit çözeltilerinin 500-3000 ppm CaSO₄ varlığında soğutulması ile elde edilen borik asit kristallerinin habit yapıları ve hücrede oluşan kristallerin yoğunluğu verilmiş olup Şekil 4.61'de ise saf ortamda elde edilen borik asit kristallerin habit dğişim fotoğrafları çekilmiştir. Tıpkı MgSO₄ safsızlığında olduğu gibi çözelti ortamında CaSO₄ bulunması oluşan dentritik yapıdaki kristallerin sayısını artırmaktadır.



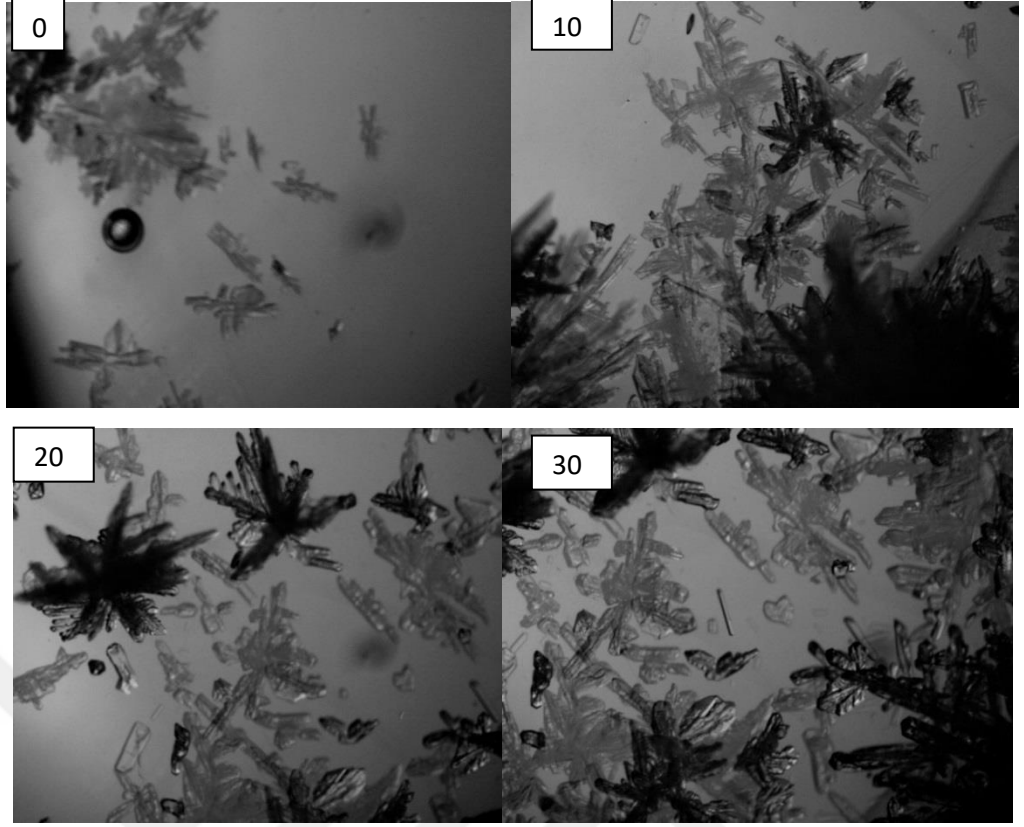
Şekil 4.57. 500 ppm Ca_2SO_4 varlığında $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin $45\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



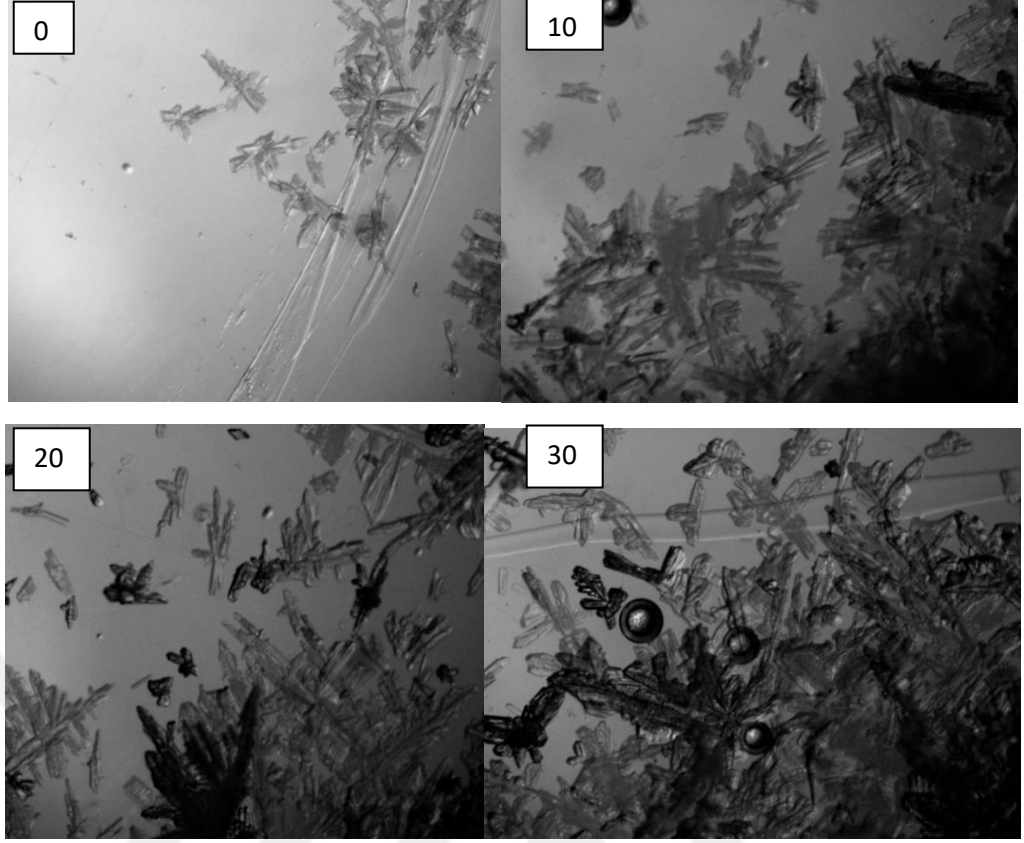
Şekil 4.58. 1000 ppm Ca_2SO_4 varlığında $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin $45\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



Şekil 4.59. 2000 ppm Ca_2SO_4 varlığında $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin $45\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



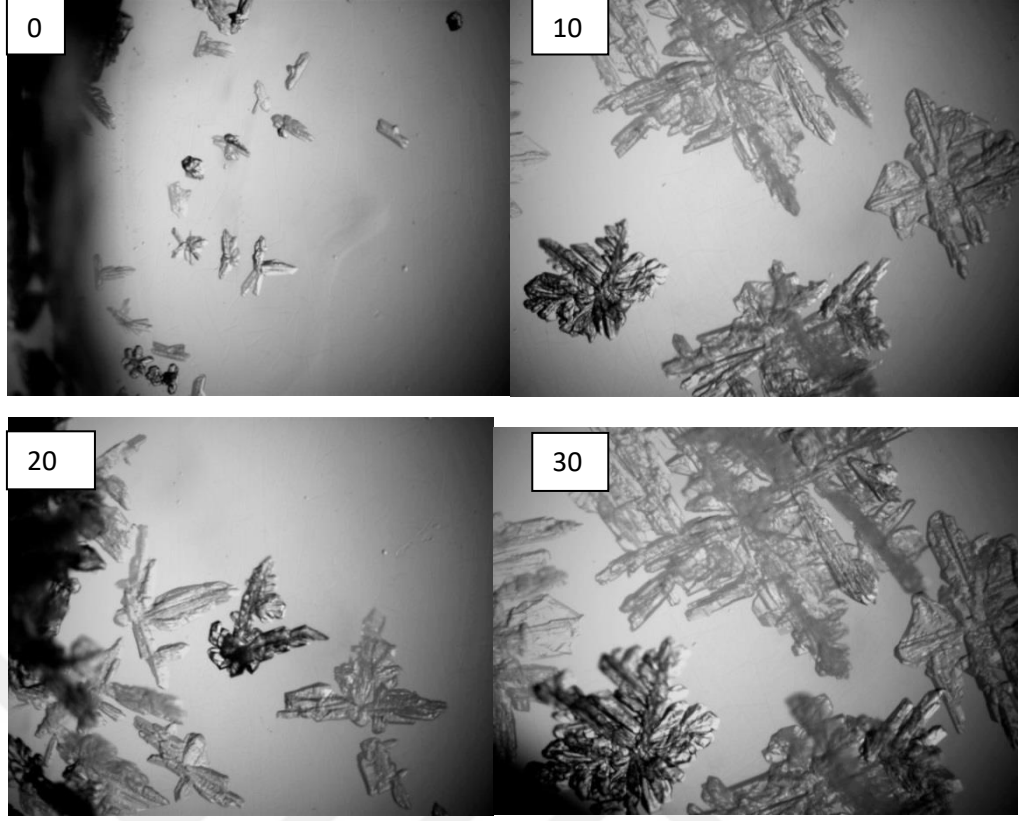
Şekil 4.60. 3000 ppm Ca_2SO_4 varlığında 60°C 'de doymun borik asit (LS) çözeltilerinin 45°C 'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



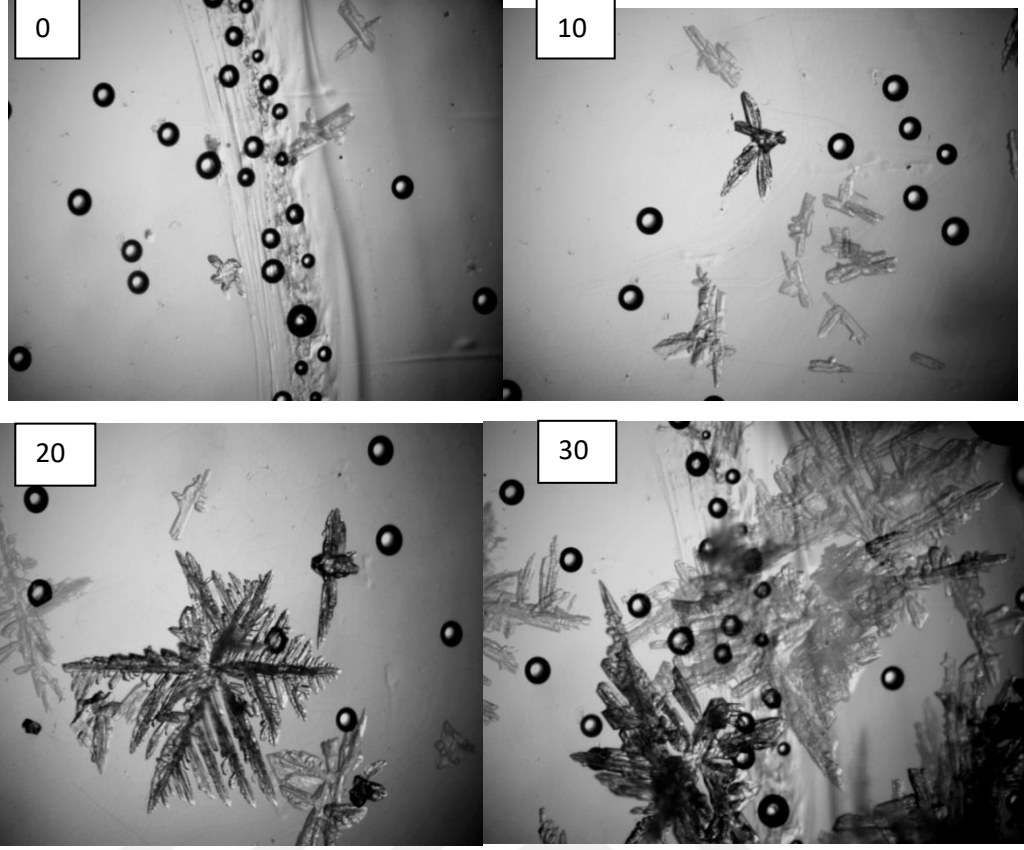
Şekil 4.61. 60 °C'de doymun borik asit (LS) çözeltilerinin 45 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

4.2.4. Borik Asit (LS) kristal oluşumunda pH Etkinliği

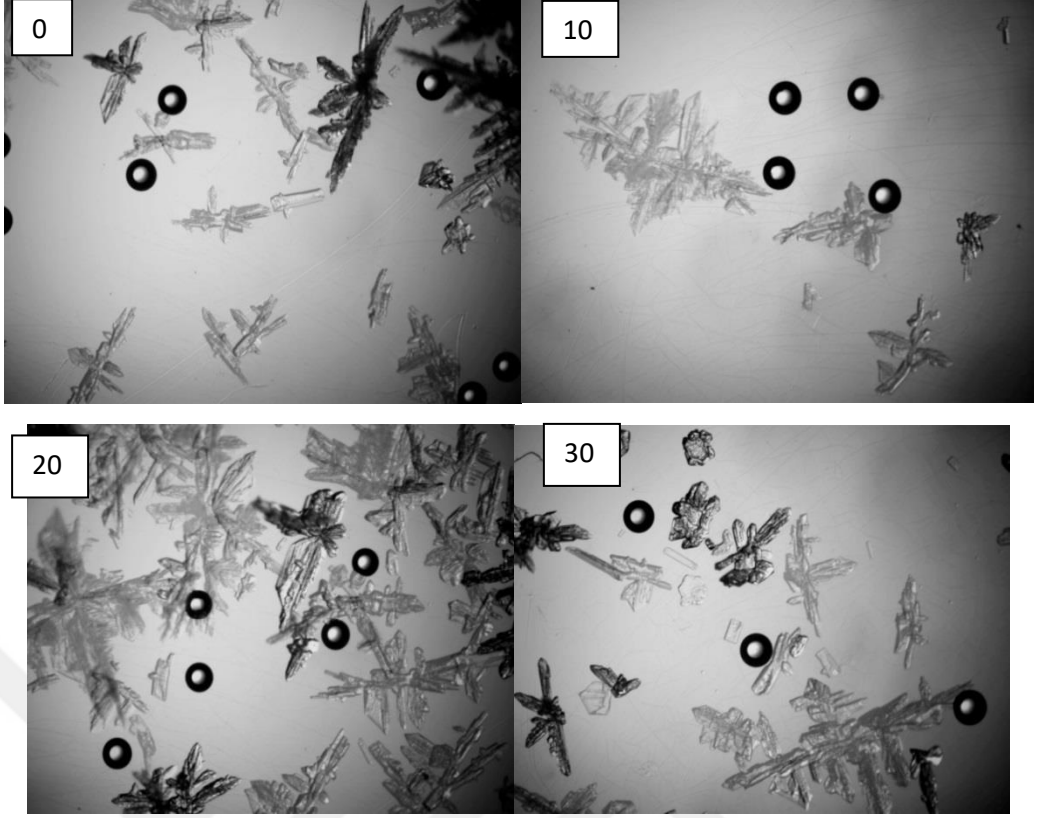
Borik asit çözeltisinde kristal elde edilirken en etkin parametrelerden bir tanesinin çözeltinin pH'ı olduğunu kabul etmek gerekir. Zira çözeltinin pH değeri kristal-çözelti ara yüzeydeki potansiyelin değerini değiştirerek kristal büyümesini ve nükleasyonuna etki etmektedir. Bu amaçla normal olarak hazırlanan 60 °C'deki borik asit çözeltisinin pH değeri değiştirilerek soğutma ile verilen aşırı doymunluk ortamında oluşan kristallerin mikroskobik fotoğrafları Şekil 4.62-4.65'da ve saf ortamın ki ise Şekil 4.66'de verilmiştir.



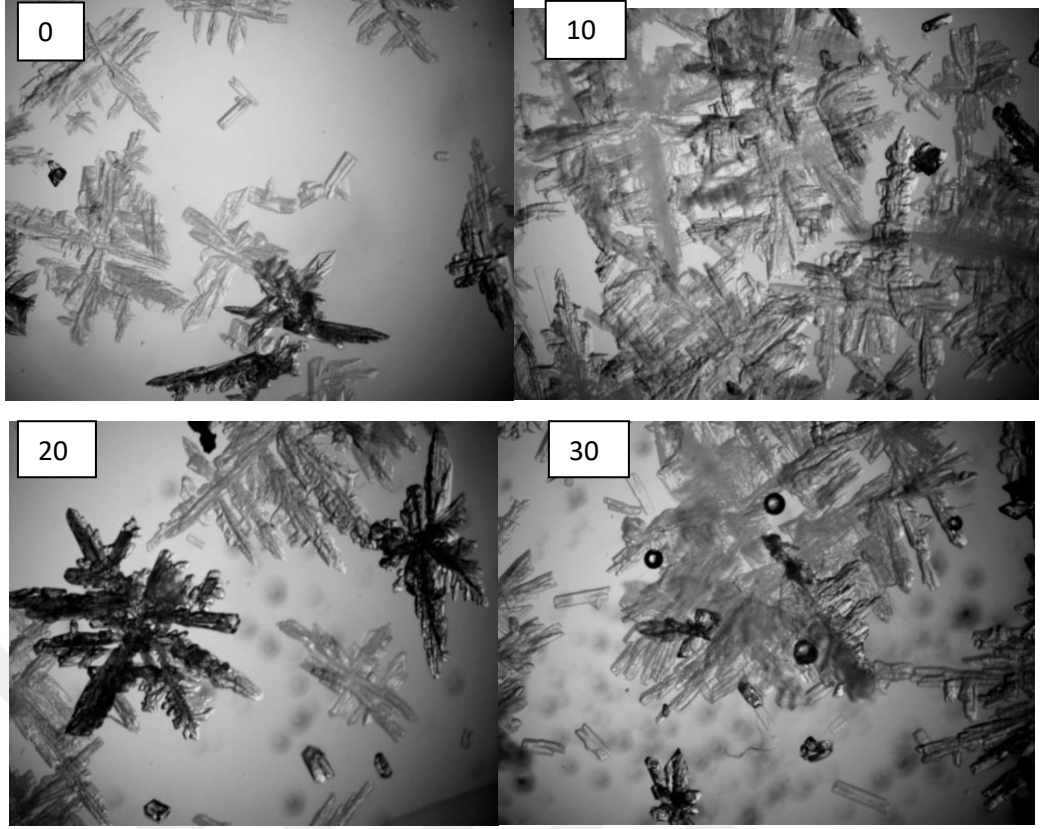
Şekil 4.62. Çözelti pH=3.5 olduğu durumda 60 °C'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



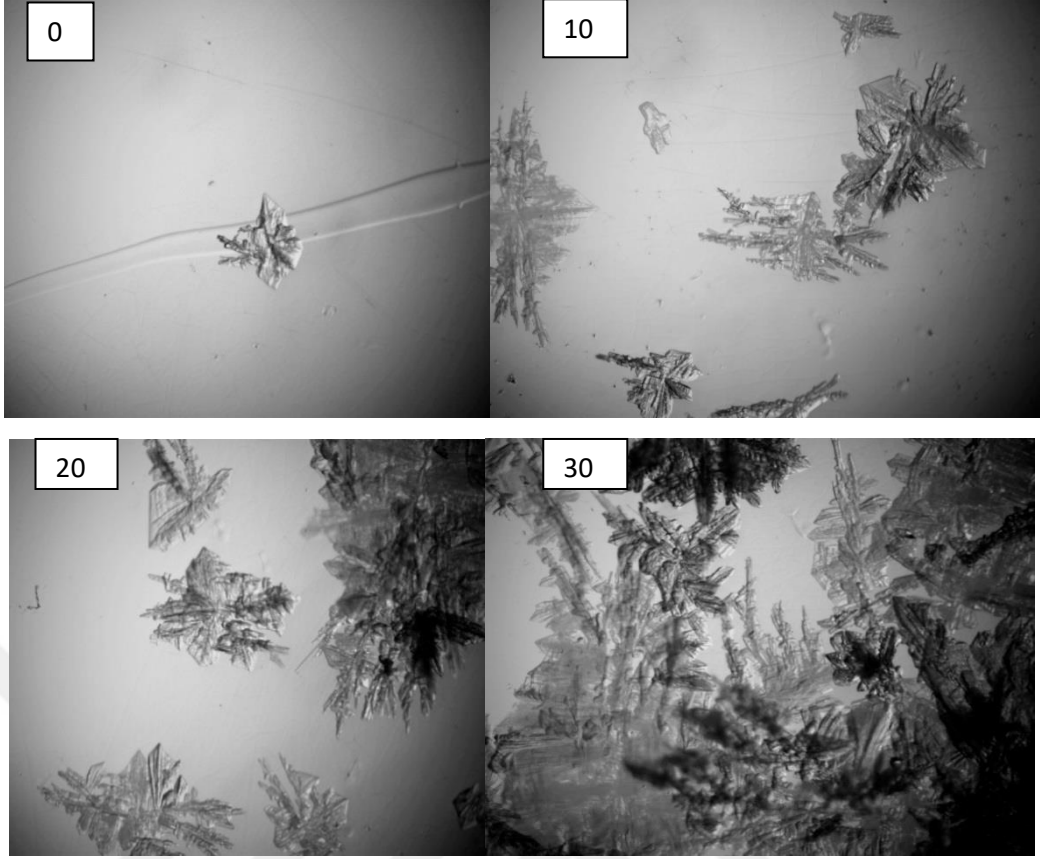
Şekil 4.63. Çözelti pH=3 olduğu durumda 60 °C'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.64. Çözelti pH=4 olduğu durumda 60 °C'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.65. Çözelti pH=4.5 olduğu durumda 60 °C'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



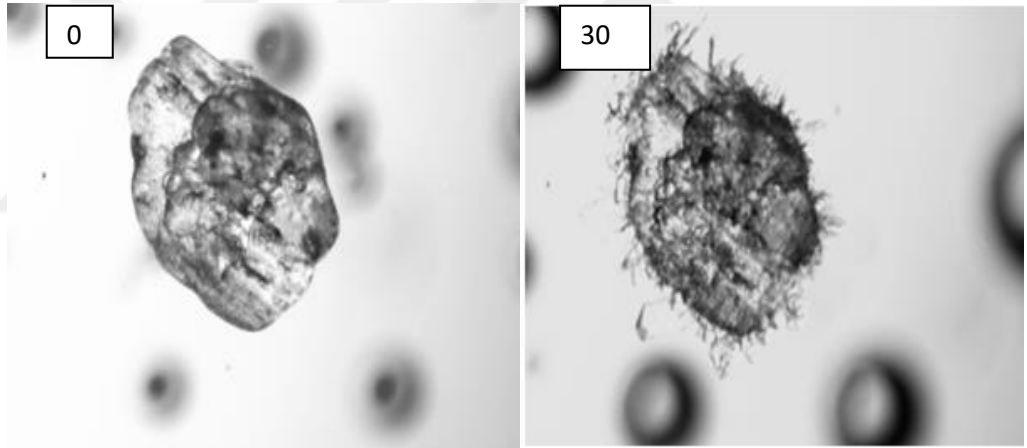
Şekil 4.66. Çözelti kendi pH'ın da 60 °C'de doymun borik asit(LS) çözeltilerinin 50 °C'ye soğutulmasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

Bütün şekillerde görüleceği gibi çözeltinin pH'değerinin artması ile daha küçük ve yoğun yapılı dentritik yapıların oluştuğunu düşük pH değerlerinde ise dentritik yapının bozulduğunu fakat daha az yoğunlukta kristallerin oluştuğu Şekil 4.62-4.64'te verilmiştir. Bu davranışın temel nedeni çözeltinin pH değerinin azalması ile metastabil bölge genişliğinin artması ve buna bağlı olarak daha az nükleilerin oluşmasına fakat oluşan nükleilerin metastabil bölgeden daha çok büyümesi anlamına gelmektedir.

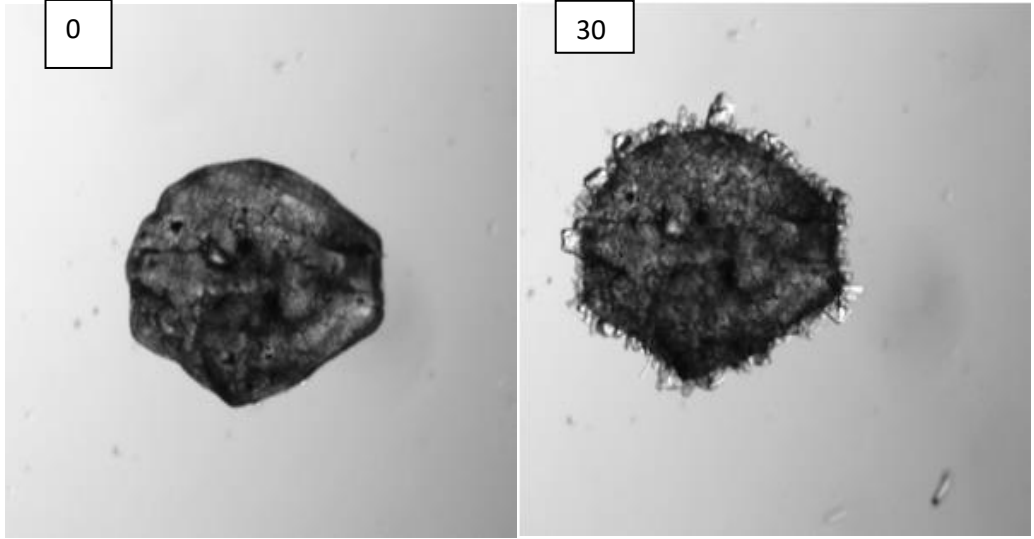
4.3.Borik Asit Durgun Ortam Tek Kristal

Tek kristal sisteminde çalışmanın diğer bir şekli ise doymun çözelti ortamında kristal oluşumuna izin verilmeden metastabil bölge genişliği dahilinde aşırı doymunluk verilerek ortama konulan tek bir kristalin çevresel büyümesinin mikroskop altında zamana bağlı olarak değişimin izlenmesine dayanmaktadır. Bu amaçla daha önceden mikroskop altında aynı boyuta sahip kristaller içinde tek tek seçilen en iyi borik asit kristallerinin farklı aşırı doymunluklarda t=0 ve t= 30. dak mikroskobik görüntüleri Şekil 4.67'de verilmiştir. Şekil 4.67'de görüleceği gibi dT= 1 C'de büyüyen borik asit

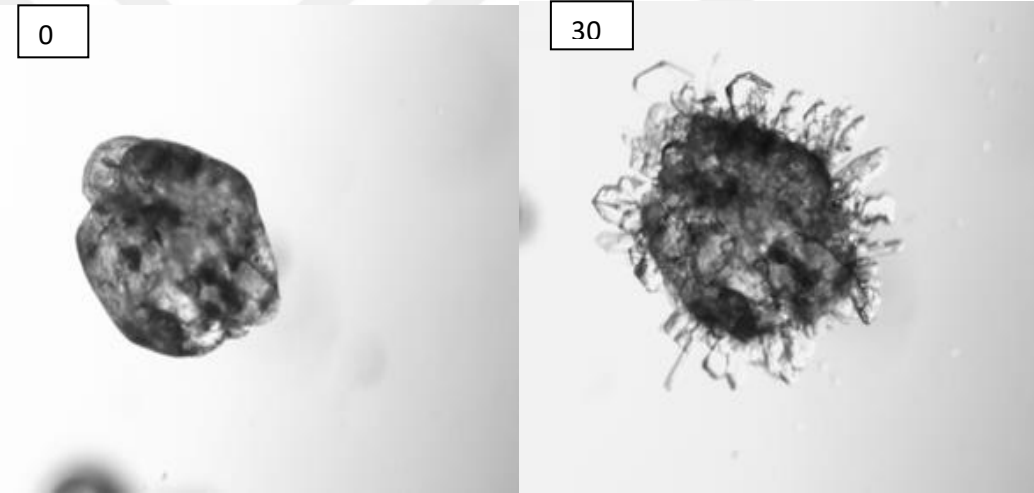
kristalleri zayıfta olsa dentritik yapıda büyümektedir. Aşırı doymunluk artıkça dentritik yapıda artmakta fakat bazı kristallerin bu davranışa uymadığı Şekil 4.67'deki $dT = 3.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $dT = 1.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin kıyaslanmasında görülebilir. Bu şekillerde görüleceği gibi $dT = 3.1$ de büyüyen borik asit kristallerinin görüntüdeki alanı tamamen dentritik yapı ile kaplanırken fakat neredeyse yarı aşırı doymunlukta $dT = 1.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de büyüyen kristalin çevresinde oluşan kristallik yapının dentritik yapısının daha yoğun olduğu ve daha çok alan kapladığı yani daha çok büyüdüğü ilgili mikroskopik fotoğraflarda görülebilir. Bu davranış beklenen bir durum olmamakla beraber bu durum şu şekilde açıklanabilir. Aynı partikül boyutuna sahip aynı maddelerin aynı aşırı doymunluklarda farklı hızlarda büyümesine büyüme hızlarında saçılım olarak tanımlanmaktadır. Borik asitin buradaki davranışı da büyüme hızlarında saçılım olarak tanımlanabilir. Bu davranışı daha iyi anlayabilmenin yolu lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişim grafiğinde görübiliriz.



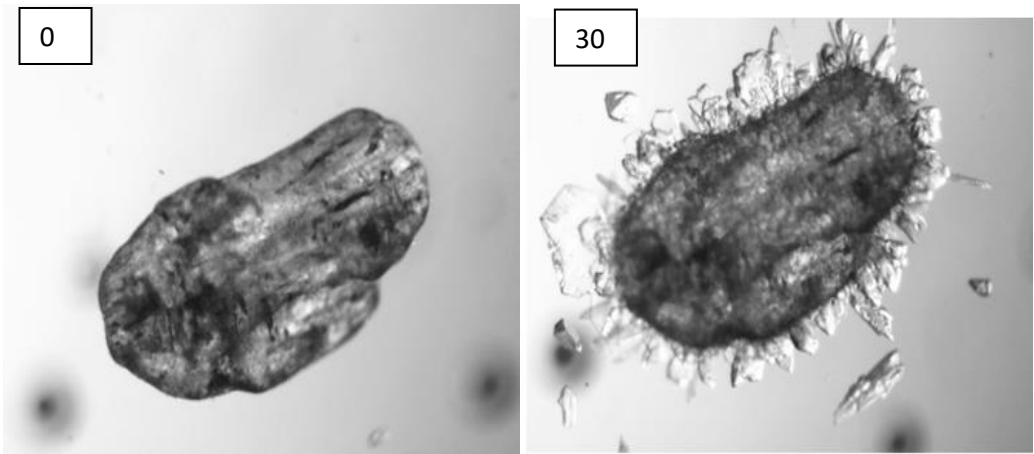
30 $^{\circ}\text{C}$ d.Ç. $dT = 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (saf ortam, $t = 0$. dak ve $t = 30$ dak.)



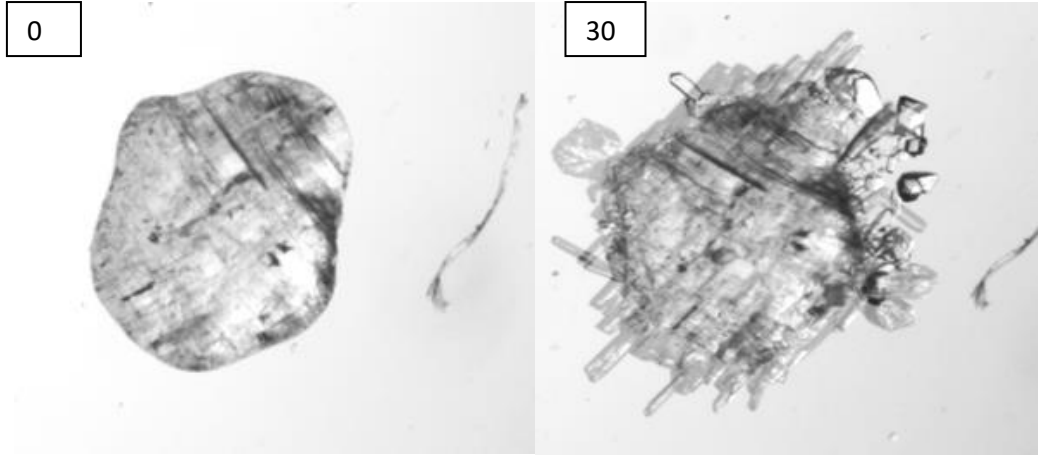
30 °C d.Ç. $dT=1.2$ °C (saf ortam, t= 0. dak ve t= 30 dak.)



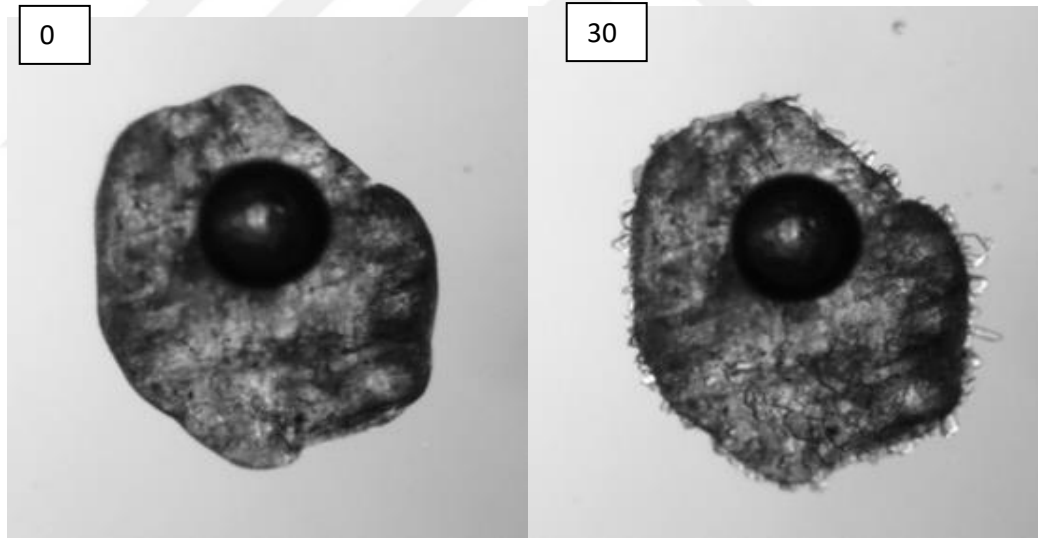
30 °C d.Ç. $dT=2.1$ °C (saf ortam, t= 0. dak ve t= 30 dak.)



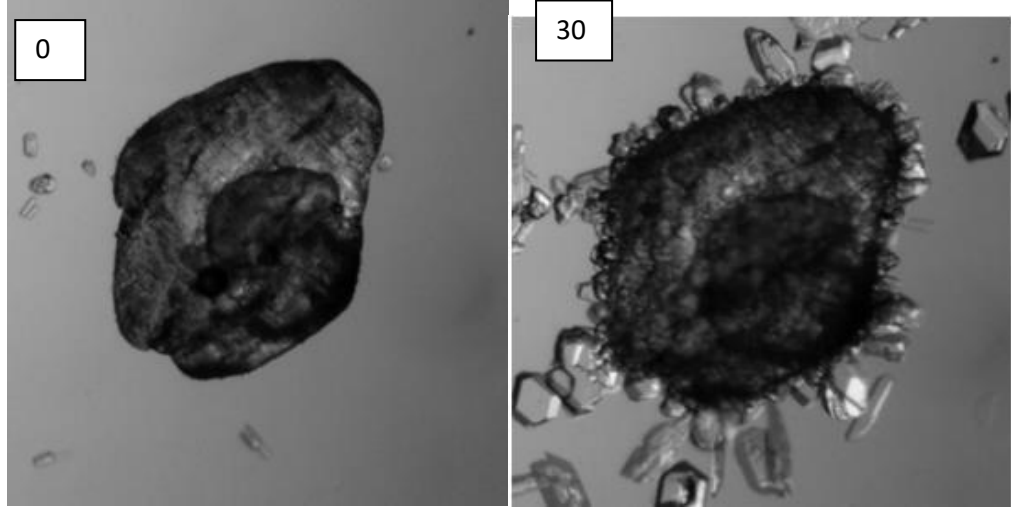
30 °C d.Ç. dT=3.1 °C (saf ortam, t= 0. dak ve t= 30 dak.)



30 °C d.Ç. dT= 4 °C (saf ortam, t= 0. dak ve t= 30 dak.)



50 °C d.Ç. dT= 1.1 °C (saf ortam, t= 0. dak ve t= 30 dak.)

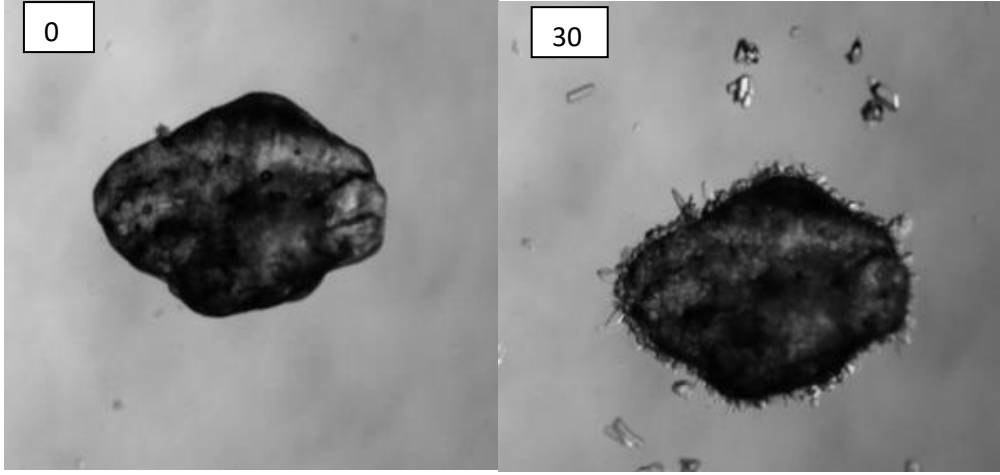


50 °C d.Ç. dT= 1.8 °C (saf ortam, t= 0. dak ve t= 30 dak.)

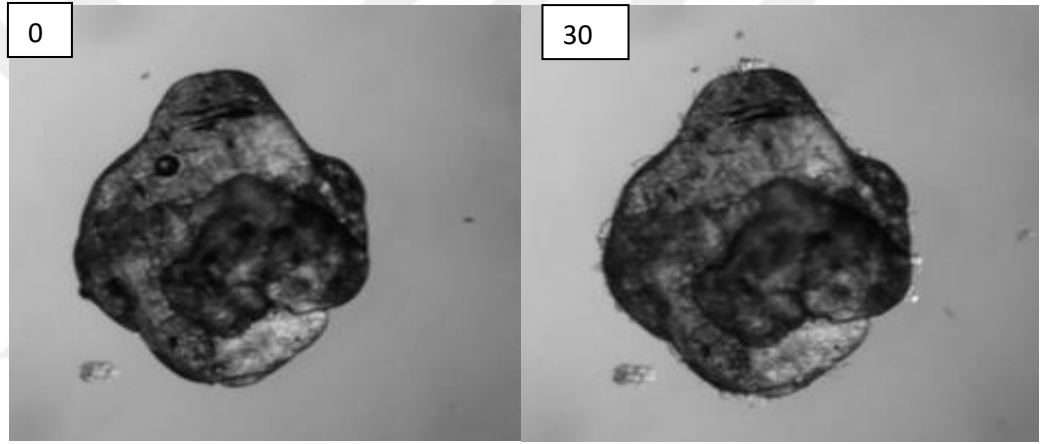
Şekil 4.67. 30 °C ve 50 °C doygun borik asit çözeltilerinde tek borik asit kristallerinin saf ortamda çeşitli aşırı doygunluklarda zamanla habit değişimi.

Şekil 4.67'de diğer yapılan bir çalışmada ise 50 °C de doygun borik asit kristallerine verilen 1.1 °C ve 1.8 °C aşırı doygunluk miktarlarında farklı zamanlarda büyütülen kristallerin mikroskopik fotoğrafları verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi yüksek sıcaklıklarda da verilen aşırı doygunlukta borik asit kristalleri düşük sıcaklıklardaki doygun çözeltilerde olduğu gibi dentritik yapıda büyümektedir. Bu sonuçlara göre borik asitinin dentritik büyümesi tamamen kristalografik yapısı ile ilgili olduğu ve sıcaklığa bağlı olmadığını söyleyebiliriz.

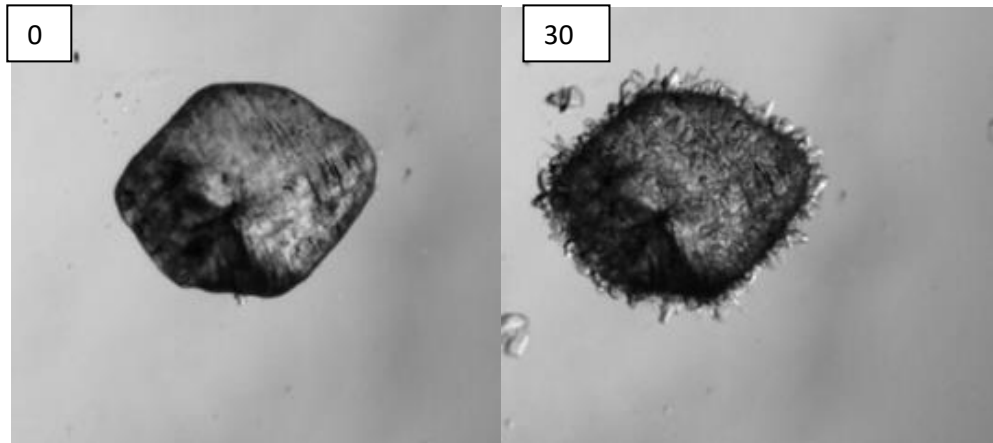
Şekil 4.68'de 30 °C 'de doygun borik asit çözeltilerine verilen farklı aşırı doygunluklarda farklı Ca safsızlığı konsantrasyonu varlığında ortama konulan tek borik asit kristallerinin zamana bağlı büyümesini gösteren mikroskopik fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 4.67'de görüleceği gibi dT=0.7-1.9 °C arasındaki aşırı doygunluklarda kristalin görünen alanlarında yine detritik büyümelerin olduğu fakat dentritik büyüme çözeltideki Ca safsızlığı konsantrasyonu arttıkça kristallerin dentritik büyümesinin azaldığı ve düşük seviyede dentritik bir büyümeden sonra çözeltideki aşırı doygunluk kristallerin yüzeyinde değil de çözelti ortamında yeni düzgün yapılu nükleilerin oluştuğu dT=0.8-1.3 ve 0.7 °C aşırı doygunluklu çözeltilerde görülebilir.



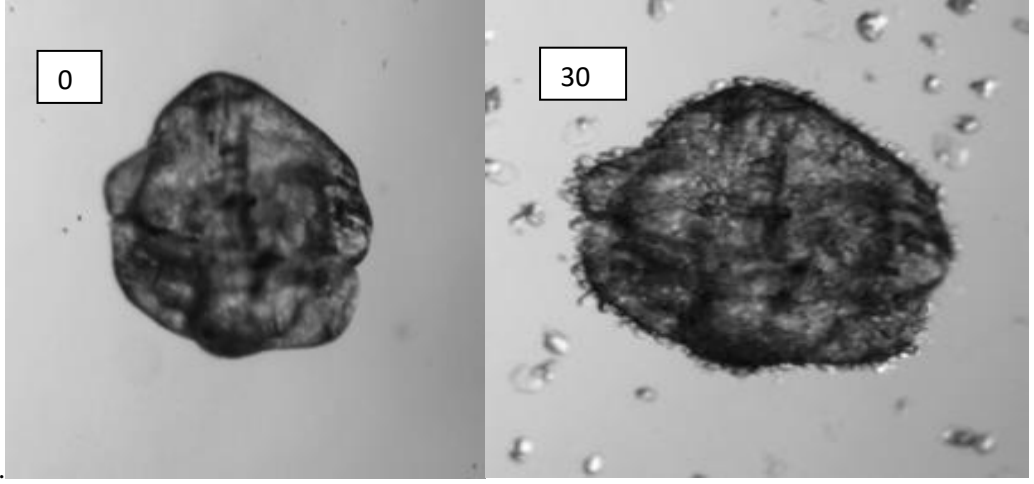
30 °C d.Ç. $dT= 1.9$ °C (500 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



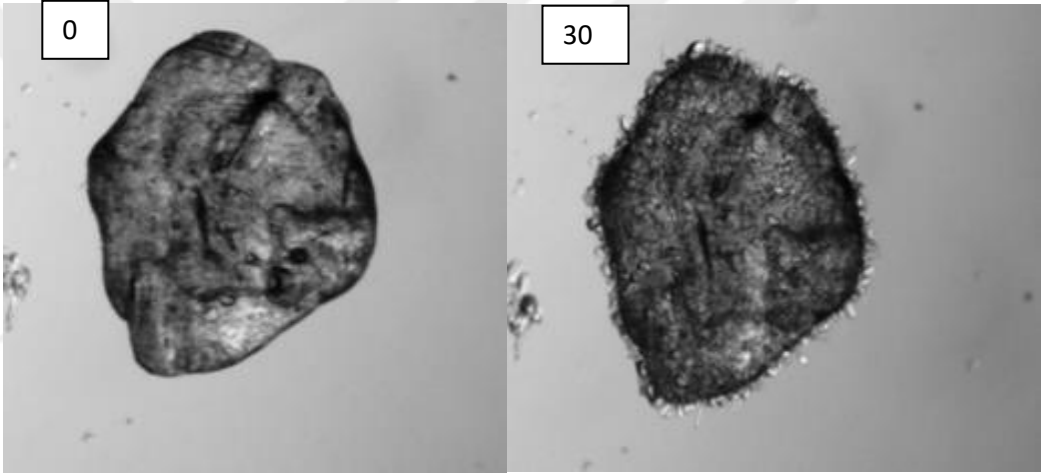
30 °C d.Ç. $dT= 1.1$ °C (500 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



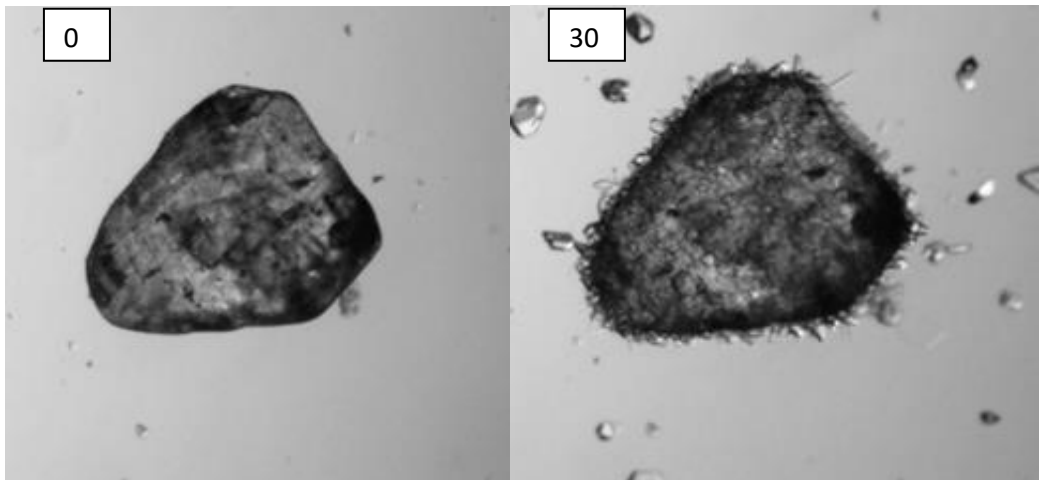
30 °C d.Ç. $dT= 1.3$ °C (1000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



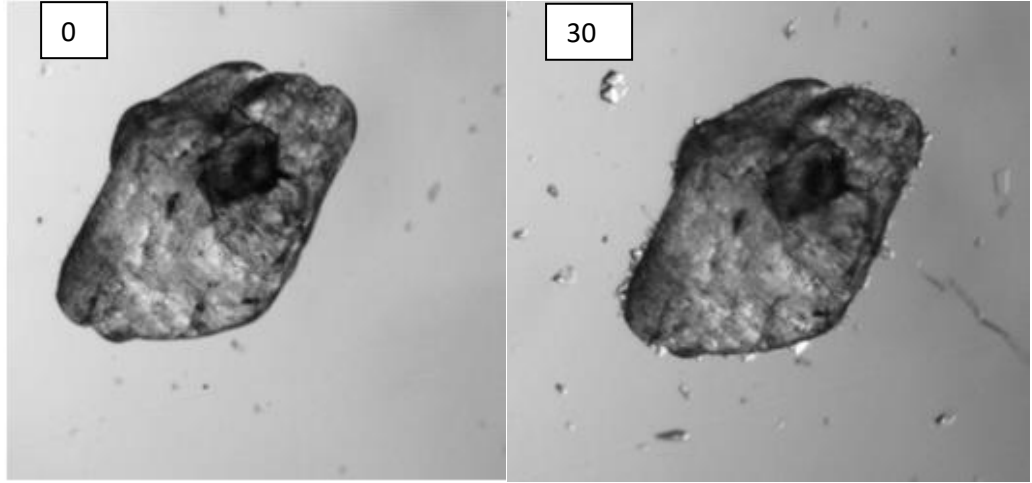
30 °C d.Ç. $\Delta T = 0,7$ °C (1000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



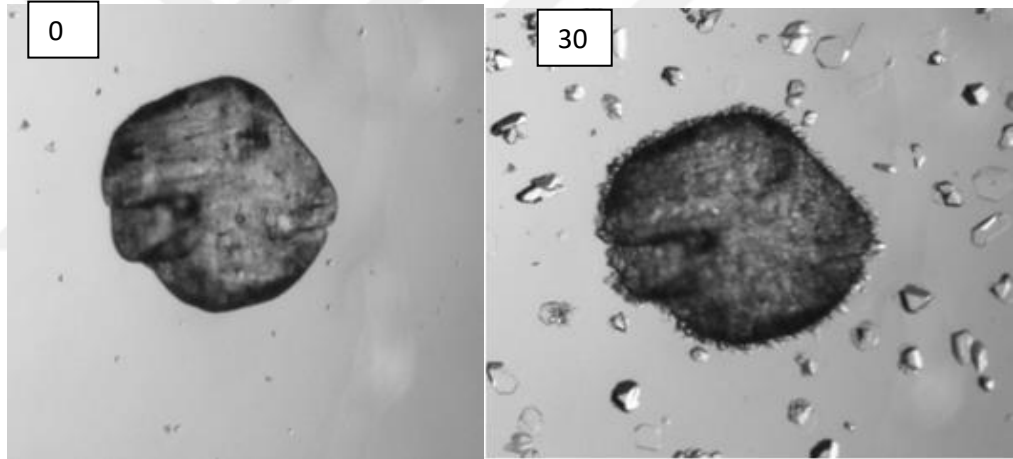
30 °C d.Ç. $\Delta T = 0,8$ °C (2000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



30 °C d.Ç. $\Delta T = 1,8$ °C (2000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



30 °C d.Ç. dT= 0.5 °C (3000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



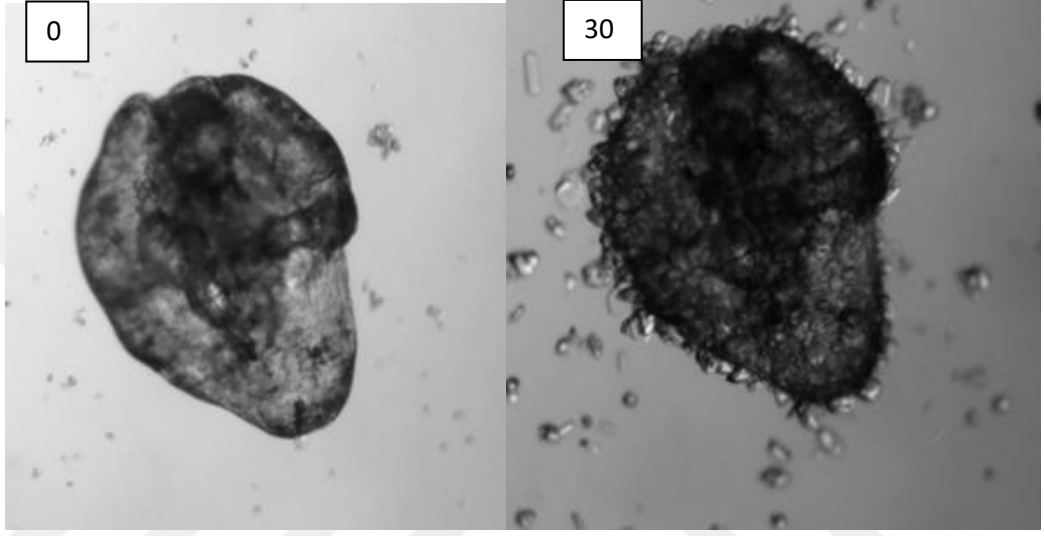
30 °C d.Ç. dT= 1.3 °C (3000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)

Şekil 4.68 30 °C doygun borik asit çözeltilisinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsantrasyonlarda Ca safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.

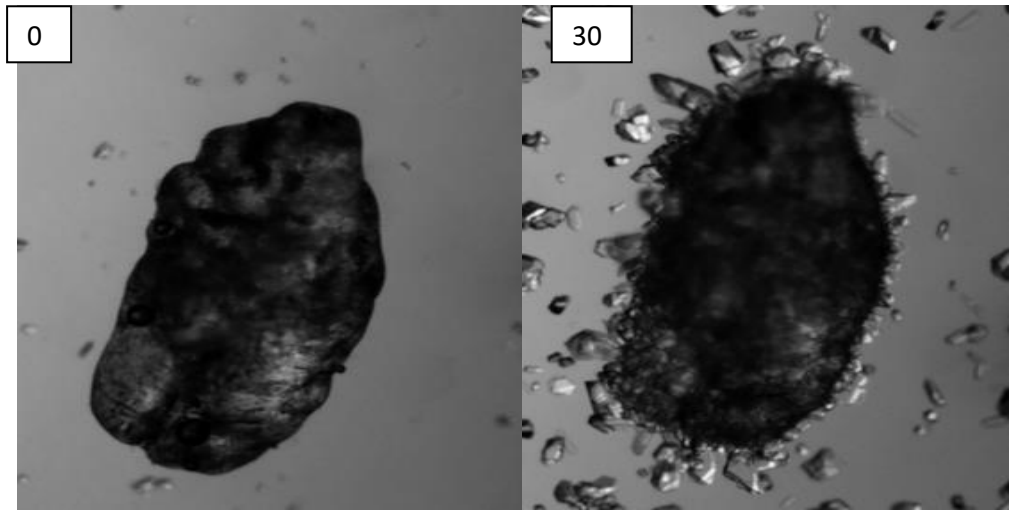
Şekil 4.69 'te 50 °C de doygun borik asit çözeltilerine verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı Ca safsızlığı ortamında konulan borik asit kristallerinin mikroskopik fotoğrafları verilmiştir. Tıpkı 30 °C de doygun borik asit kristallerinde olduğu gibi 50 C de doygun borik asit kristallerinde de farklı kalsiyum safsızlığı varlığında tek borik asit kristallerinin dentritik yapıda büyüdüğü fakat bu dentritik yapının saf ortama göre oldukça azaldığı ve çözeltiye verilen aşırı doygunluğun belirli bir değerinde sonra

çözeltide tek kristalin etrafında yeni nükleilerin oluşumuna neden olduğu mikroskobik fotoğraflarda görülebilir.

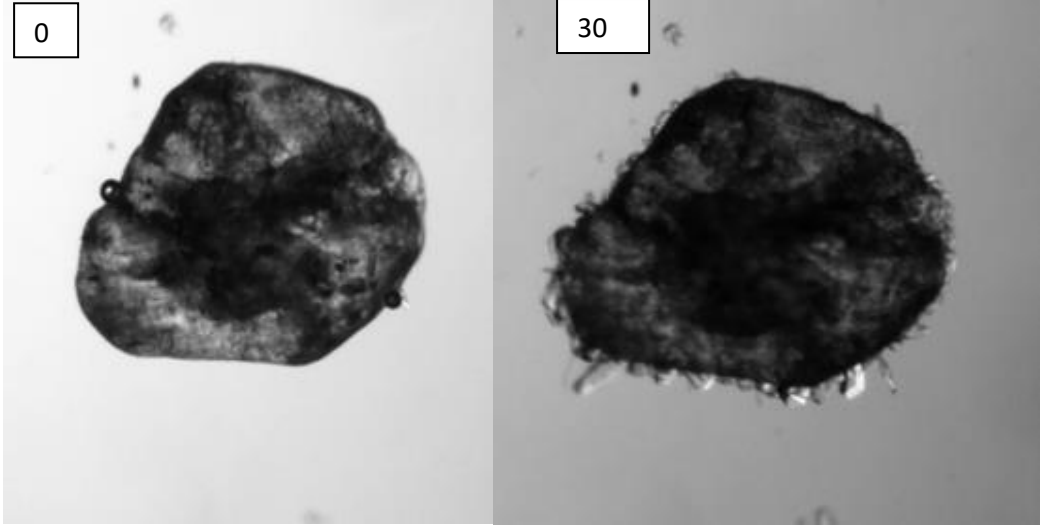
Sonuç olarak tek borik asit kristallerin Ca safsılığı varlığında dentritik büyüme davranışını bastırdığı kristallizasyon ortamında yeni nükleilerin oluşumunu artırdığı sonucuna varılmıştır.



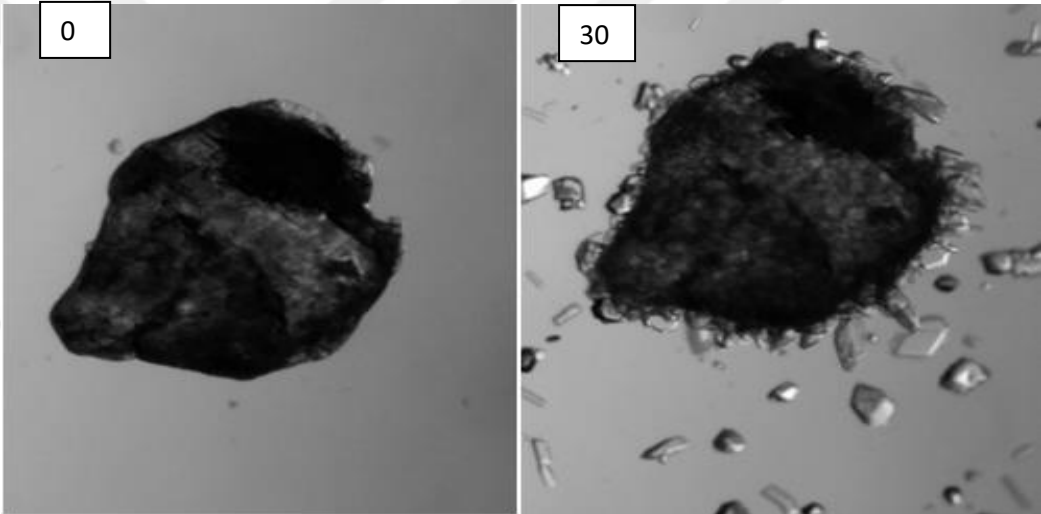
50 °C d.Ç. $dT= 1.3$ °C (500 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



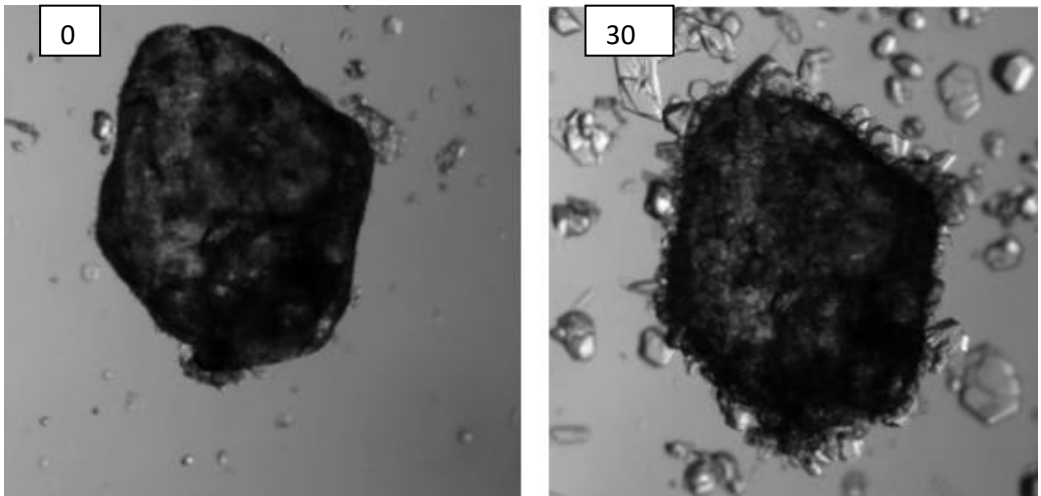
50 °C d.Ç. $dT= 1.4$ °C (500 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



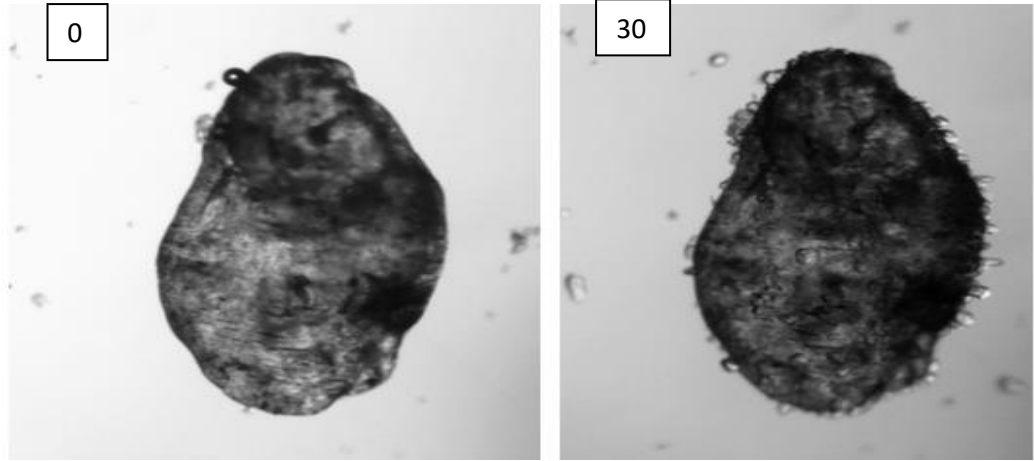
50 °C d.Ç. $dT= 0.6$ °C (1000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



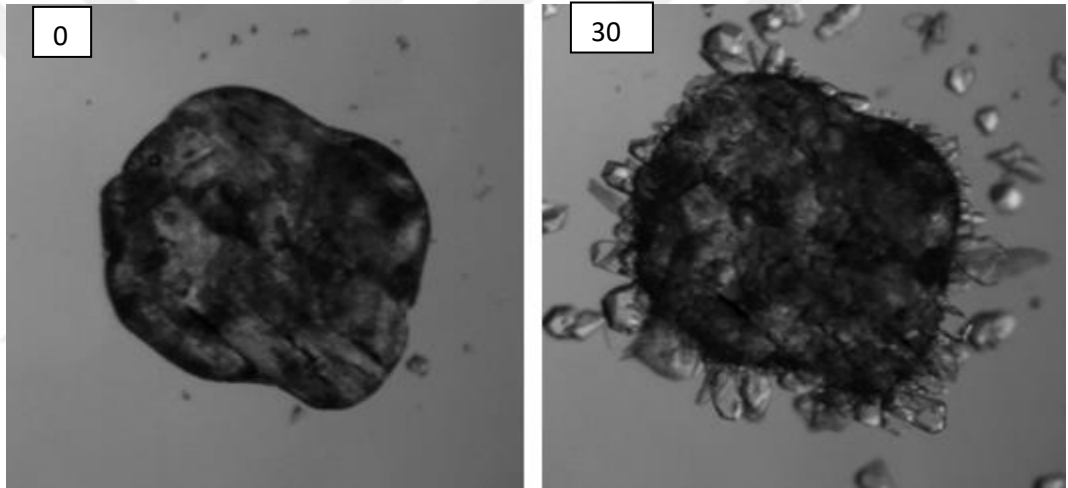
50 °C d.Ç. $dT= 1.2$ °C (1000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



50 °C d.Ç. $dT= 2.1$ °C (2000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



50 °C d.Ç. $dT= 0.35$ °C (3000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)

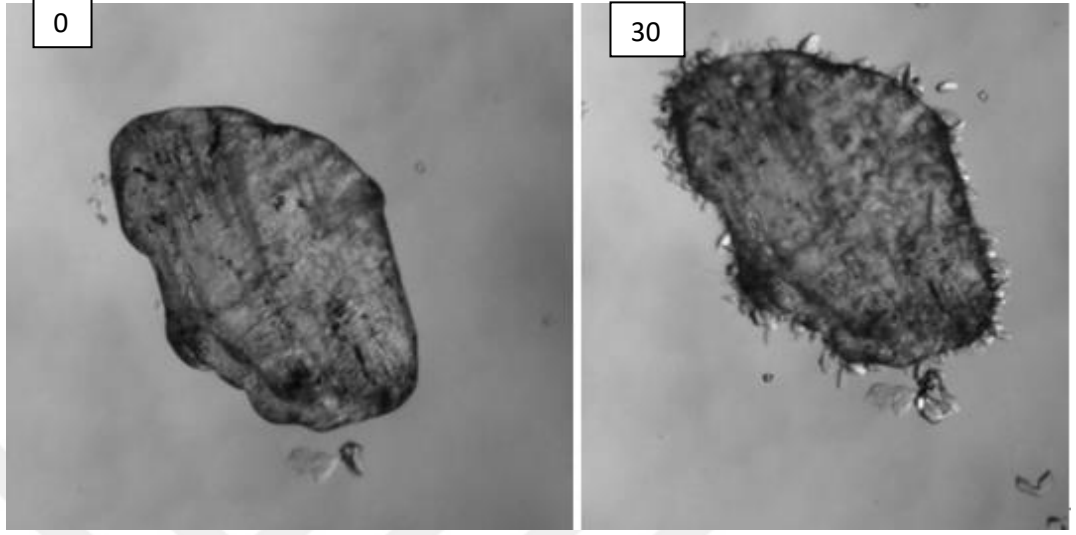


50 °C d.Ç. $dT= 1.3$ °C (3000 ppm Ca; t= 0. dak ve t= 30 dak.)

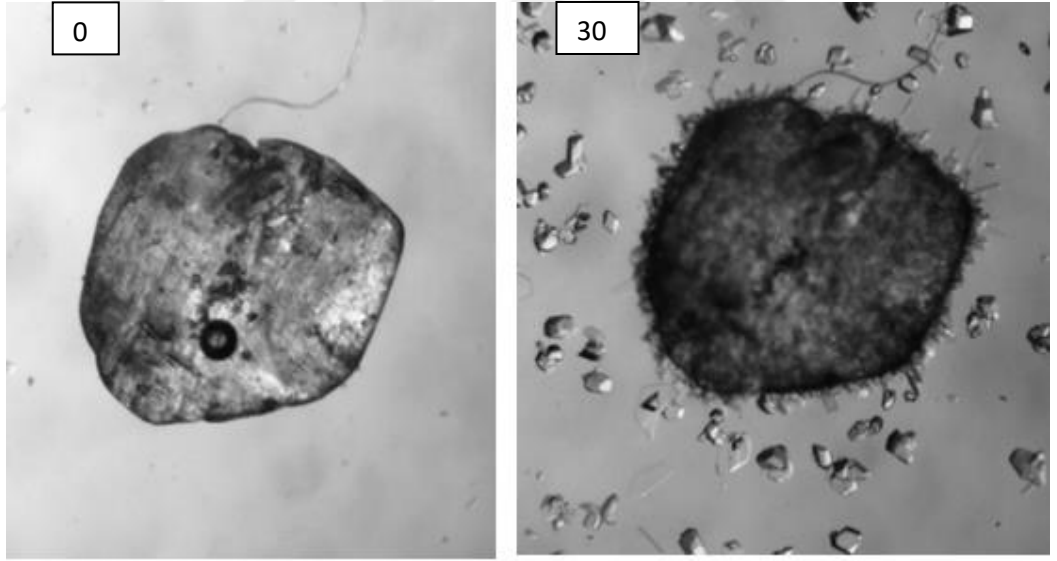
Şekil 4.69 50 °C doygun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsatrasyonlarda Ca safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.

Şekil 4.70'de 30 °C de doygun borik asit çözeltisi ortamında bulunan farklı konsatrasyonda bulunan Mg safsızlığının ortama konulan tek bir borik asit kristalinin mikroskopik fotoğrafları verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi çözelti ortamında 1000ppm Mg safsızlığı ve 25000 ppm Mg safsızlığı bulunması durumunda ortama konulan tek bir kristalin çevresinde büyümenin zayıf dentritik yapıda olduğu ve çözelti ortamında fazla miktarlardaki aşırı doygunluğun kristal yüzeyinde büyümei sağlamak yerine çözelti ortamında yeni nükleilerin oluşumuna neden olduğu ve bu

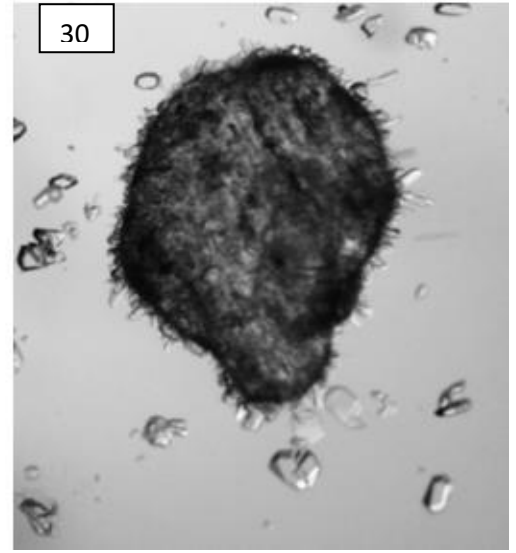
davranışın çözelti ortamındaki Ca safsılığı davranışı ile benzerlik gösterdiğini söyleyebiliriz.



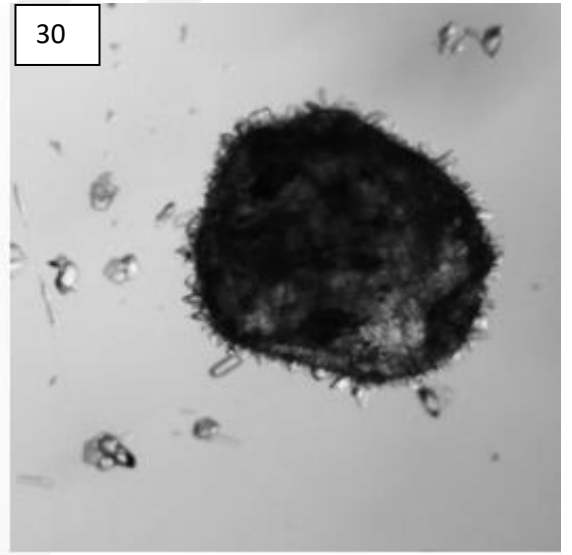
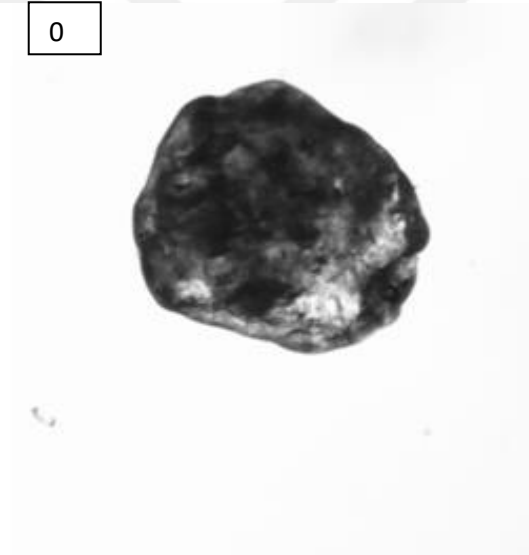
30 °C d.Ç. $dT= 0.9$ °C (1000 ppm Mg; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



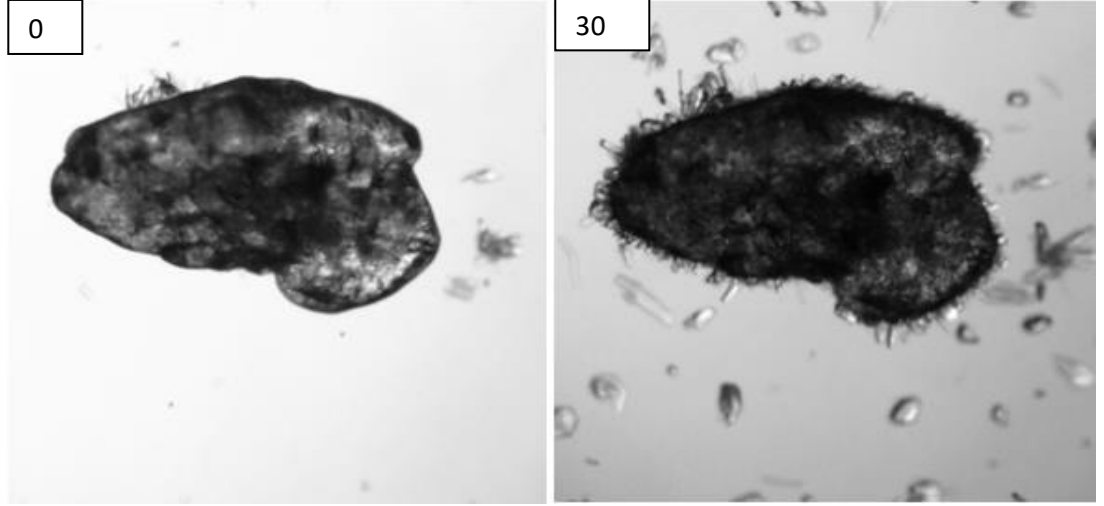
30 °C d.Ç. $dT= 1.3$ °C (1000 ppm Mg; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



30 °C d.Ç. $\Delta T = 1.3$ °C (5000 ppm Mg; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



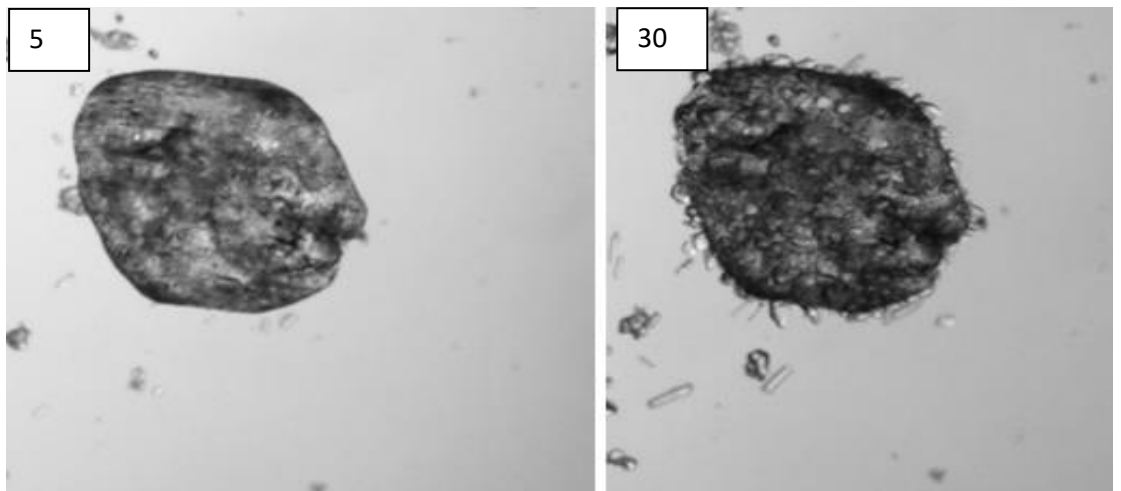
30 °C d.Ç. $\Delta T = 1.3$ °C (15000 ppm Mg; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



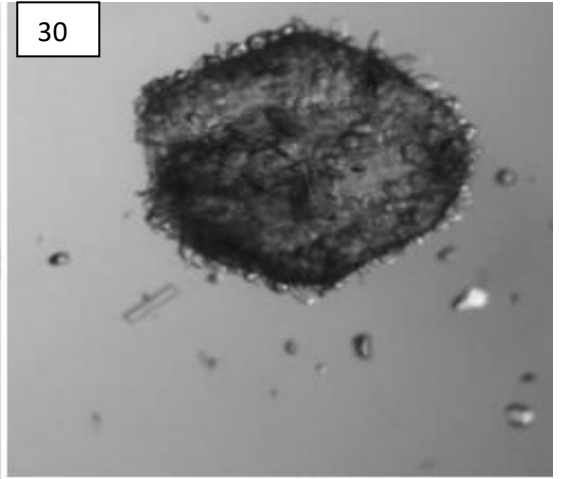
30 °C d.Ç. $dT= 1.3$ °C (25000 ppm Mg; $t= 0$. dak ve $t= 30$ dak.)

Şekil 4.70 30 °C doygun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsatrasyonlarda Mg safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.

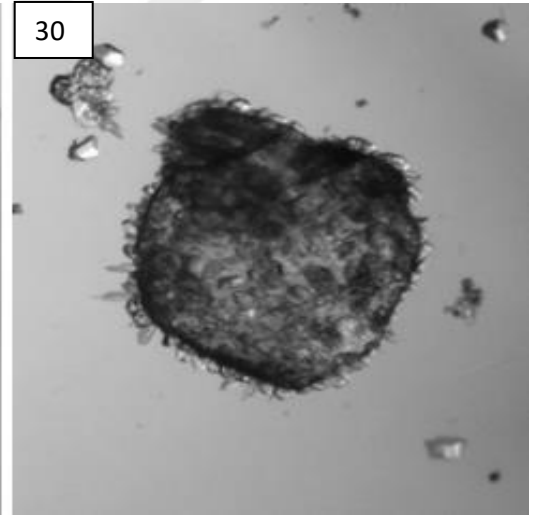
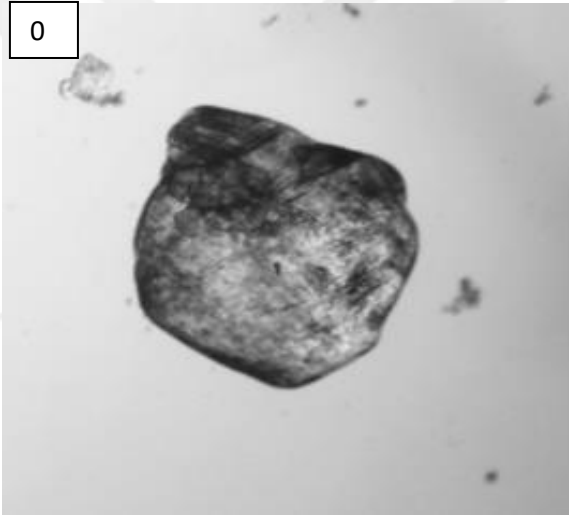
Bilindiği gibi borik asitin endüstriyel kristallizasyonu genellikle yüksek sıcaklıklarda ve/veya doygun çözeltilerde gerçekleşmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta aşırı doygun olan çözeltilerde Mg safsızlığı varlığında borik asit kristallerinin büyümesi önem arz etmektedir. Şekil 4.71'de 40 °C de doygun ve farklı konsatrasyonlarda Mg safsızlığı içeren çözelti ortamına konulan tek kristallerin mikroskopik fotoğrafları verilmiştir.



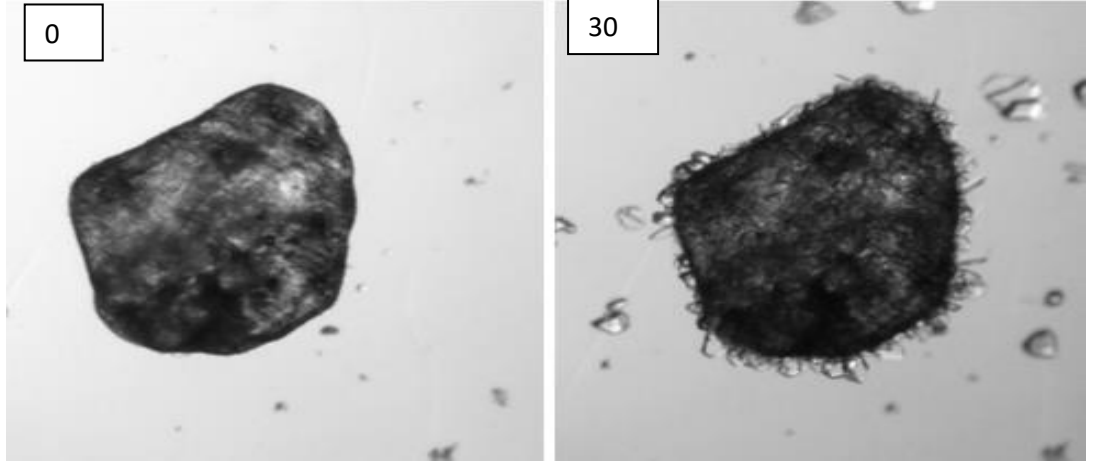
40 °C d.Ç. $dT= 0.7$ °C (1000 ppm Mg; $t= 0$. dak ve $t= 30$ dak.)



40 °C d.Ç. dT= 0.7 °C (5000 ppm Mg; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



40 °C d.Ç. dT= 0.7 °C (15000 ppm Mg; t= 0. dak ve t= 30 dak.)

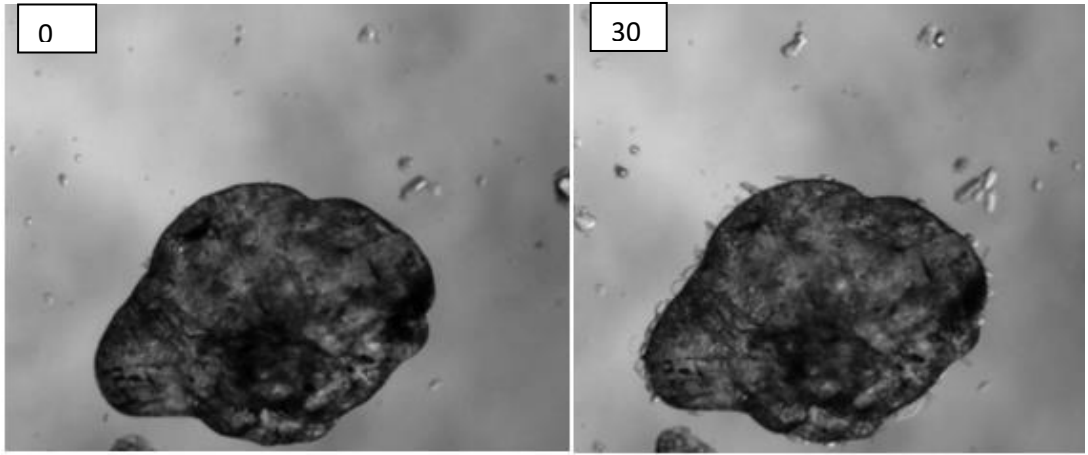


40 °C d.Ç. dT= 0.7 °C (25000 ppm Mg; t= 0. dak ve t= 30 dak.)

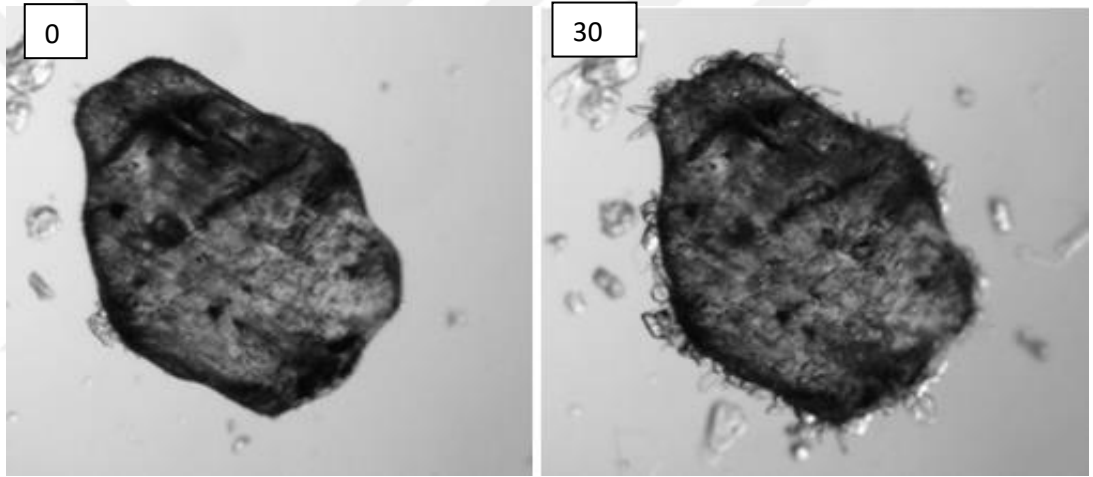
Şekil 4.71 40 °C doygun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doygunluk ve farklı konsantrasyonlarda Mg safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.

Bu şekillerde görüleceği gibi tüm görüntülerdeki aşırı doygunluk aynı olmasına rağmen çözeltideki Mg safsızlık konsantrasyonu farklı olarak alınmıştır. Çözeltide aynı aşırı doygunluk ortamında ve farklı Mg safsızlığı varlığında büyütülen borik asit kristallerin dentritik yapılarını fazla değiştirmedeği görülebilir. Fakat her üç şekilde bulunan aşırı doygunluğun belirli bir miktarı kristal yüzeyine çökerken kalan aşırı doygunluk yeni kristal nükleilerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu davranışın 0.7 °C gibi düşük bir aşırı doygunlukta gerçekleşmesi çözelti ortamında Mg safsızlığı varlığında metastabil bölgede heterojen nükleasyonu zorlamaktadır.

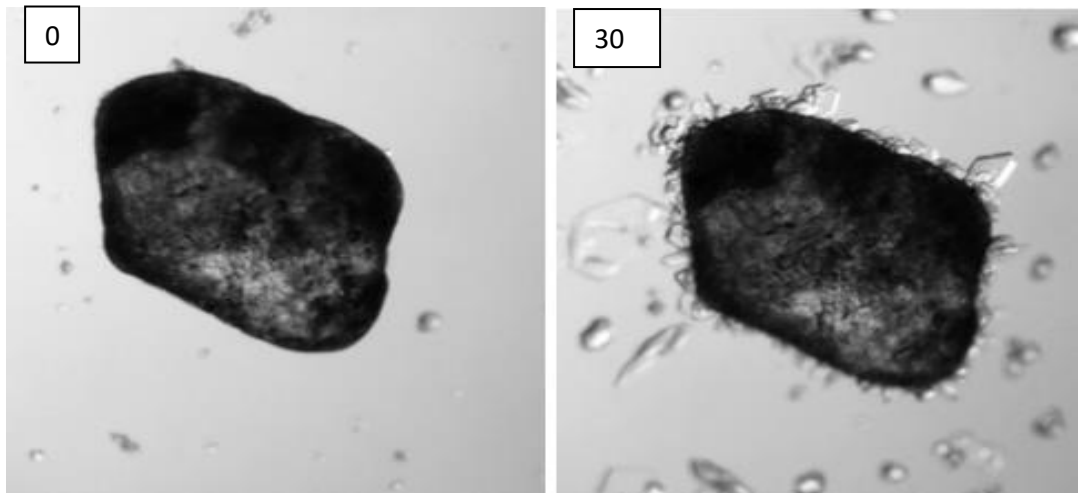
Daha önceden de ifade edildiği gibi kolemanitte borik sit üretiminde reaktanlardan birinin H₂SO₄ olması nedeniyle çözelti ortamında bu safsızlığın kaçınılmaz olması nedeniyle etkisinin incelenmesi önem arz etmektedir. Şekil 4.72 30 °C de doygun borik asit çözeltisi ortamında bulunan farklı konsantrasyonlardaki H₂SO₄ varlığında ortama konulan tek borik asit kristallerinin zamana bağlı olarak mikroskopik fotoğrafları verilmiştir. Bu fotoğraflarda görüleceği gibi çözelti ortamında H₂SO₄ konsantrasyonu arttıkça kristal yüzeyinde oluşan dentritik yapılar artmakta ve belirli kristal büyümesinden sonra çözeltide kalan aşırı doygunluk ortamda yeni nükleilerin oluşmasını sağlamaktadır. H₂SO₄ safsızlığı varlığında borik asit kristallerinin etrafında oluşan dentritik yapı Ca ve Mg safsızlıklarına göre daha sağlam ve büyük yapıda olduğu ilgili mikroskopik fotoğraflarında görülebilir.



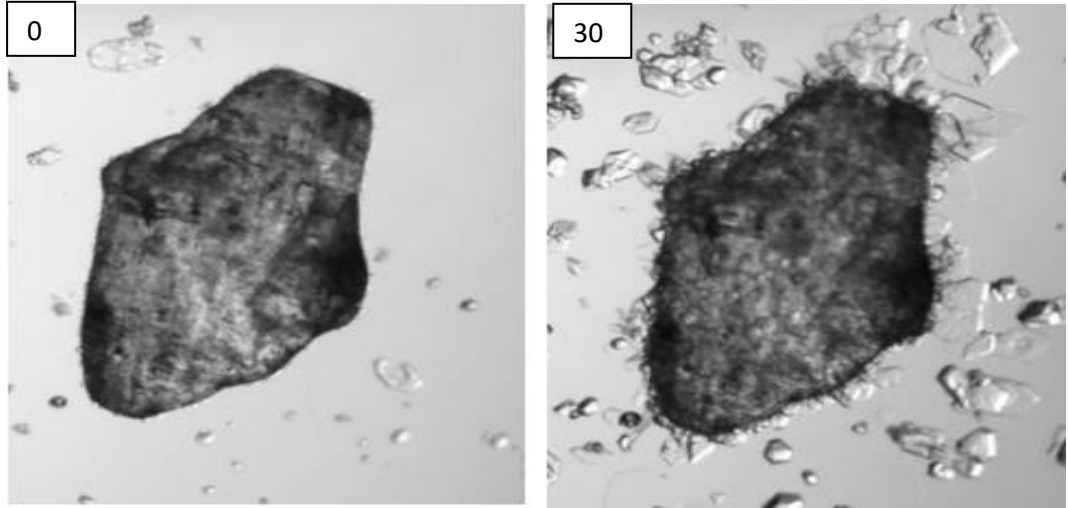
30 °C d.Ç. $\Delta T = 0.5$ °C (5000 ppm H₂SO₄; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



30 °C d.Ç. $\Delta T = 0.5$ °C (10000 ppm H₂SO₄; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



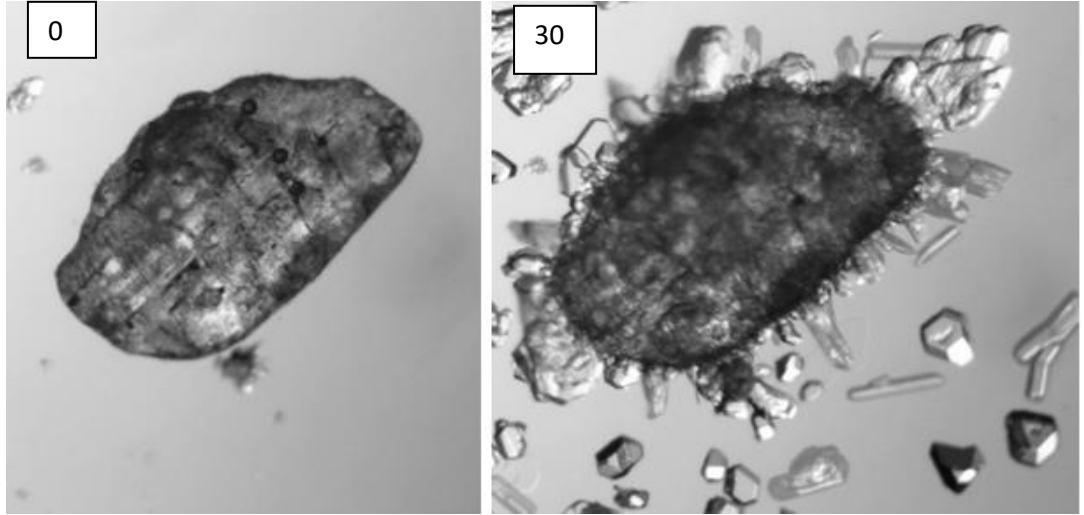
30 °C d.Ç. $\Delta T = 0.5$ °C (15000 ppm H₂SO₄; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



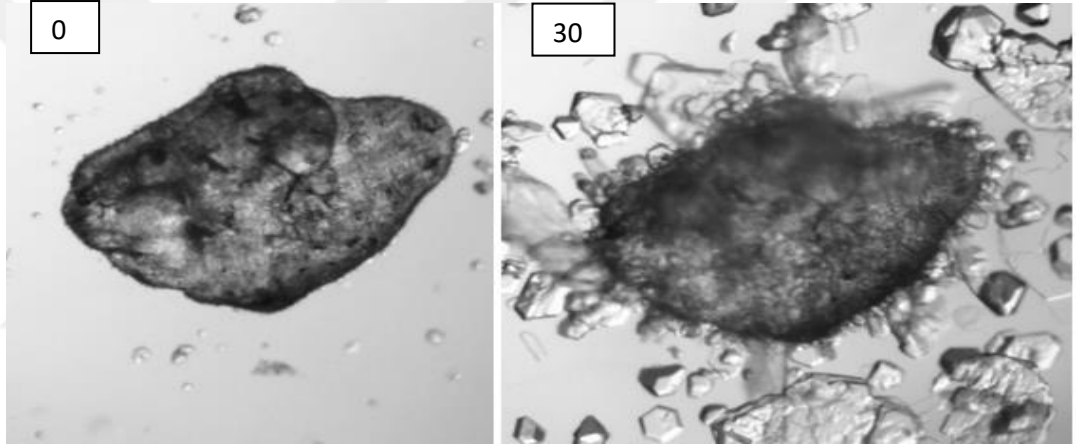
30 °C d.Ç. dT= 0.5 °C (20000 ppm H₂SO₄; t= 0. dak ve t= 30 dak.)

Şekil 4.72 30 °C doymun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doymunluk ve farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.

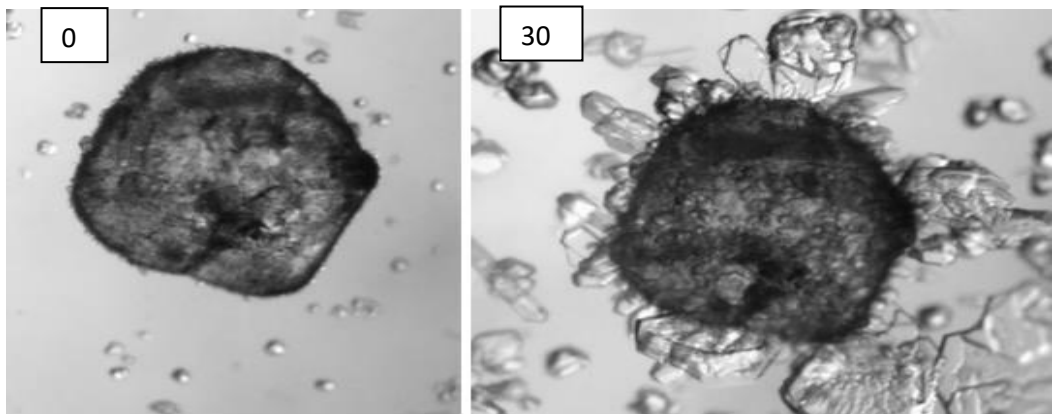
Şekil 4.73'de ise 50 °C de doymun borik asit çözeltilerine konulan farklı konsantrasyonlardaki H₂SO₄ safsızlığı varlığında çözelti ortamına konulan tek borik asit kristallerinin mikroskobik fotoğrafları verilmiştir. Bütün kristallerde büyüme sırasında çökeltiye verilen aşırı doymunluk dT= 1.8 C olup çözelti ortamında sadece H₂SO₄ konsantrasyonu değiştirilerek kristal habit yapısına etkisi incelenmiştir. Şekillerede görüleceği gibi çözelti ortamında H₂SO₄ konsantrasyonu artıkça kristal etrafında daha büyük detritik yapılar oluşmakta ve tüm safsızlık konsantrasyonlarında kristal dışındaki bölgelerde de yeni nükleilerin oluştuğu görülebilir.



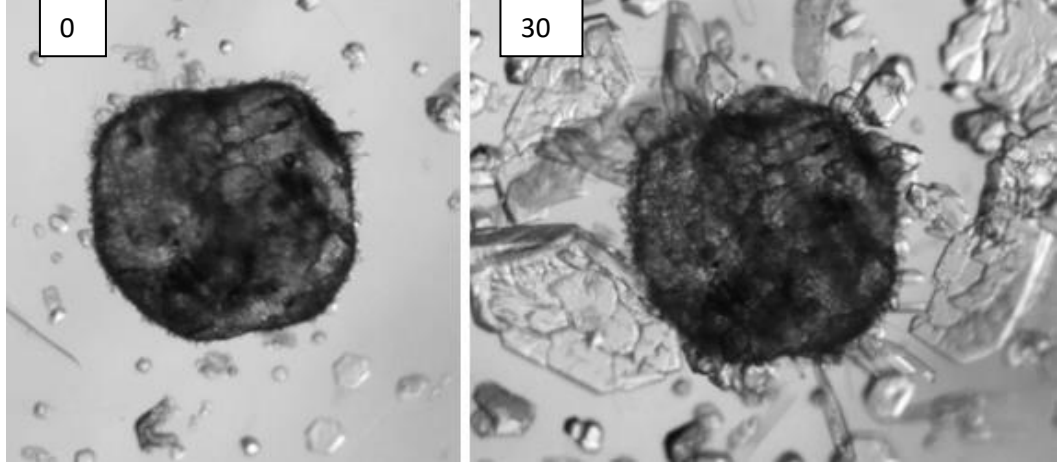
50 °C d.Ç. $\Delta T = 1.8$ °C (5000 ppm H_2SO_4 ; t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



50 °C d.Ç. $\Delta T = 1.8$ °C (10000 ppm H_2SO_4 ; t= 0. dak ve t= 30 dak.)



50 °C d.Ç. $\Delta T = 1.8$ °C (15000 ppm H_2SO_4 ; t= 0. dak ve t= 30 dak.)

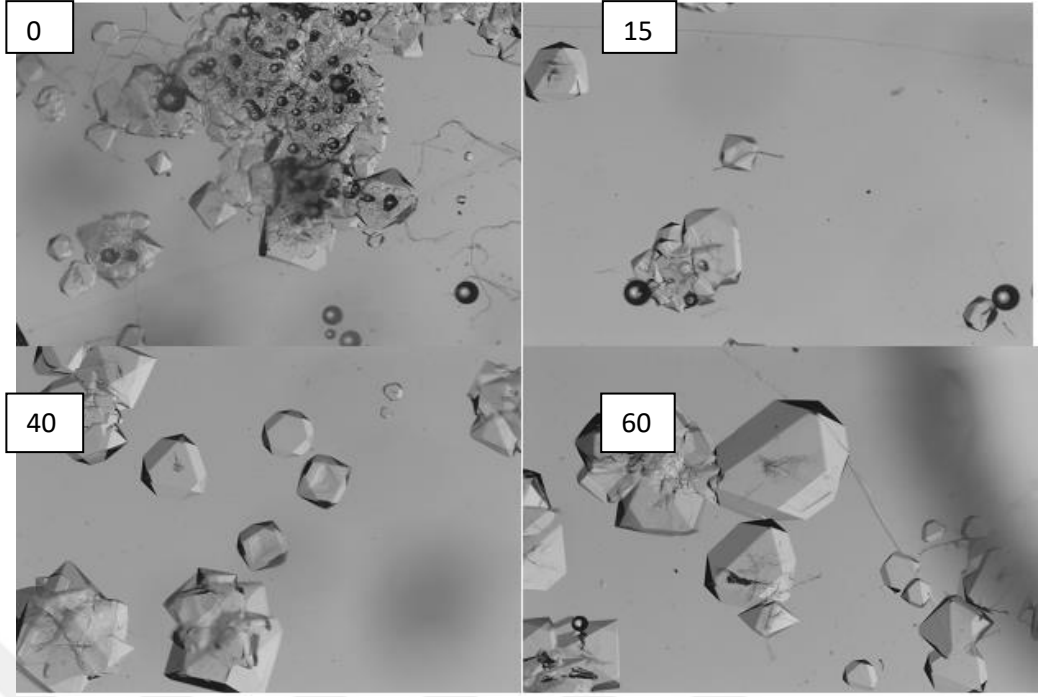


50 °C d.Ç. dT= 1.8 °C (25000 ppm H₂SO₄; t= 0. dak ve t= 30 dak.)

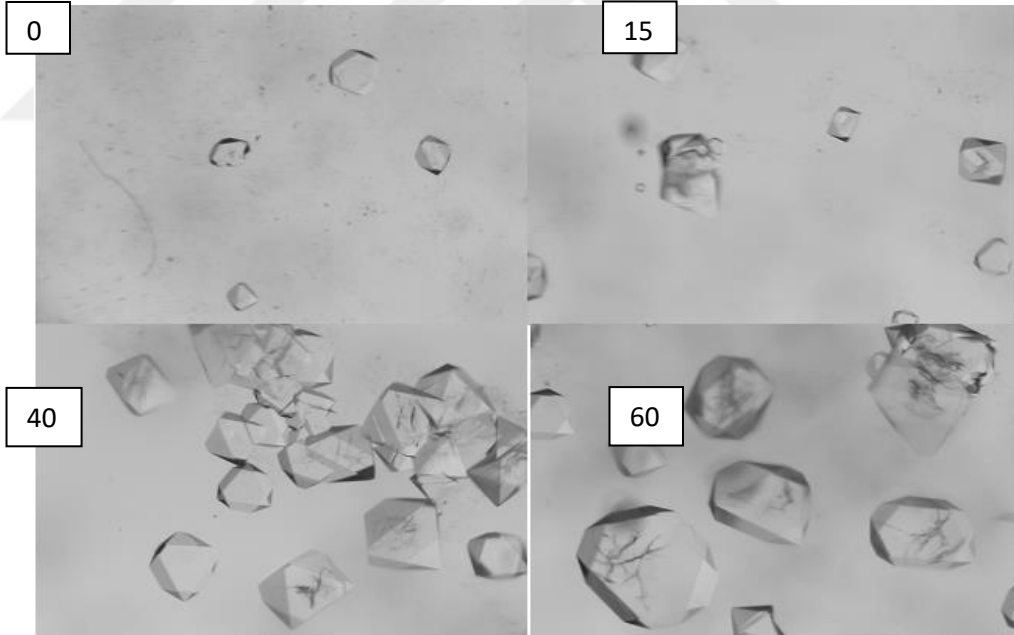
Şekil 4.73 50 °C doymun borik asit çözeltisinde verilen farklı aşırı doymunluk ve farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ safsızlığı varlığında ortama konulan tek bir borik asit kristallerinin zamanla büyüme davranışı.

4.3.1. CaCl₂ Safsızlığının Kristal Habit Değişimine Etkinliği

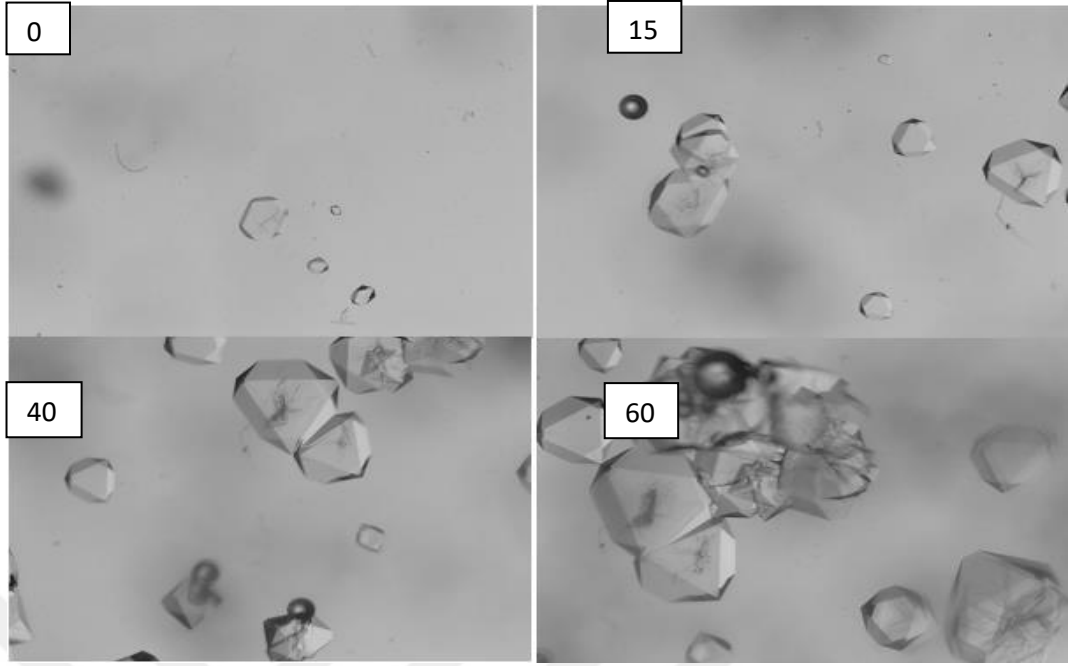
Şekil 4.74-4.75'te 100-1000 ppm arasında CaCl₂ içeren 80 °C'de NEOBOR marka boraks pentahidrat ile hazırlanan doymun çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Şekillerde görüleceği gibi 500 ppm CaCl₂ den daha yüksek konsantrasyonlarda safsızlık varlığında çözeltilerde oluşan borak pentahidrat kristallerinin sayısı azalmakta ve kalsiyum klorürün çözülmemesi nedeniyle oluşan kristallerin üzerinde birikmektedir. Şekil 4.74-4.75'te görüleceği gibi homjen çözeltilerde oluşan boraks pentahidrat kristalleri borik asitteki gibi dentritik yapıda olmayıp ikizleme ve aglomerasyonla oluşmaktadır.



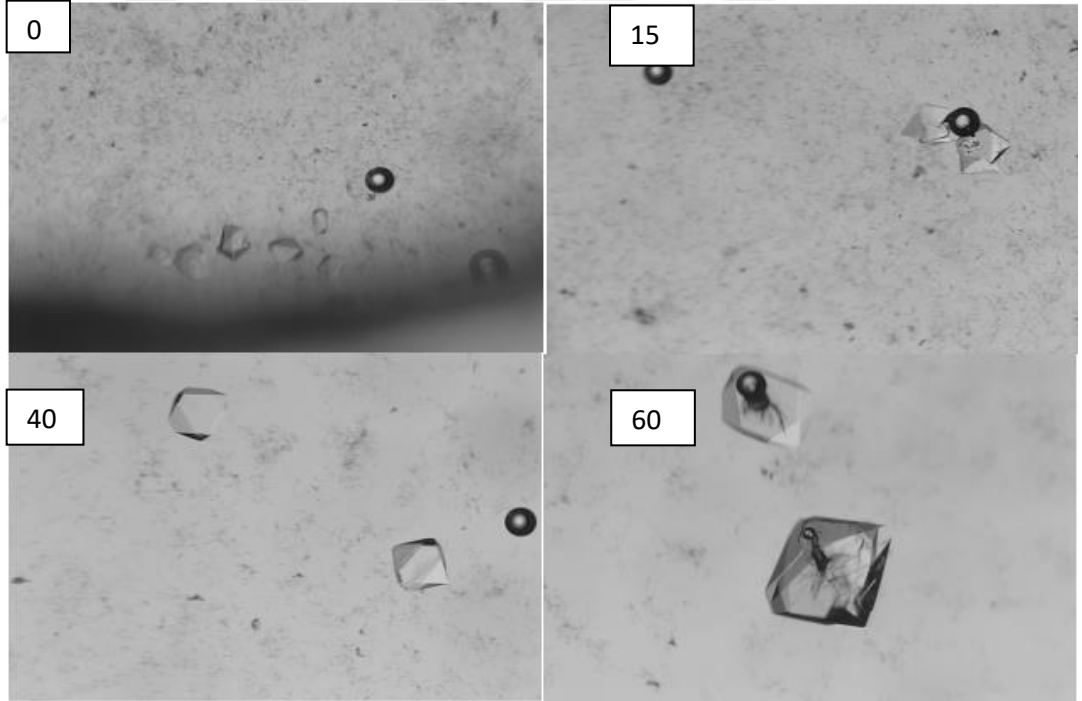
Şekil 4.74. 100 ppm CaCl_2 varlığında 80°C 'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.74.1 200 ppm CaCl_2 varlığında 80°C 'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



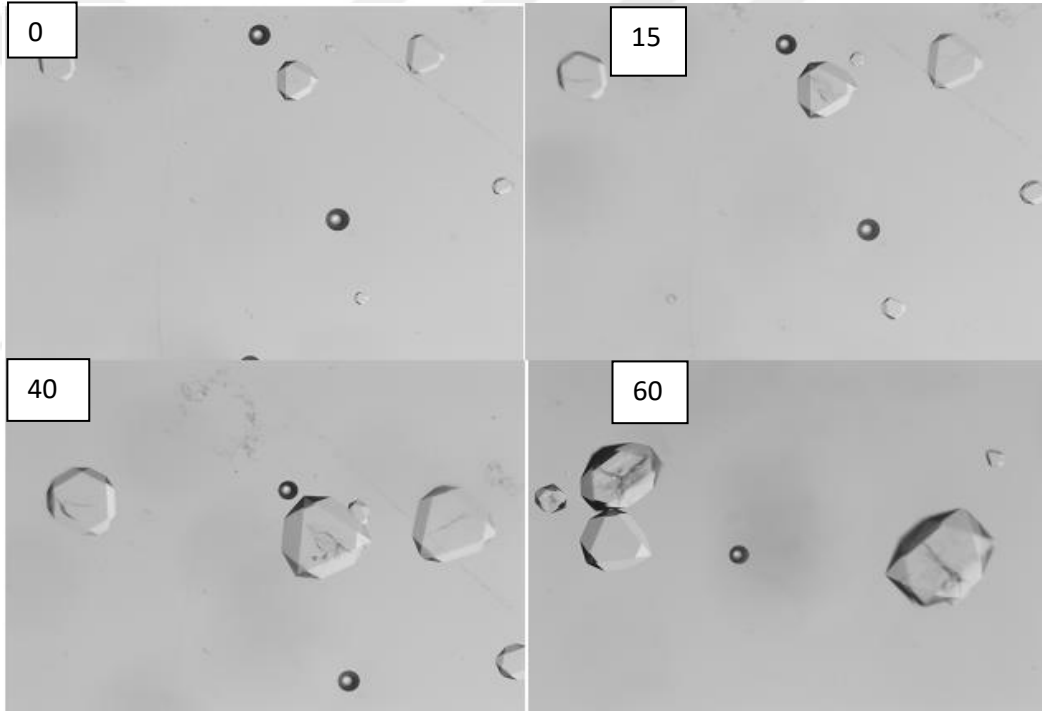
Şekil 4.75. 500 ppm CaCl_2 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



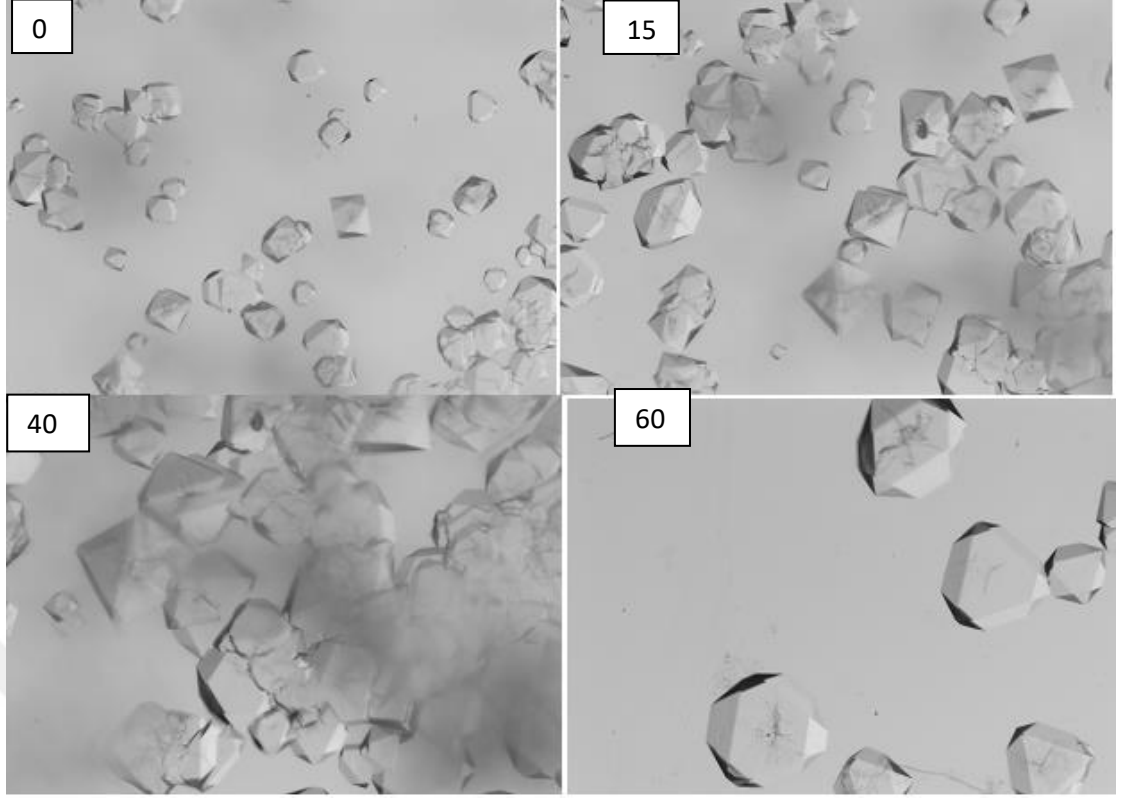
Şekil 4.75.1 1000 ppm CaCl_2 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri

4.3.1.1. CaSO₄ Safsızlığının Boraks Pentahidrat Kristallerinin Oluşumuna Etkisi

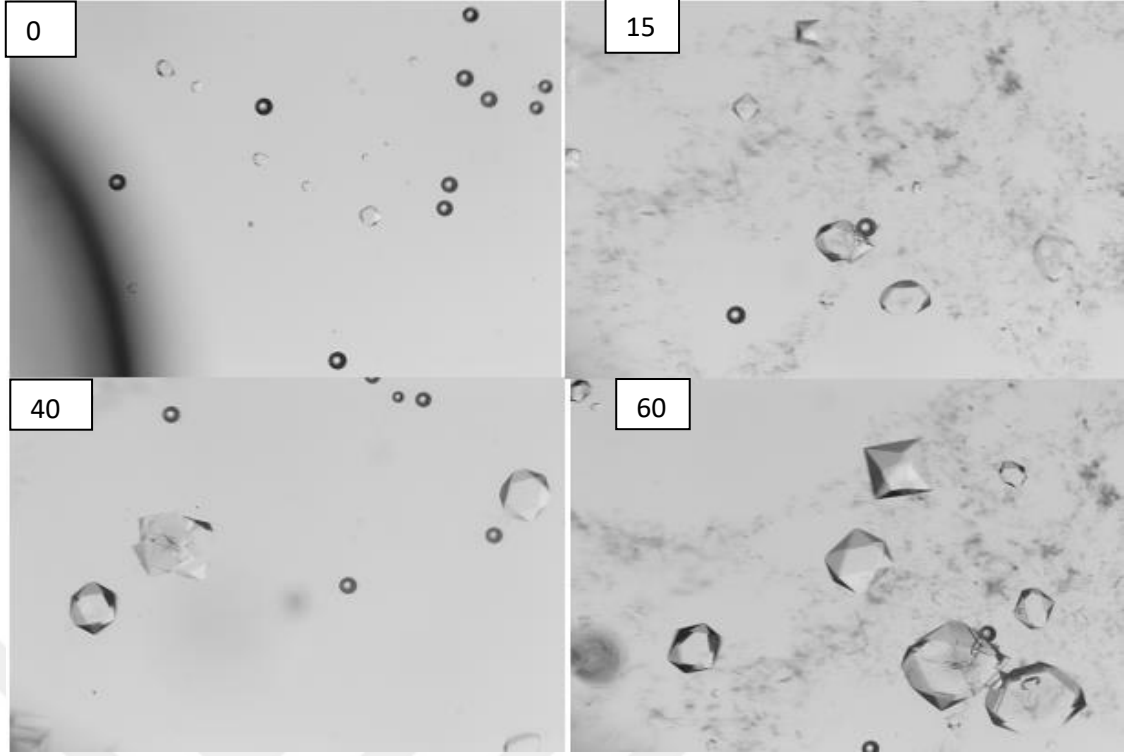
Şekil 4.76-4.79'de 100-1000 ppm arasında CaSO₄ içeren 80 °C'de NEOBOR marka boraks pentahidrat ile hazırlanan doymun çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Şekillerde görüleceği gibi 500 ppm CaSO₄ den daha yüksek konsantrasyonlarda safsızlık varlığında çözeltide oluşan borak pentahidrat kristallerinin sayısı azalmakta ve kalsiyum sülfür çözülmemesi nedeniyle oluşan kristallerin üzerinde birikmektedir. CaSO₄ safsızlığı varlığında çözelti ortamında oluşan nükleilerin aglomerasyon ve ikizleme fazla görülmemektedir. Buda SO₄-2 anyonu varlığının bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır. Fakat 500 ppm ve üzerindeki CaSO₄ konsantrasyonlarında kristal yüzeyinde ve kristallizasyon ortamında safsızlığın neden olduğu mikroskopik fotoğraflarda görülebilir.



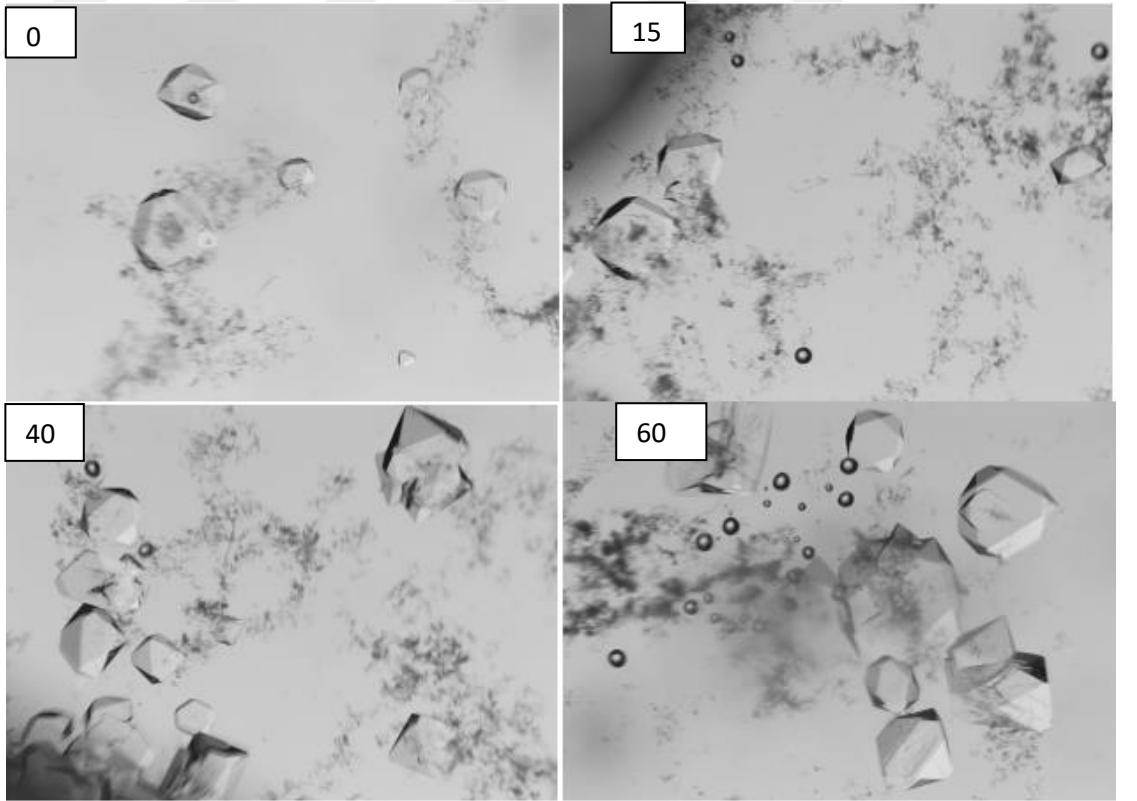
Şekil 4.76. 100 ppm CaSO₄ varlığında 80°C'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.77. 200 ppm CaSO_4 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



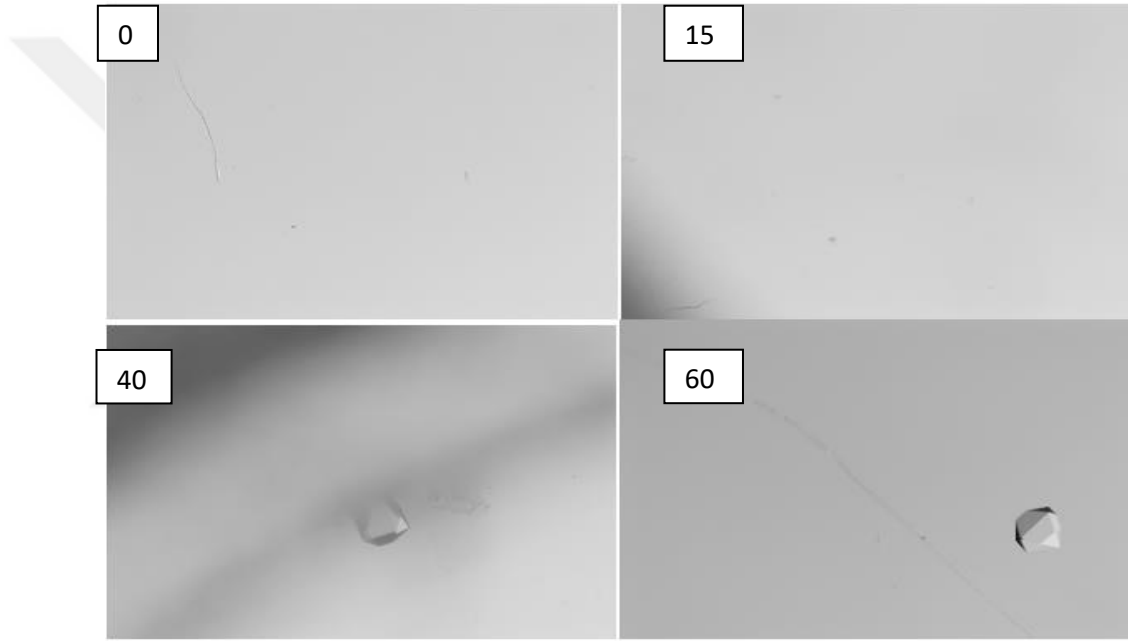
Şekil 4.78. 500 ppm ppm CaSO₄ varlığında 80⁰C'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65⁰C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



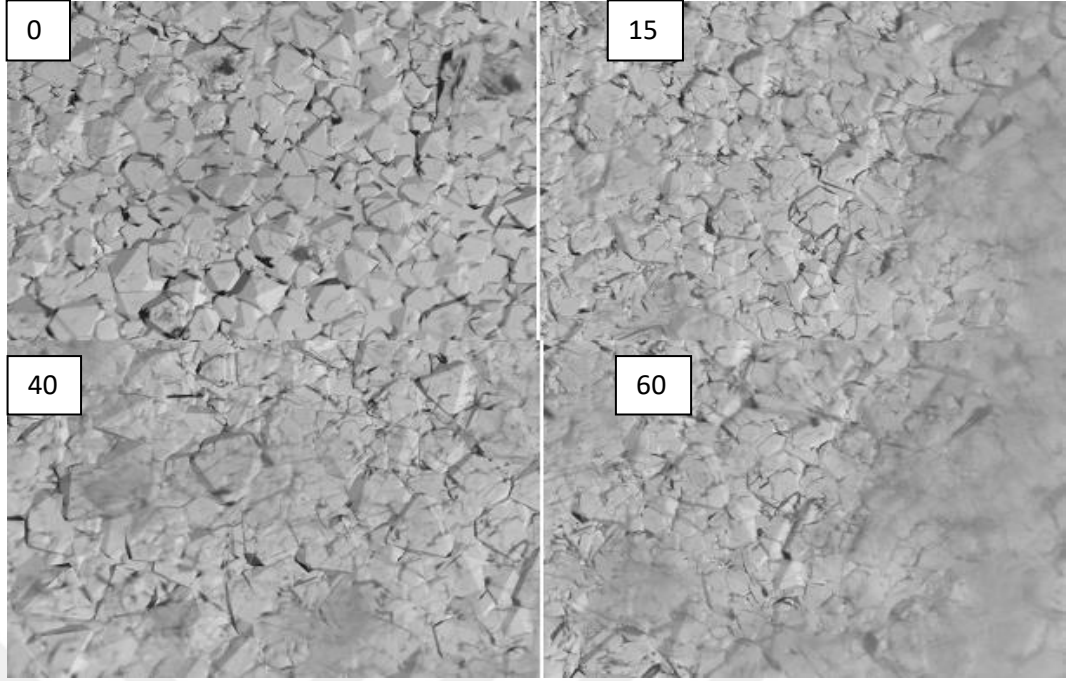
Şekil 4.79. 1000 ppm CaSO₄ varlığında 80⁰C'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65⁰C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüler

4.3.2. MgCl₂ Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisi

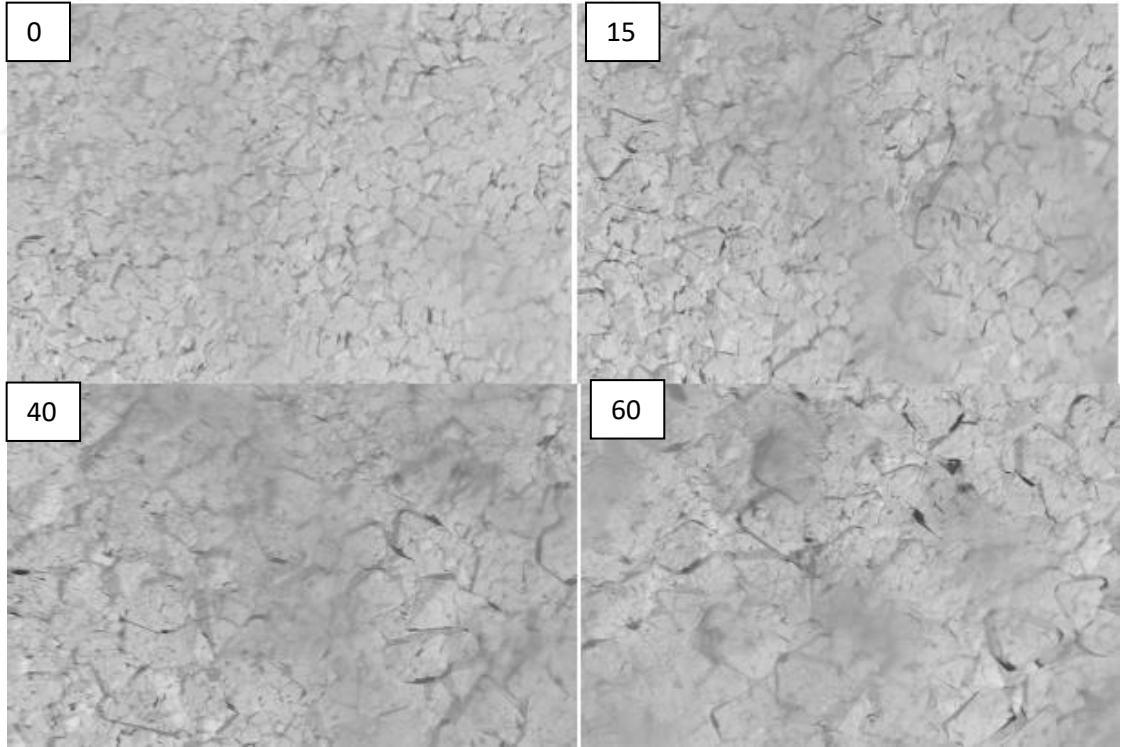
Şekil 4.80-4.84'de 100-1000 ppm arasında MgCl₂ safsızlığı içeren ve Şekil 4.84'te ise saf 80 °C'de NEOBOR marka boraks pentahidrat ile hazırlanan doymuş çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Şekillerde görüleceği gibi 200-500 ppm MgCl₂ safsızlığı varlığından çözeltilerde oluşan boraks pentahidrat kristallerinin sayısı oldukça artmakta ve hücrenin tabanını kaplamaktadır. Fakat 1000 ppm MgCl₂ safsızlığı varlığında ise oluşan boraks pentahidrat kristallerinin sayısı azalmaktadır.



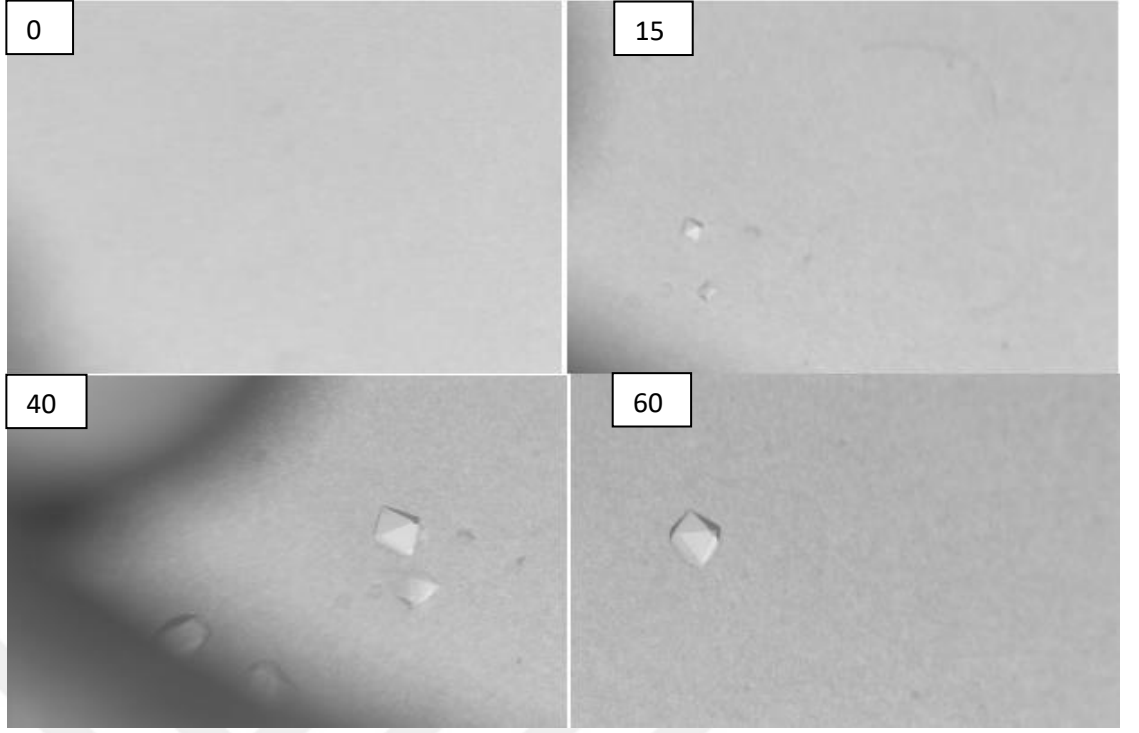
Şekil 4.80. 100 ppm MgCl₂ varlığında 80°C'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



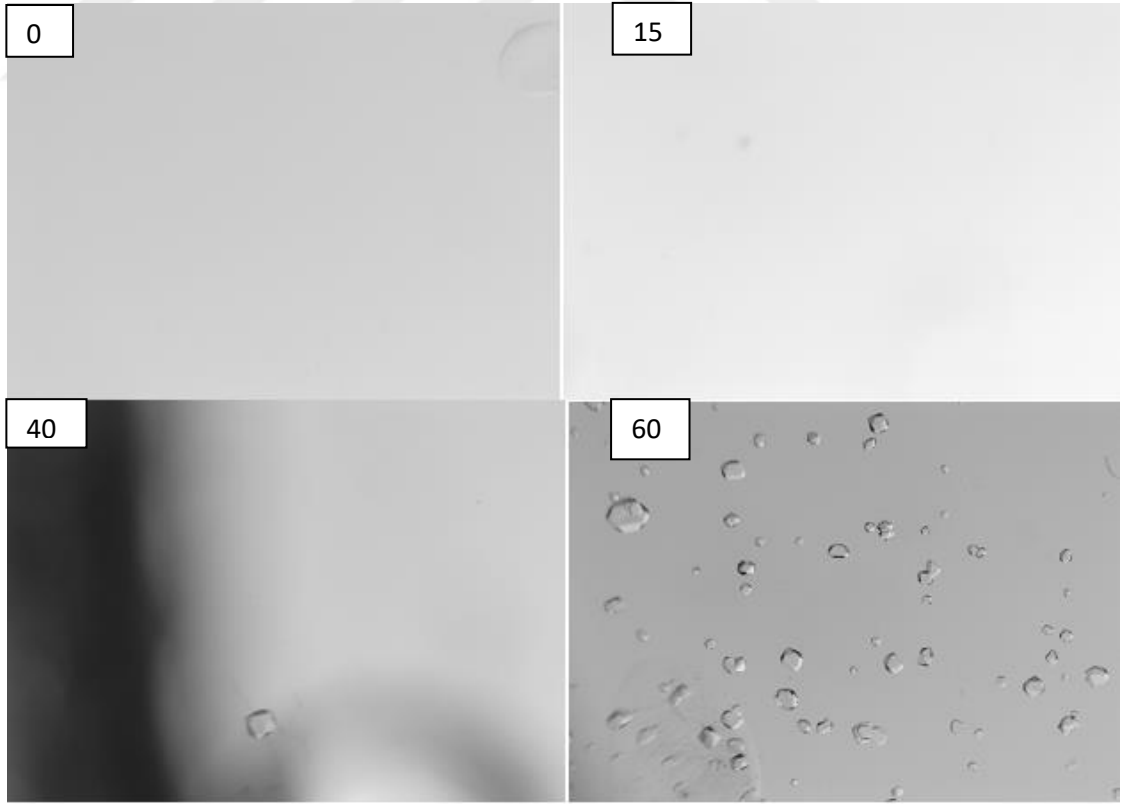
Şekil 4.81. 200 ppm $MgCl_2$ varlığında $80^{\circ}C$ 'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



Şekil 4.82. 500 ppm $MgCl_2$ varlığında $80^{\circ}C$ 'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



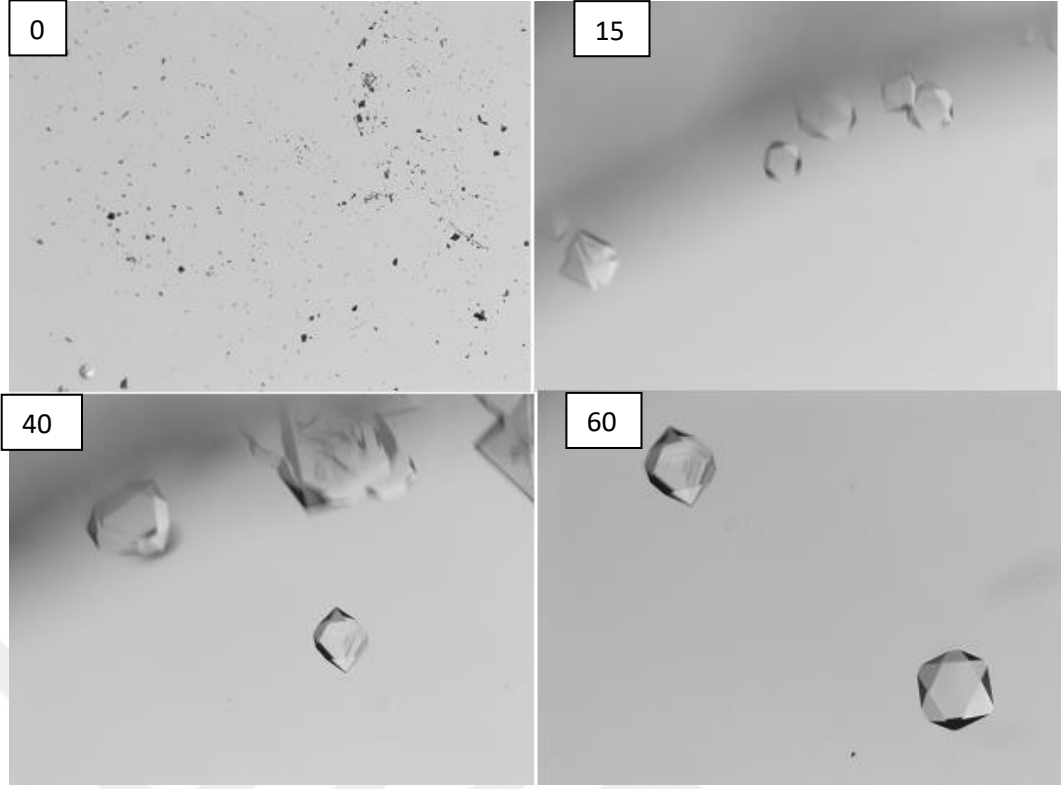
Şekil 4.83. 1000 ppm MgCl₂ varlığında 80°C'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



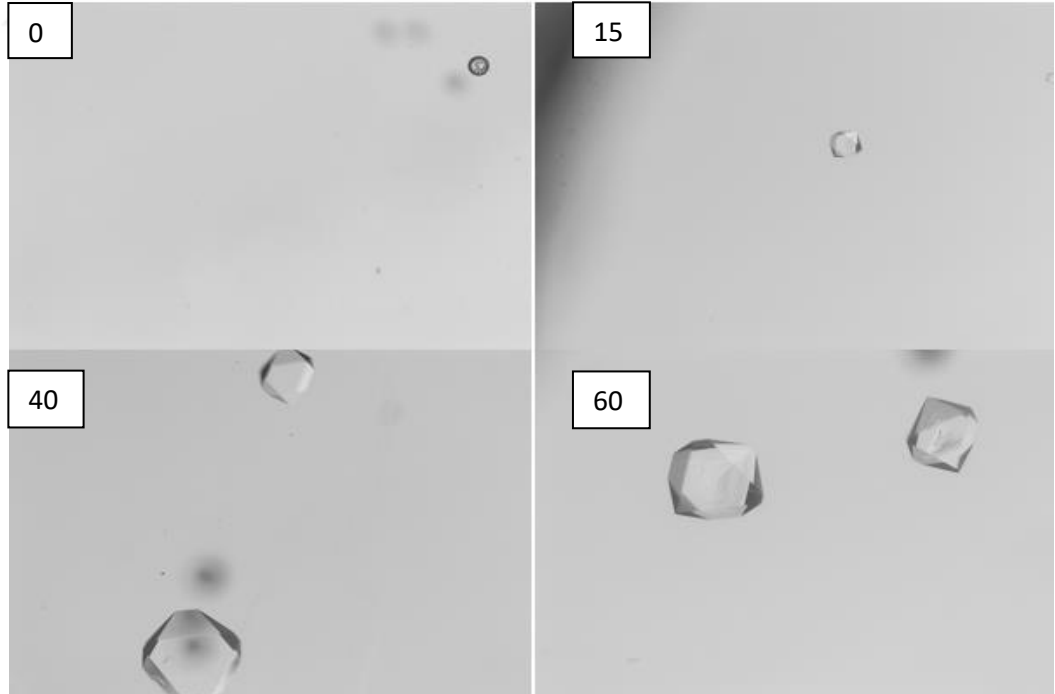
Şekil 4.84. 80°C'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

4.3.2.1 MgSO₄ safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisinin Araştırılması

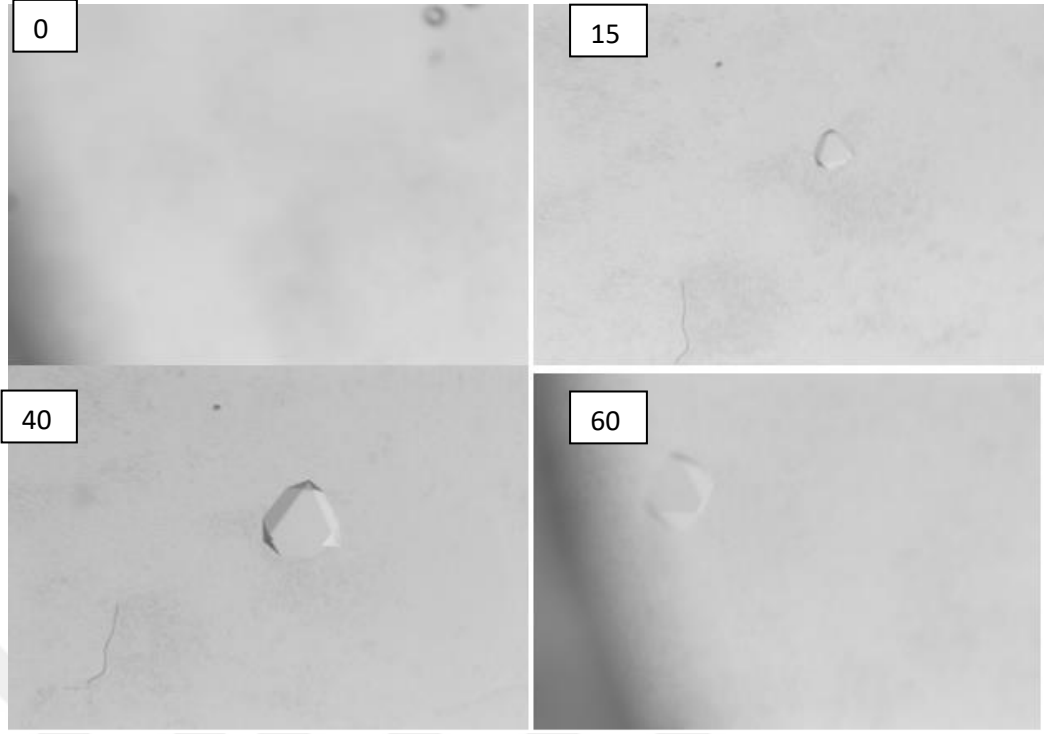
Şekil 4.85-4.89'de 100-1000 ppm arasında MgSO₄ safsızlığı içeren ve Şekil 4.89'de ise saf 80 °C'de NEOBOR marka boraks pentahidrat ile hazırlanan doymuş çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Şekillerde görüleceği gibi 200-200 ppm MgSO₄ safsızlığı varlığında çözeltide oluşan boraks pentahidrat kristallerinin sayısı saf ortamdakine yakın iken 500 ppm'den daha yüksek konsantrasyonlarda MgSO₄ safsızlığının çözelti ortamında bulunması boraks pentahidrat'ın çökmesini engellemektedir. Şekil 4.85'de saf ortamda aynı şartlarda elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin sayısının az olduğunu gömek mümkün olduğu gibi 200 ppm MgSO₄'den daha yüksek konsantrasyonlarda çözelti ortamında bulunması kristal oluşumunu zorlaştırmaktadır. Bu sonucun oldukça ilginç olduğunu söylemek yerinde olur ve endüstriyel üretimlerde MgSO₄ safsızlık konsantrasyonunun 1000 ppm üzerinde olmamasına dikkat edilmelidir. Fakat çözeltide bulunan daha yüksek konsantrasyonlardaki MgSO₄ safsızlığı varlığında nükleasyon gerçekleşmemektedir. Bunun nedeni çözeltideki MgSO₄ konsantrasyonu arttıkça çözeltilerin doygunluk sıcaklığının değişmesi ve metastabil bölge genişliğinin artmasında kaynaklanmaktadır.



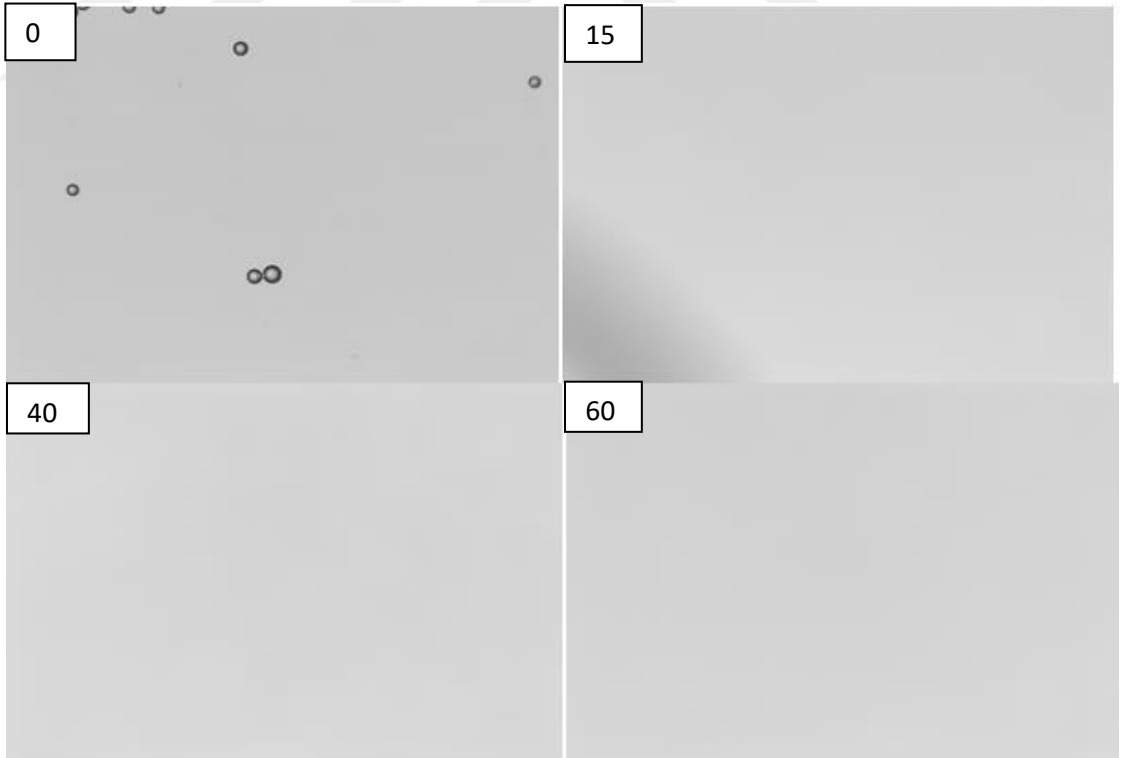
Şekil 4.85. 100 ppm $MgSO_4$ varlığında $80^{\circ}C$ 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



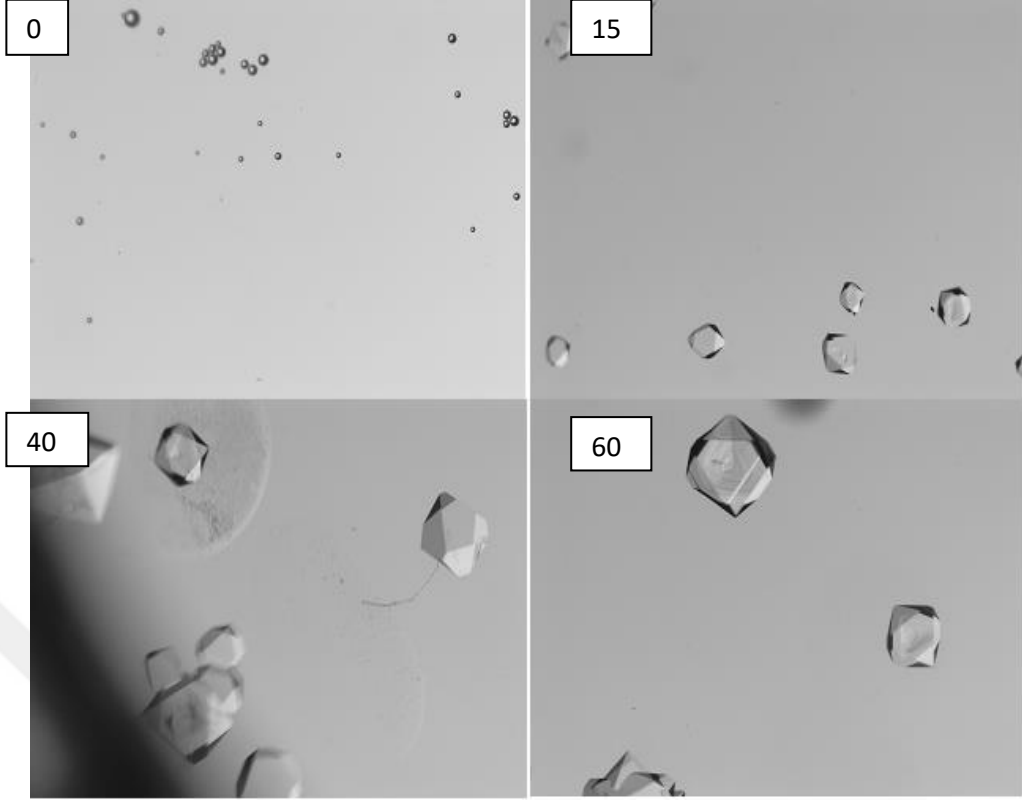
Şekil 4.86. 200 ppm $MgSO_4$ varlığında $80^{\circ}C$ 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.87. 500 ppm $MgSO_4$ varlığında $80^{\circ}C$ 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.88. 1000 ppm $MgSO_4$ varlığında $80^{\circ}C$ 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.89. 80°C'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 60°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri

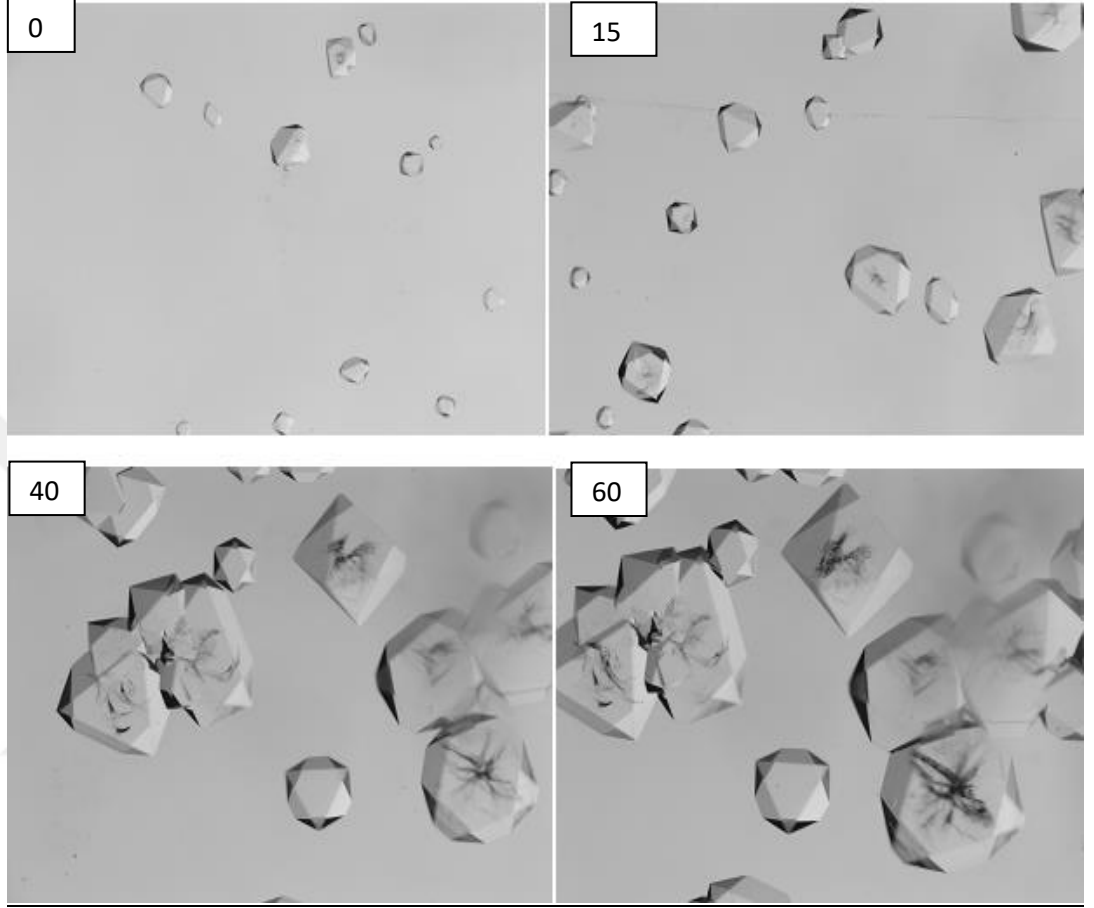
4.4. Eti Boraks Pentahidrat ile Yapılan Tek Kristal Çalışmaları

Daha önceden de ifade edildiği gibi NEOBOR denememizin temel sebebi ETİ BOR için bir kıyas ölçüsü olmasıdır. Bu nedenle tıpkı NEOBOR'da olduğu gibi orada denenilen safsızlıklar ve konsantrasyonları ve aynı aşırı doymuluk miktarı için tekrar durgun ortam tek kristal sisteminde denemeler yapılmıştır. Çeşitli safsızlıklar varlığında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

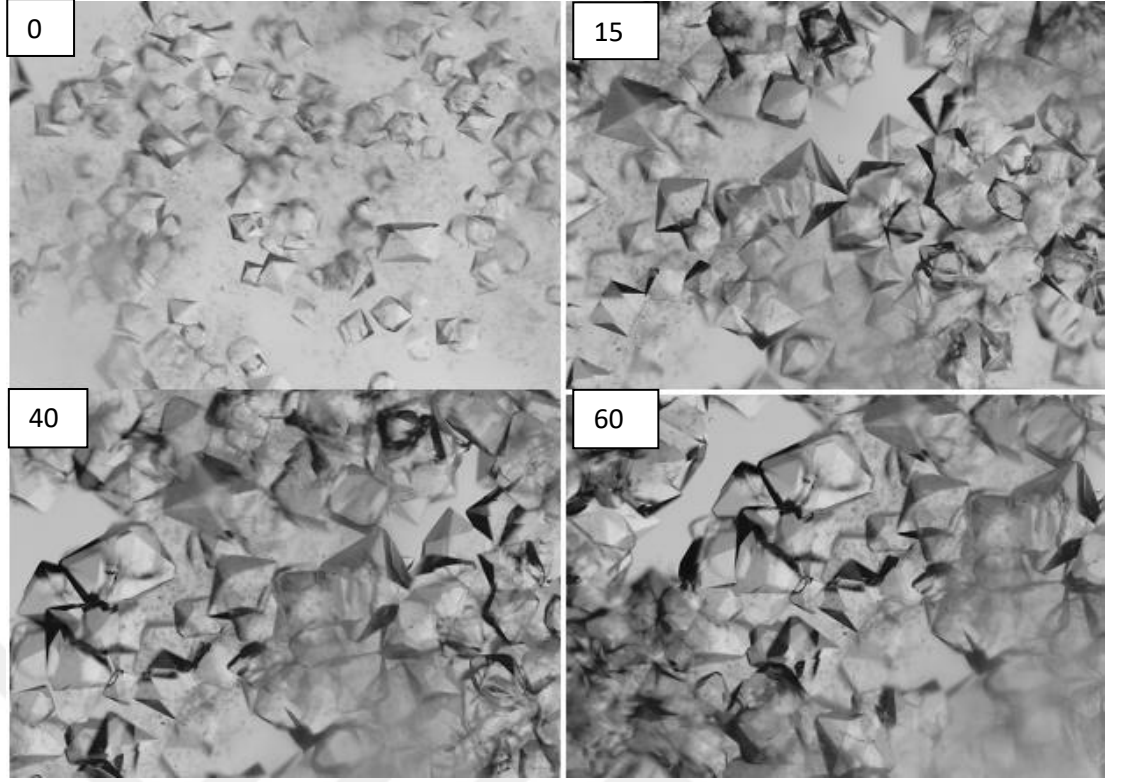
4.4.1. CaCl₂ Safsızlığının Kristal Habit Değişimine Etkinliği

Şekil 4.90-4.93'de 100-1000 ppm arasında CaCl₂ safsızlığı içeren ETİ BOR marka boraks pentahidrat ile 80 °C'de hazırlanan doymuş çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Şekillerde görüleceği gibi çözelti ortamında CaCl₂ konsantrasyonu arttıkça boraks pentahidrat'ın çözeltilisinde oluşan nüklei sayısı da artmaktadır. Fakat bu artışın sürekli sistemde partikül boyutlarını düşürüp düşürmeyeceği MSMPR sisteminde denenmesi yerinde

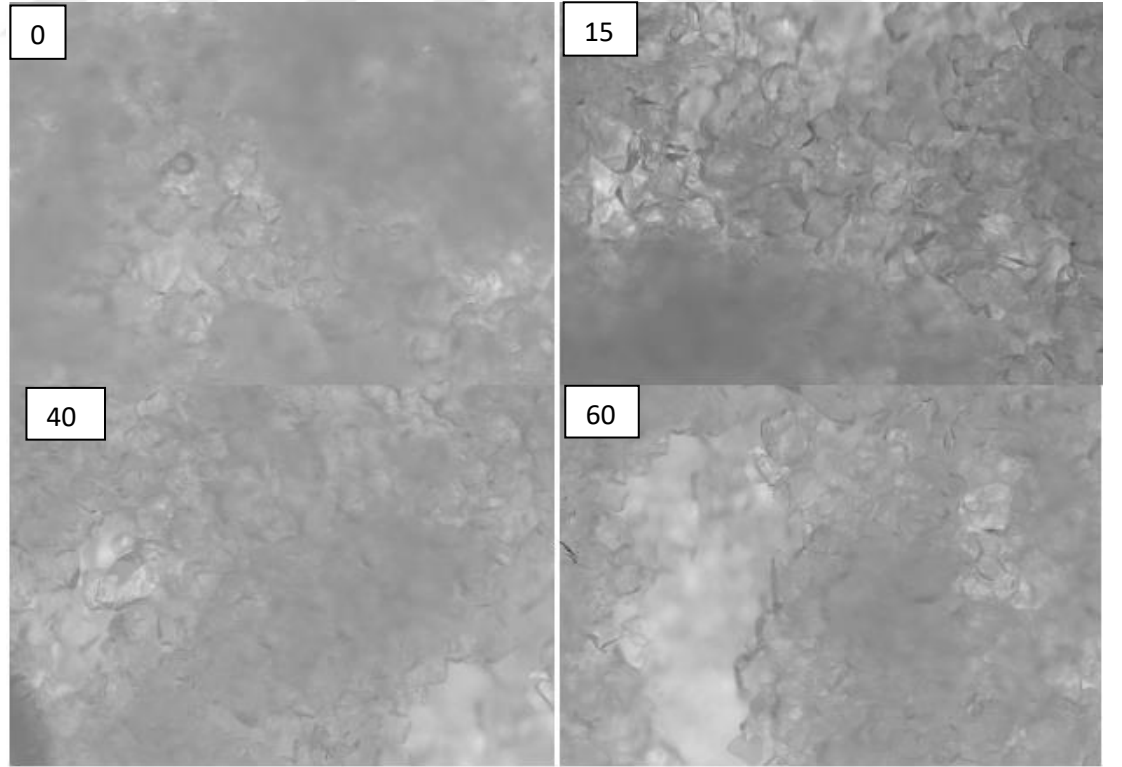
olacaktır. Burada elde edilen sonuç ile istenen partikül boyutuna sahip boraks pentahidrat'ın boraks çözeltisindeki CaCl_2 safsızlığının kontrol edilmesi ile bulunabileceğine dair ümit vermektedir.



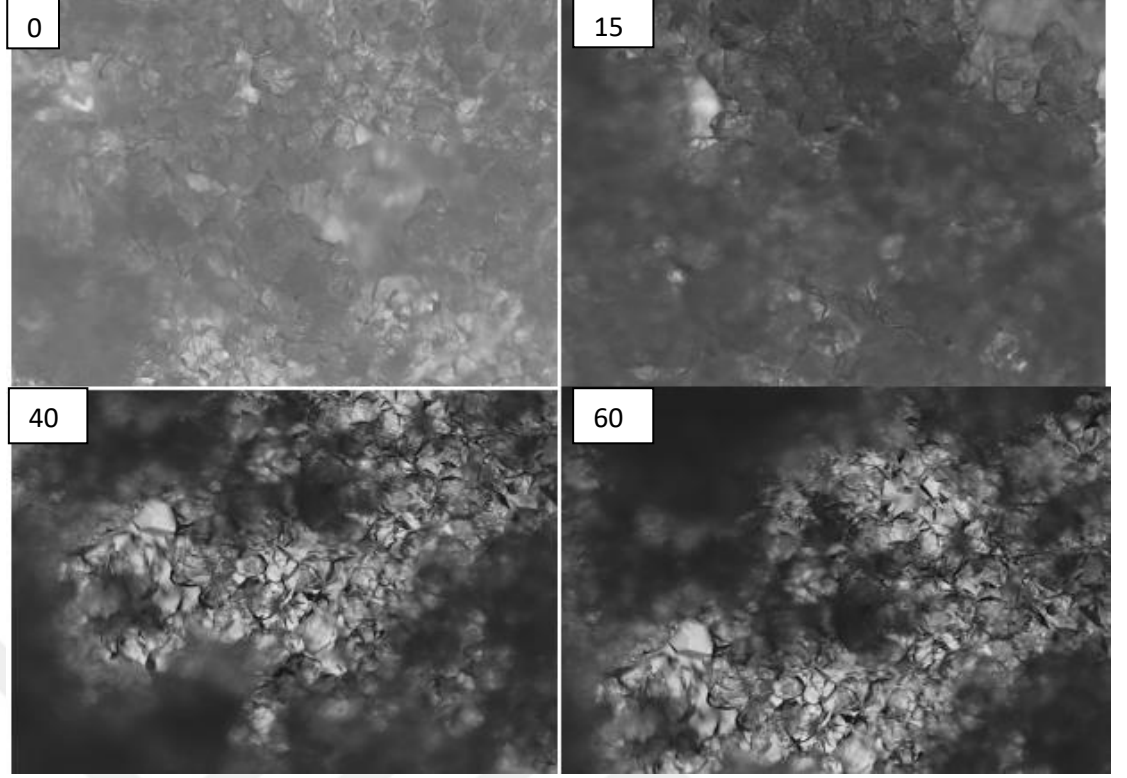
Şekil 4.90. 100 ppm CaCl_2 varlığında 80°C 'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.91. 200 ppm CaCl_2 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



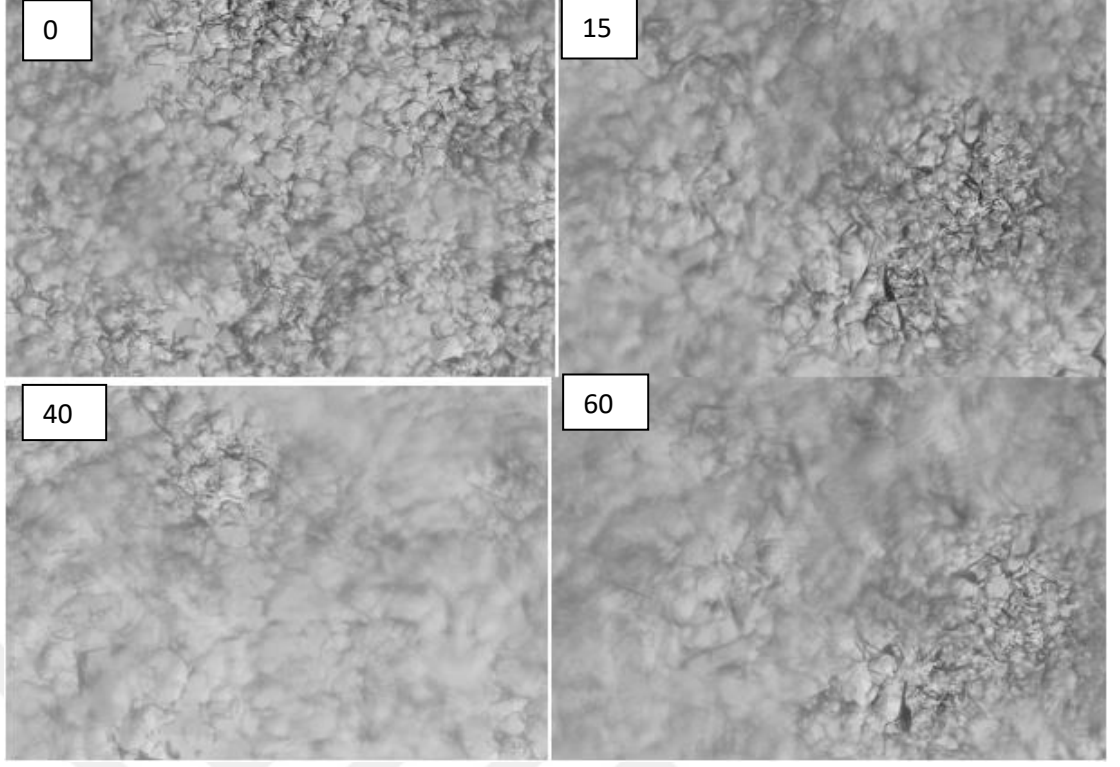
Şekil 4.92. 500 ppm CaCl_2 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



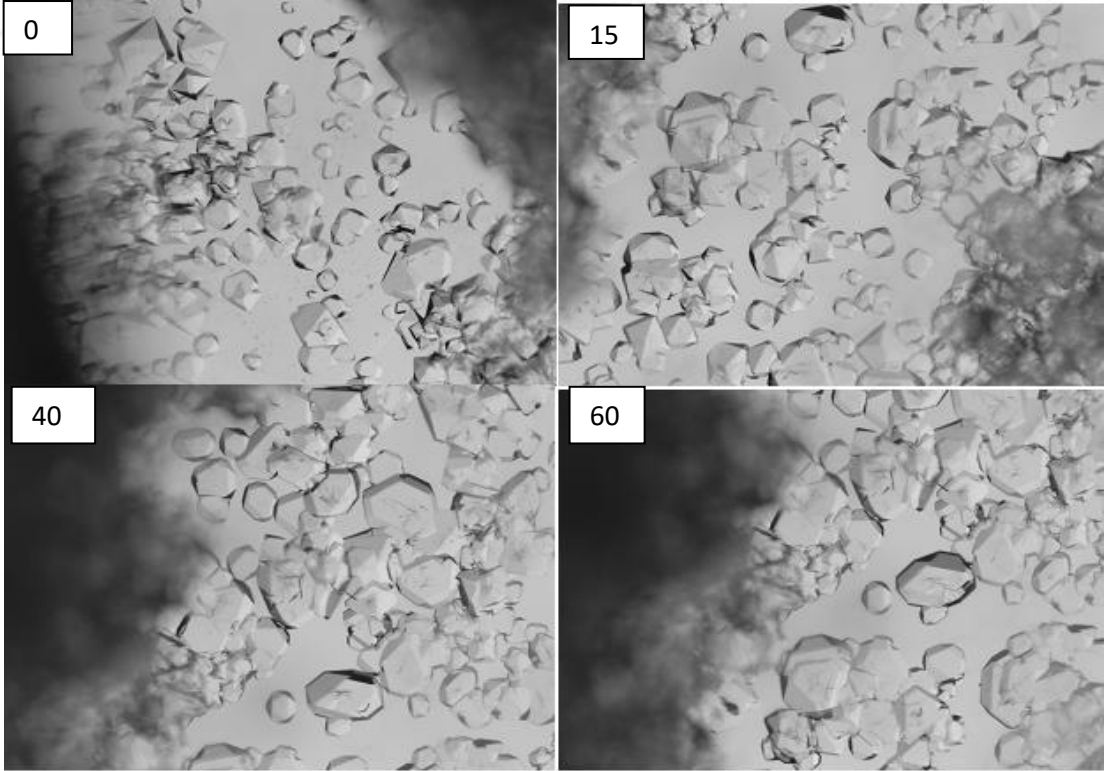
Şekil 4.93. 1000 ppm CaCl_2 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri

4.4.2. CaSO_4 Safsızlığının Boraks Kristallerinin Oluşumuna Etkisi

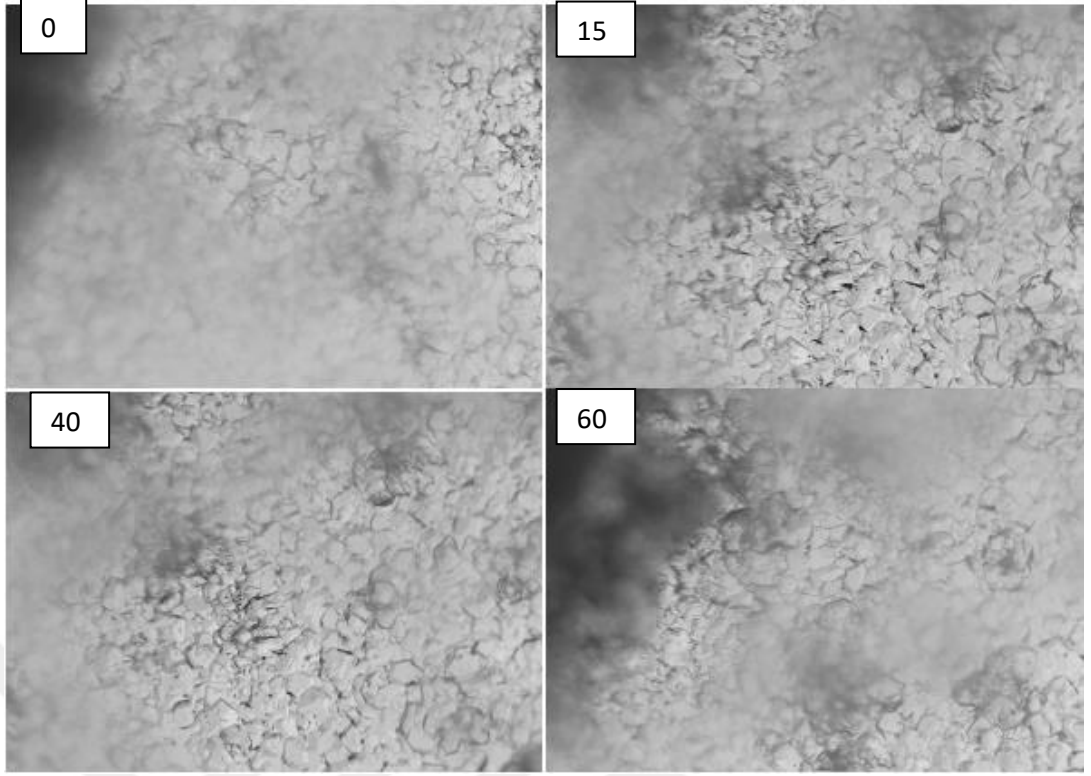
Şekil 4.94-4.97'da 100-1000 ppm arasında CaSO_4 safsızlığı içeren ETİ BOR marka boraks pentahidrat ile 80°C 'de hazırlanan doymun çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Şekillerde görüleceği gibi çözelti ortamında CaSO_4 konsantrasyonu arttıkça boraks pentahidrat'ın çözeltisinde oluşan nüklei sayısı da artmaktadır.



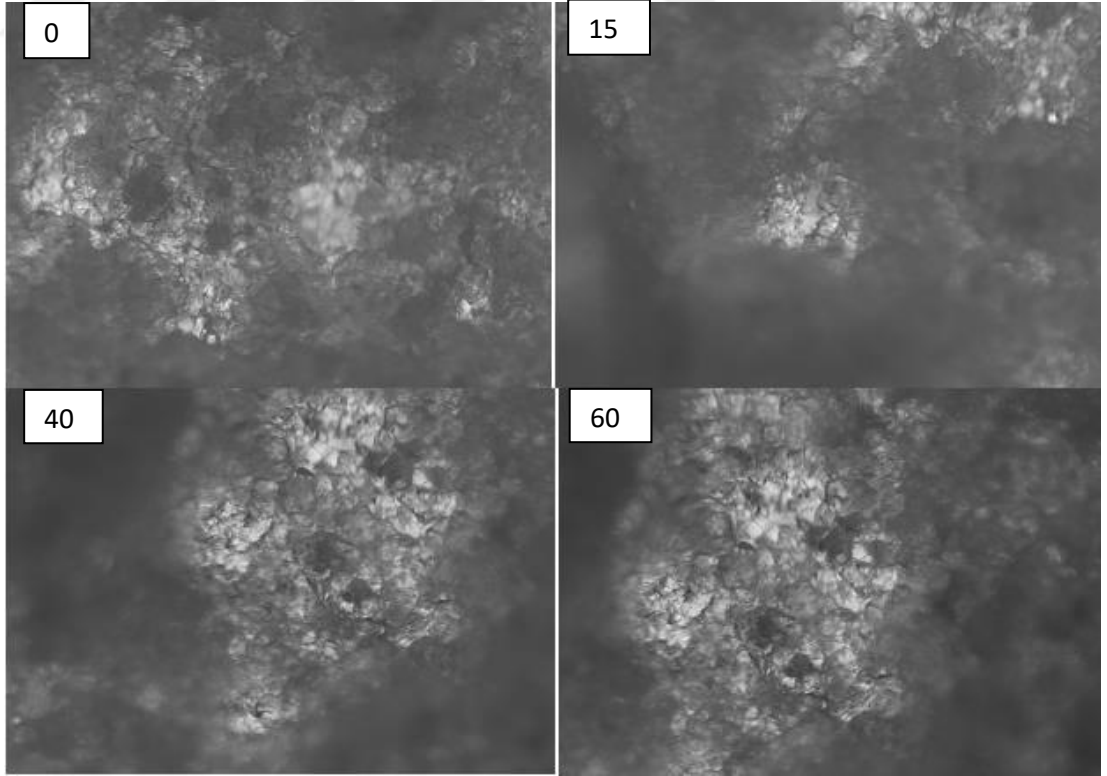
Şekil 4.94. 100 ppm CaSO_4 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.95. 200 ppm CaSO_4 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



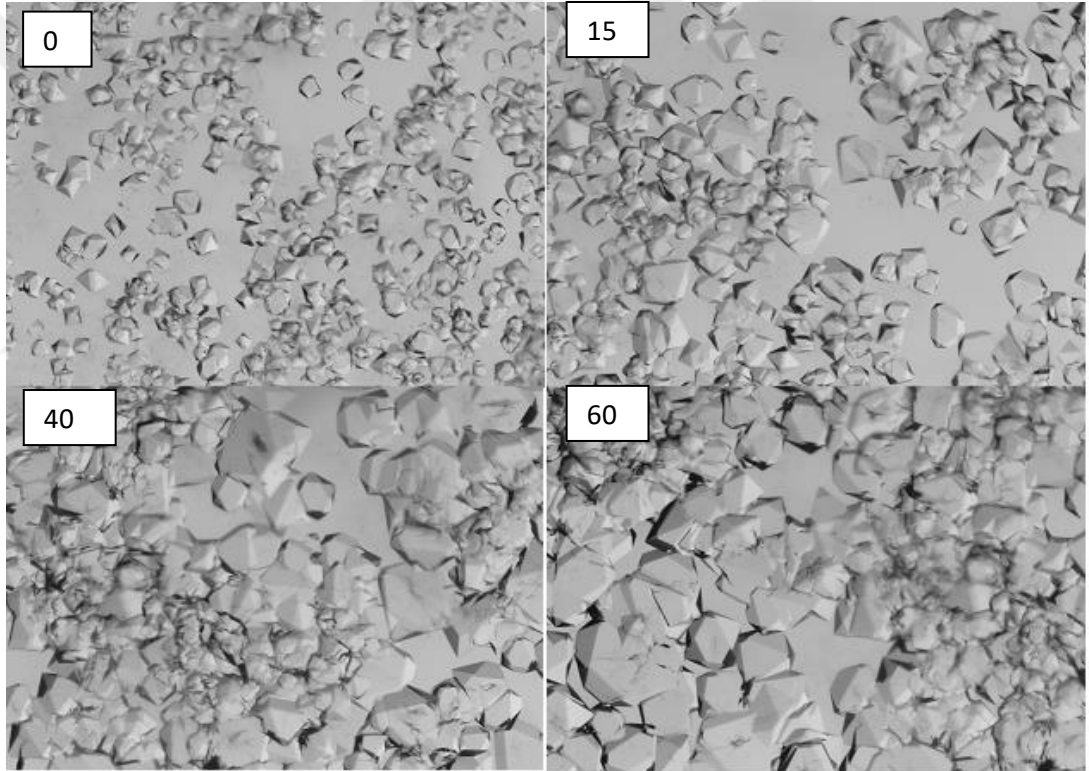
Şekil 4.96. 500 ppm CaSO_4 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



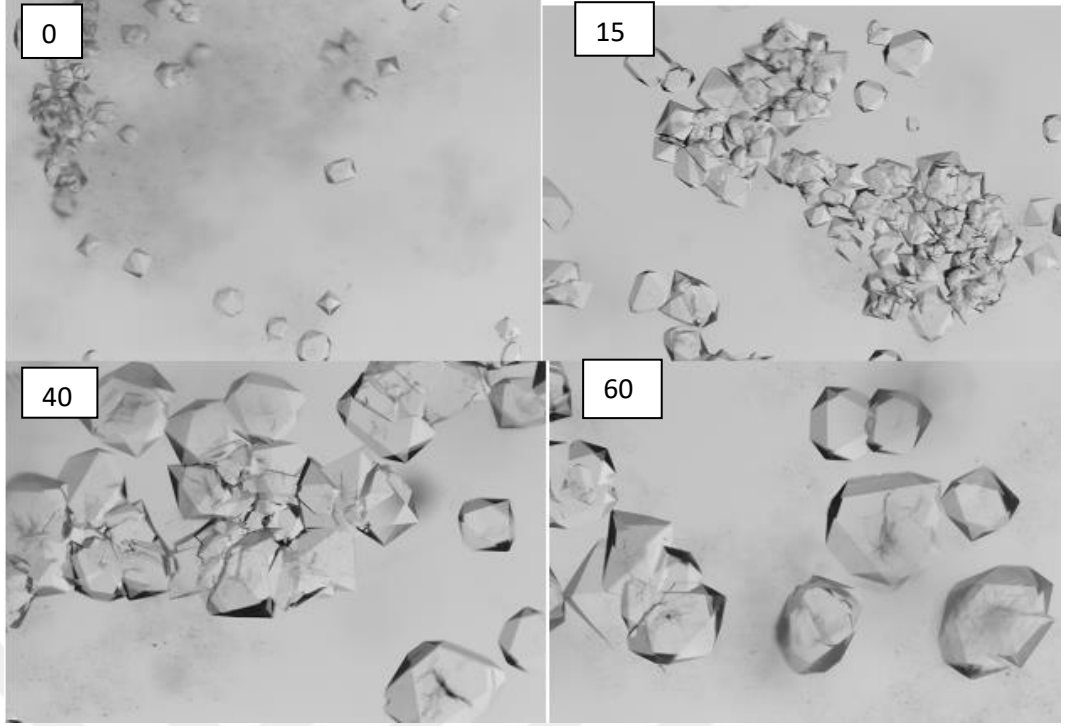
Şekil 4.97. 1000 ppm CaSO_4 varlığında 80°C 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri

4.4.3. MgCl₂ Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisi

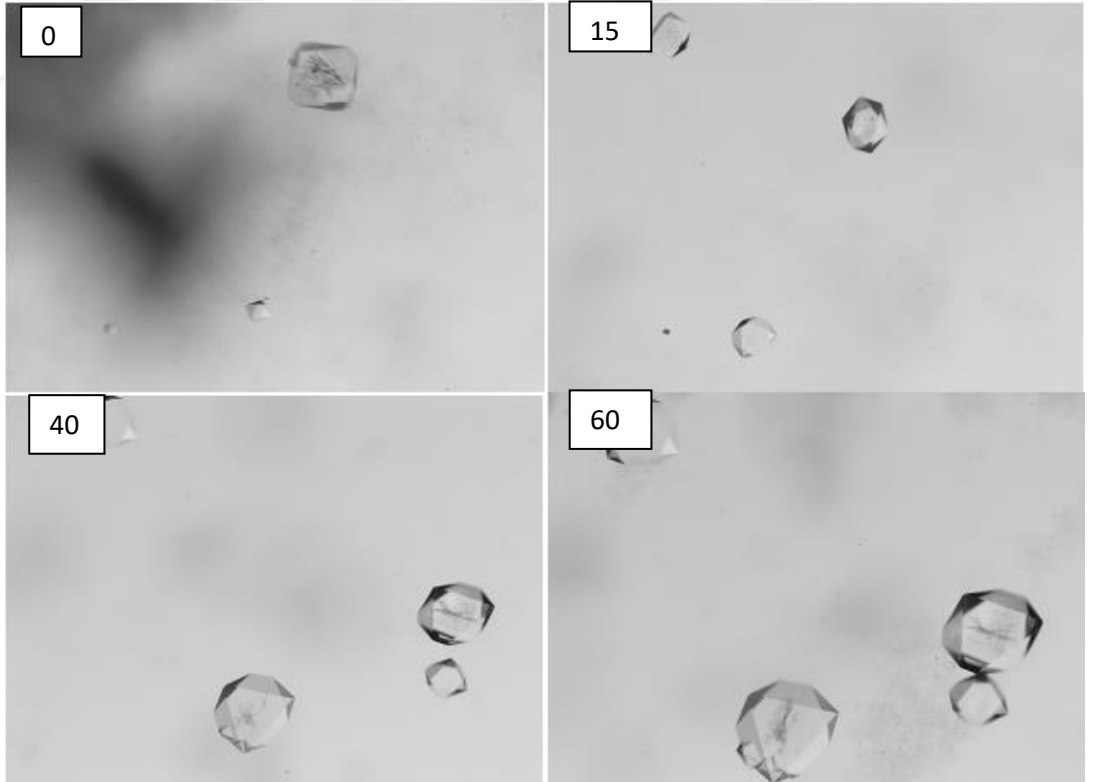
Şekil 4.98-4.102'da 100-1000 ppm arasında MgCl₂ safsızlığı içeren ETİ BOR marka boraks pentahidrat ile 80 °C'de hazırlanan doymuş çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Şekillerde görüleceği gibi çözelti ortamında MgCl₂ konsantrasyonu arttıkça boraks pentahidrat'ın çözeltisinde oluşan nüklei sayısı da azalmaktadır. Burada safsızlık konsantrasyonunda sınır üst limitin başlangıcı 500 ppm MgCl₂'dir. Şekil 4.102'de ise aynı şartlarda kristal elde edilen saf çözeltiyi göstermektedir. Aslında çözelti ortamında 500 ppm'den fazla MgCl₂ safsızlığı oluşan kristallerin oluşumunu saf çözeltininkine yakınlaştırmaktadır.



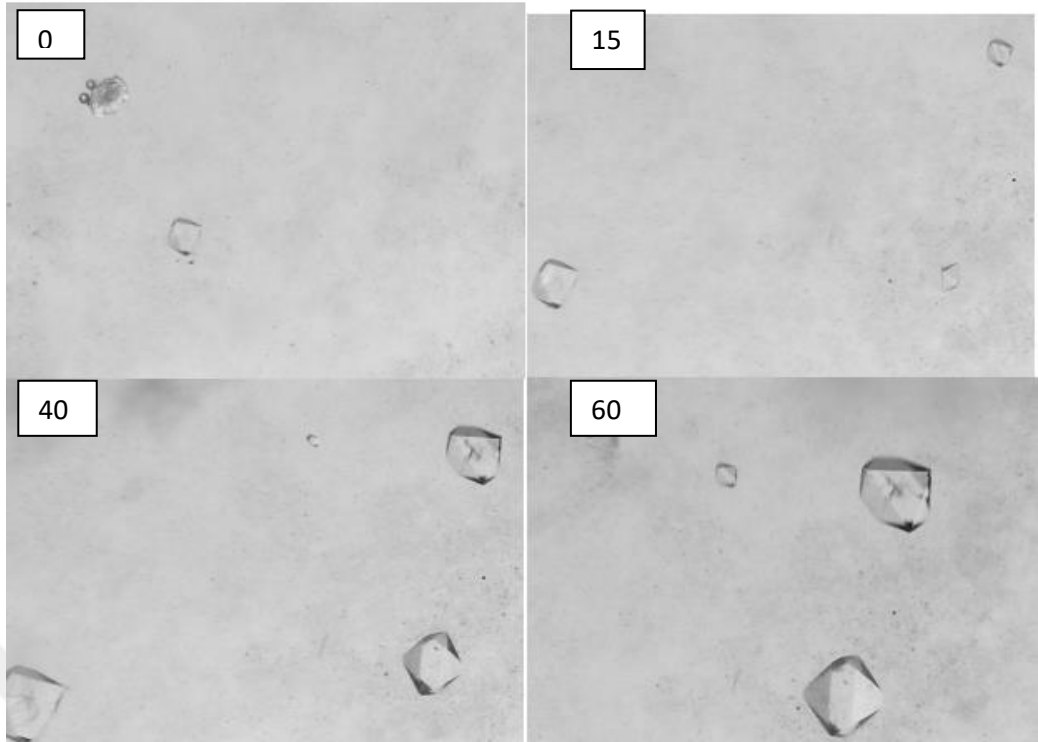
Şekil 4.98. 100 ppm MgCl₂ varlığında 80°C'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



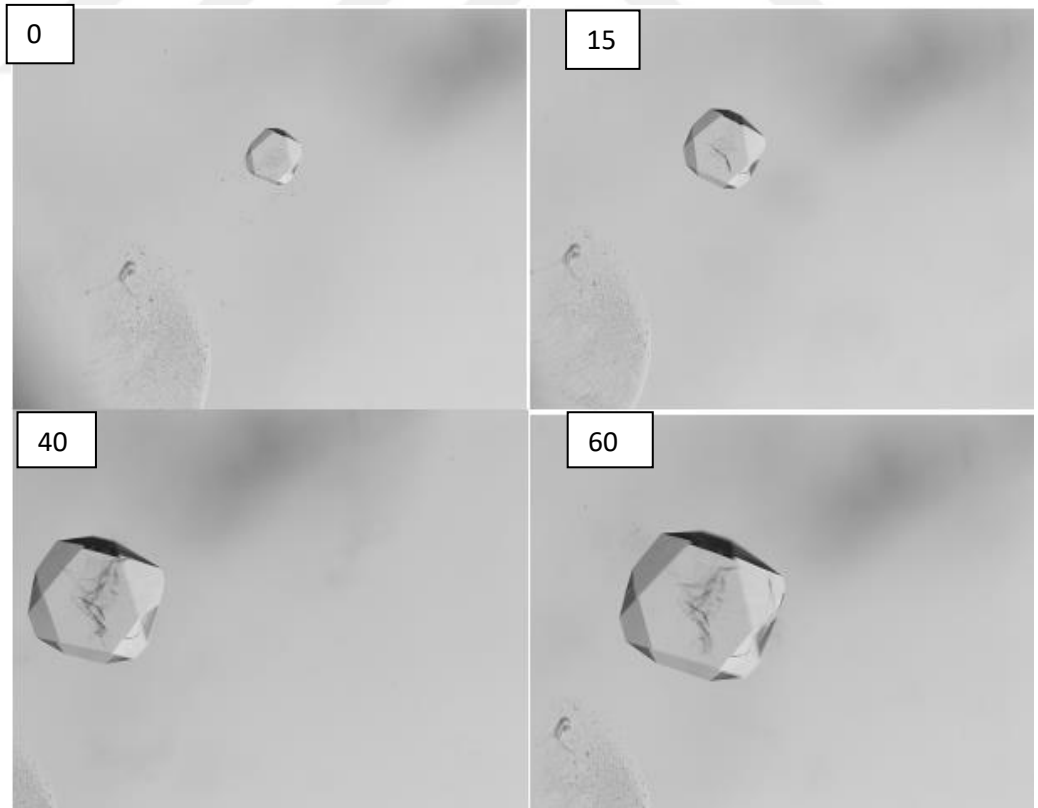
Şekil 4.99. 200 ppm $MgCl_2$ varlığında $80^{\circ}C$ 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.100. 500 ppm $MgCl_2$ varlığında $80^{\circ}C$ 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



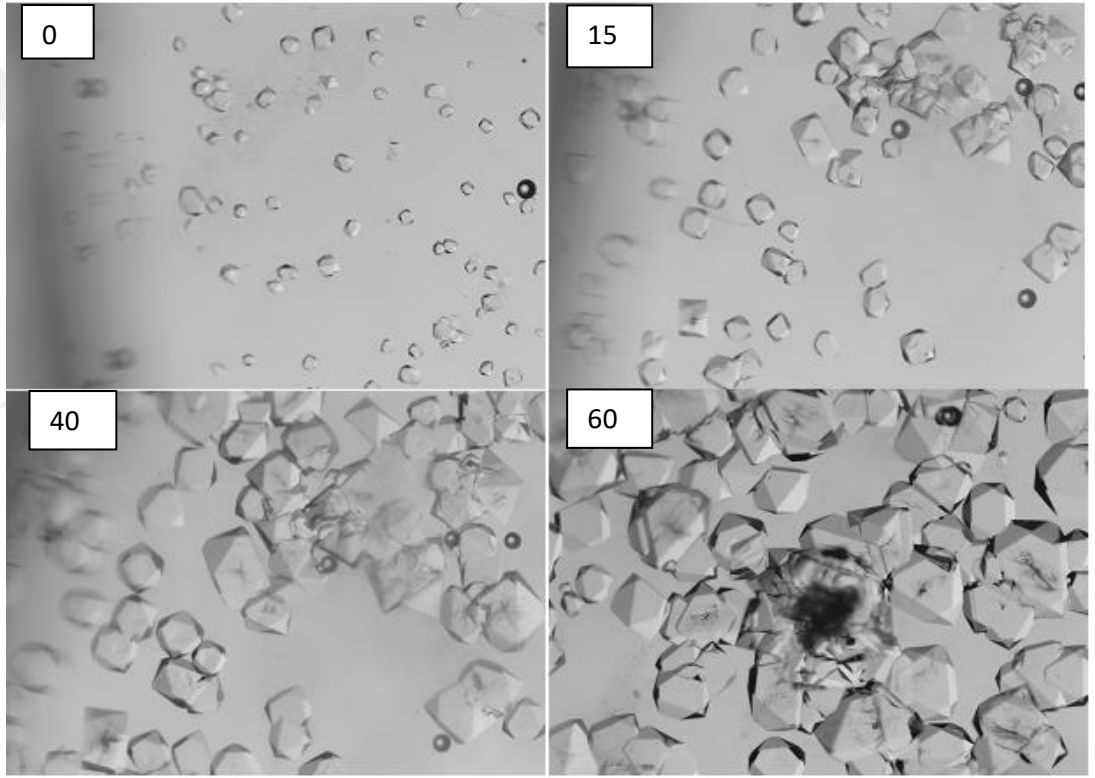
Şekil 4.101. 1000 ppm $MgCl_2$ varlığında $80^{\circ}C$ 'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



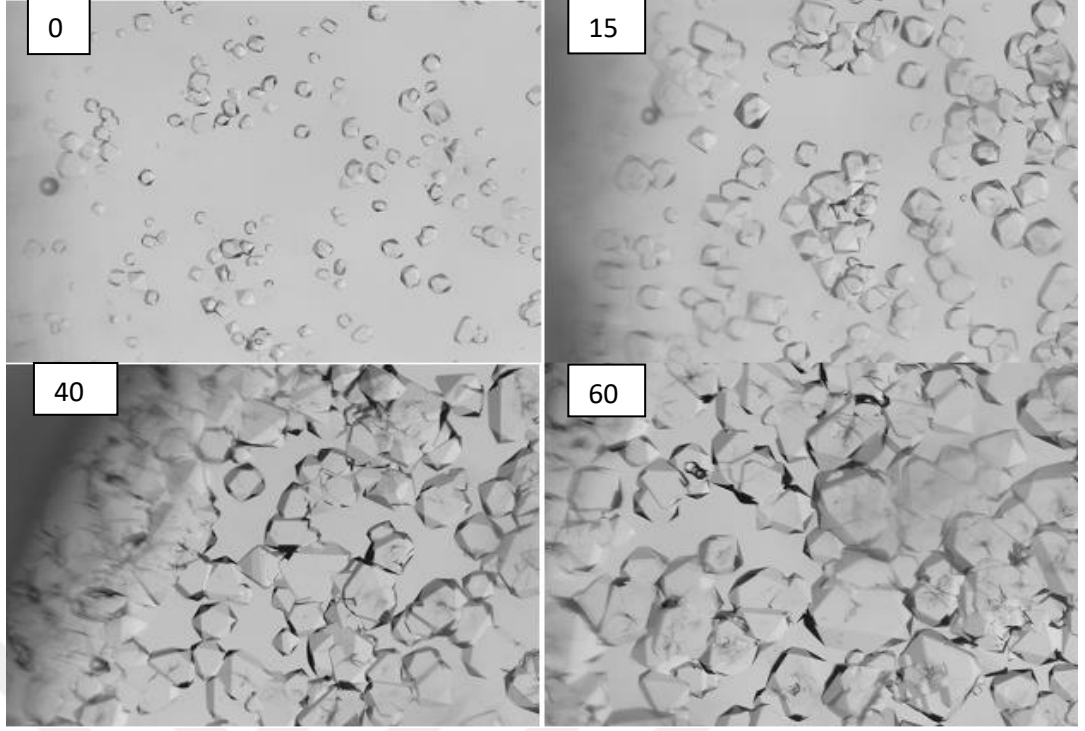
Şekil 4.102. $80^{\circ}C$ 'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^{\circ}C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri

4.4.4. MgSO₄ Safsızlığının Boraks Kristal Oluşumuna Etkisinin Araştırılması

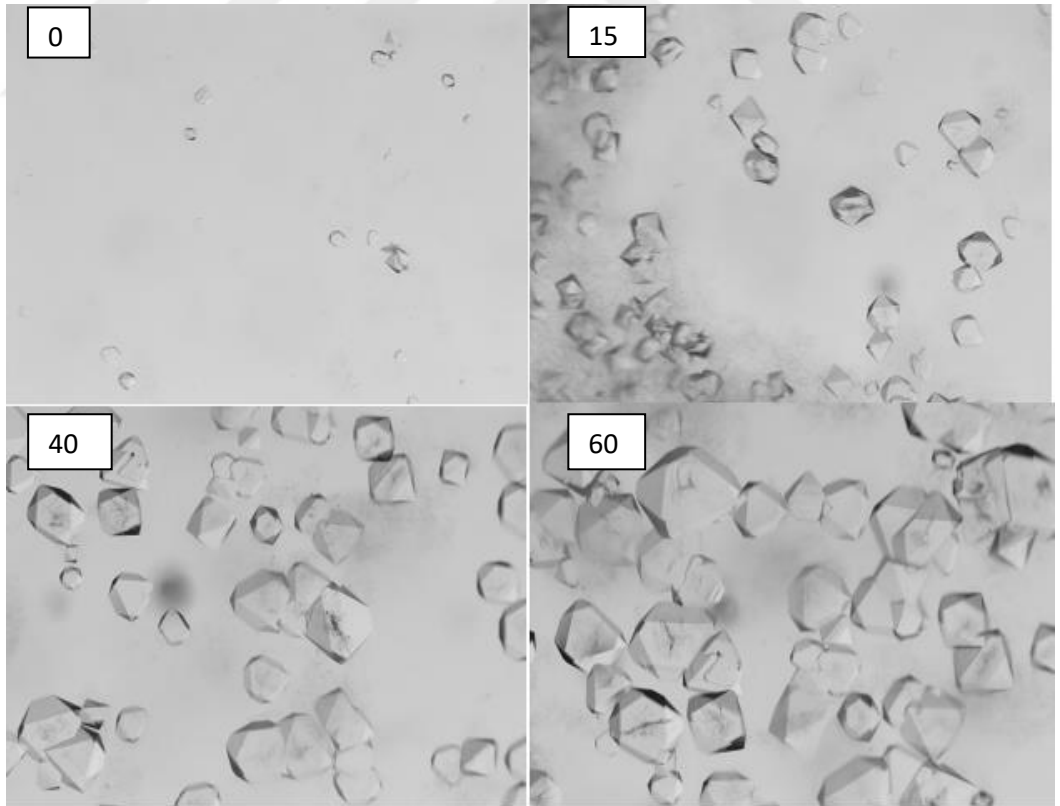
Şekil 4.103-4.107'te 100-1000 ppm arasında MgSO₄ safsızlığı içeren ETİ BOR marka boraks pentahidrat ile 800C'de hazırlanan doymun çözeltilerinin 65 °C'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin mikroskopik fotoğrafları çekilmiştir. Şekillerde mikroskopik fotoğraflar Şekil 4.107'daki saf ortam da elde edilen mikroskopik görüntülerle kıyaslandığında görüleceği gibi çözelti ortamında MgSO₄ konsatrayonu 500 ppm'e kadar arttıkça boraks pentahidrat'ın çözeltisinde oluşan nüklei sayısında artmaktadır.



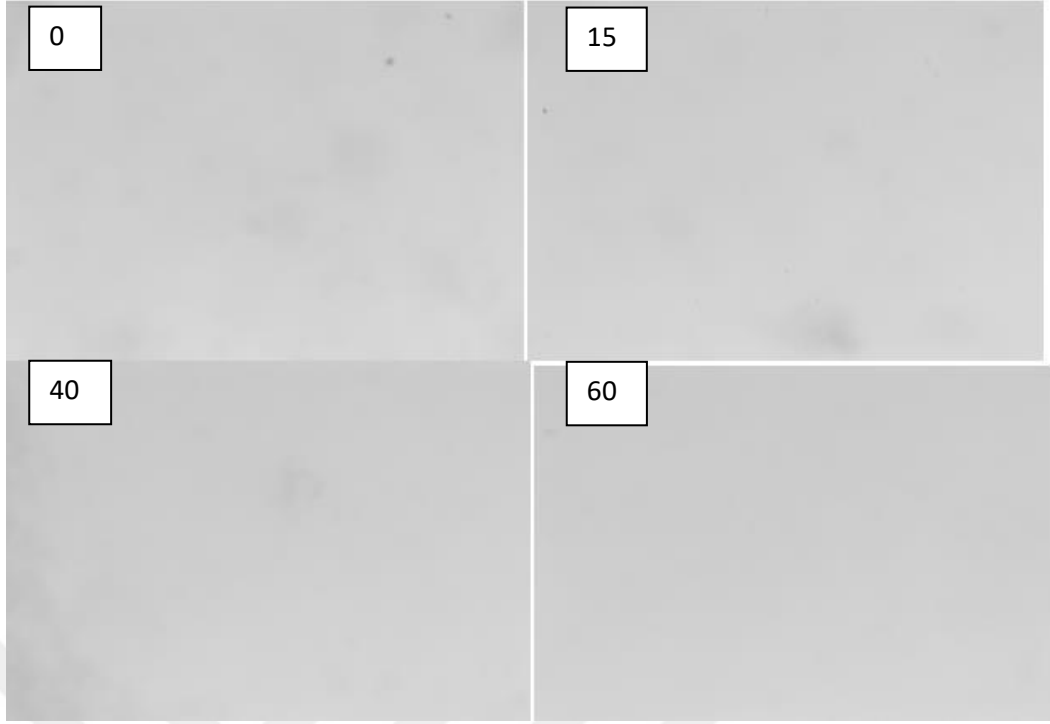
Şekil 4.103. 100 ppm MgSO₄ varlığında 80°C'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin 65°C'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



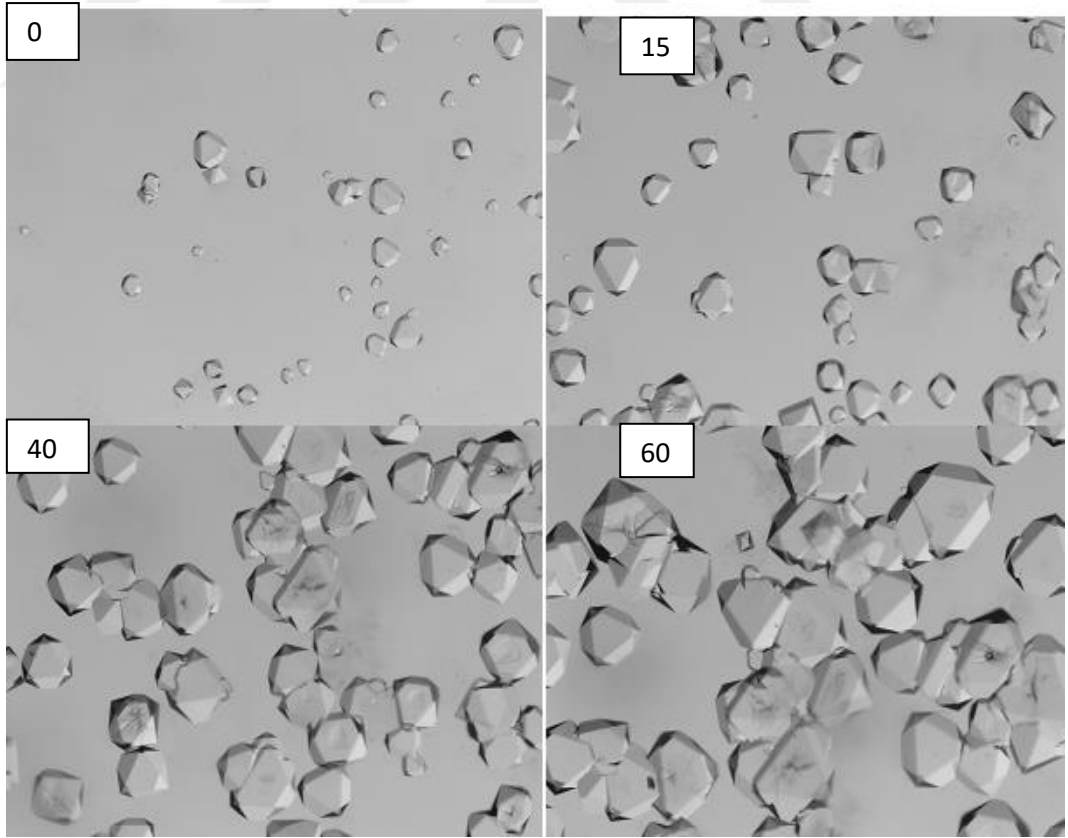
Şekil 4.104. 200 ppm $MgSO_4$ varlığında $80^\circ C$ 'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



Şekil 4.105. 500 ppm $MgSO_4$ varlığında $80^\circ C$ 'de doymuş boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskopik görüntüleri



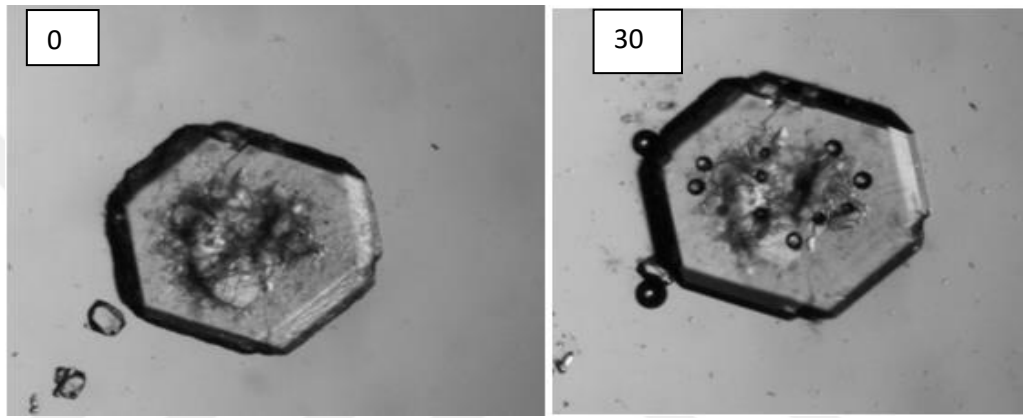
Şekil 4.106. 1000 ppm $MgSO_4$ varlığında $80^\circ C$ 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri



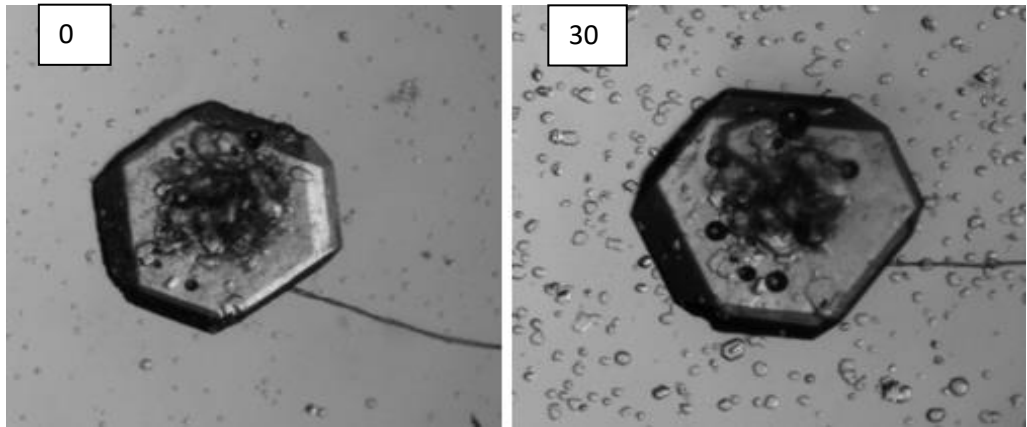
Şekil 4.107. $80^\circ C$ 'de doymun boraks pentahidrat çözeltilerinin $65^\circ C$ 'ye soğutulmasıyla 0, 15, 40 ve 60 dakika sonunda elde edilen mikroskobik görüntüleri

4.5. Boraks Pentahidrat Durgun Ortam Tek Kristal

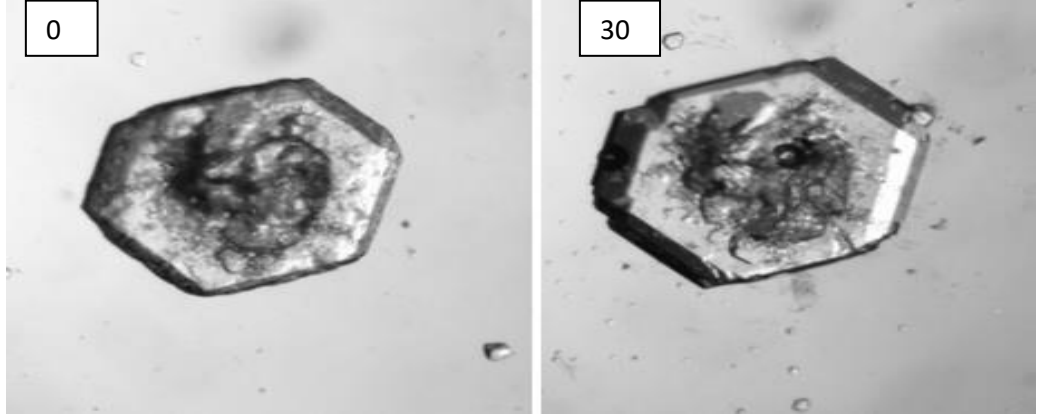
Çalışmanın bu bölümünde 70 °C de doymun boraks pentahidrat çözeltisine belirli bir doymunluk verilerek çözelti ortamına konulan tek bir boraks pentahidrat kristalinin zamanla boyut değışimi incelenmiş ve elde edilen mikroskopik fotoğraflar Şekil 4.108'de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi düşük aşırı doymunluklarda ($dT= 1.4$ ve $dT =1$ C) tek kristaller yüzeysel büyürken daha yüksek aşırı doymunluklarda ($dT =4.2$ C) ise tek kristallerin yüzeysel büyümenin yanında açözelti ortamında nükleasyon gerçekleşmektedir.



70 °C d.ç. $dT=1.4$ (saf ortam) $t= 0$. dak. ve $t= 30$ dak.)



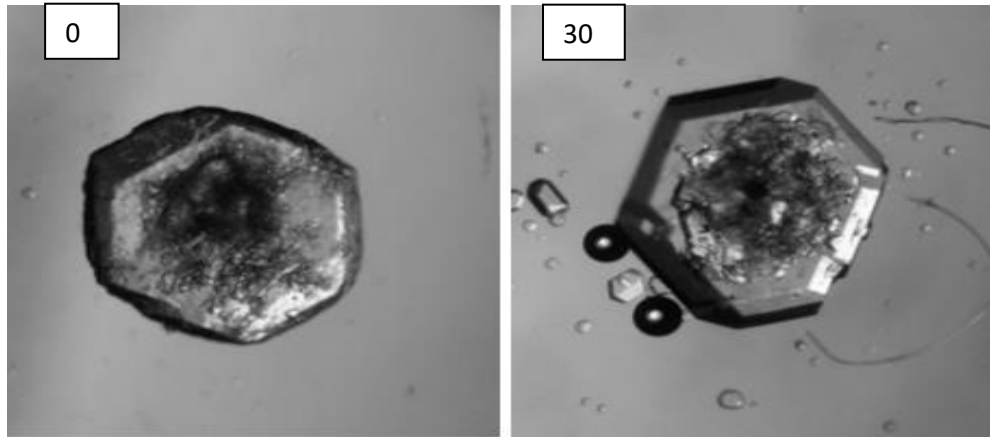
70 °C d.ç. $dT=4.2$ (saf ortam) $t= 0$. dak. ve $t= 30$ dak.)



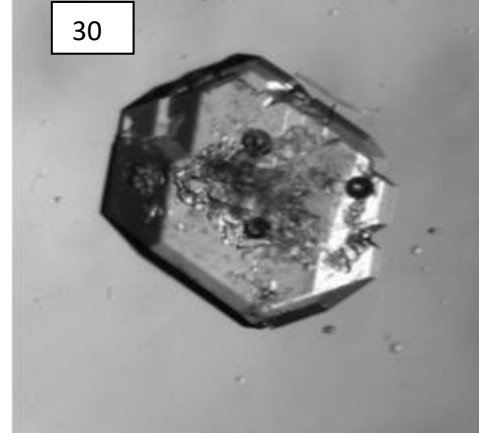
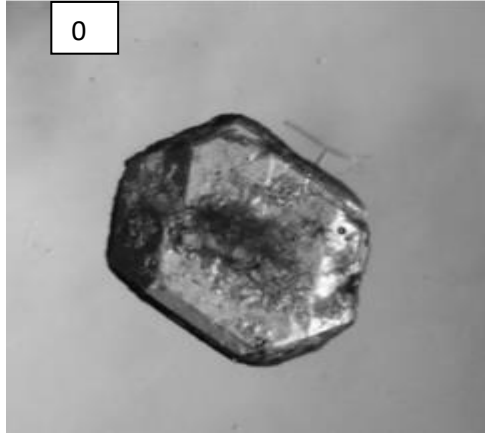
70 °C d.ç. dT=1.0 (saf ortam) t= 0. dak. ve t= 30 dak.)

Şekil 4.108. Farklı aşırı doyumluktaki Saf boraks pentahidrat tek kristallerinin zamanla habit değişimi

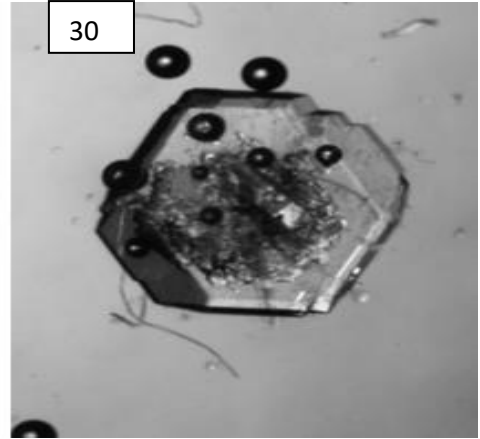
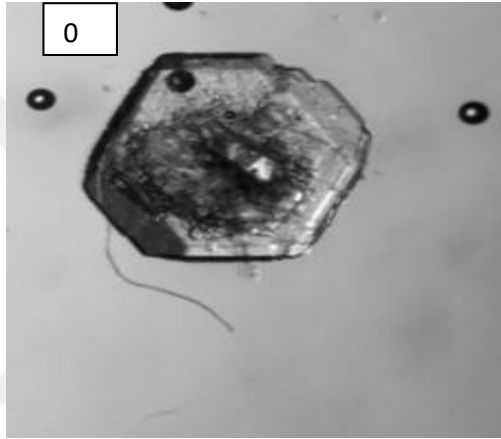
Şekil 4.109 'de ise Ca safsızlığı varlığında farklı aşırı doyumluklarda çözeltiliye konulan tek kristalin mikroskopik fotoğrafları görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi aşırı doyumluğun $dT > 4$ C üzerindeki aşırı doyumluklarda çözelti ortamında nükleasyon gerçekleşmektedir. fakı daha düşük aşırı doyumluklarda tek kristallerin yüzeyde büyüme gerçekleşmekte ve çözelti ortamında nükleasyon gerçekleşmemektedir.



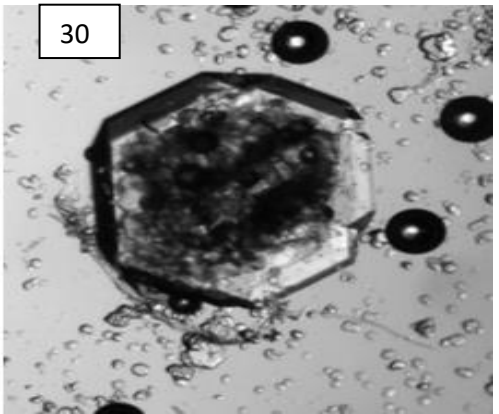
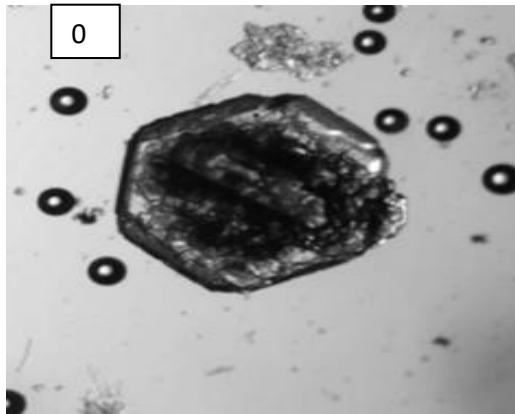
70 °C d.ç. dT=3.7, 100 ppm kalsiyum t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



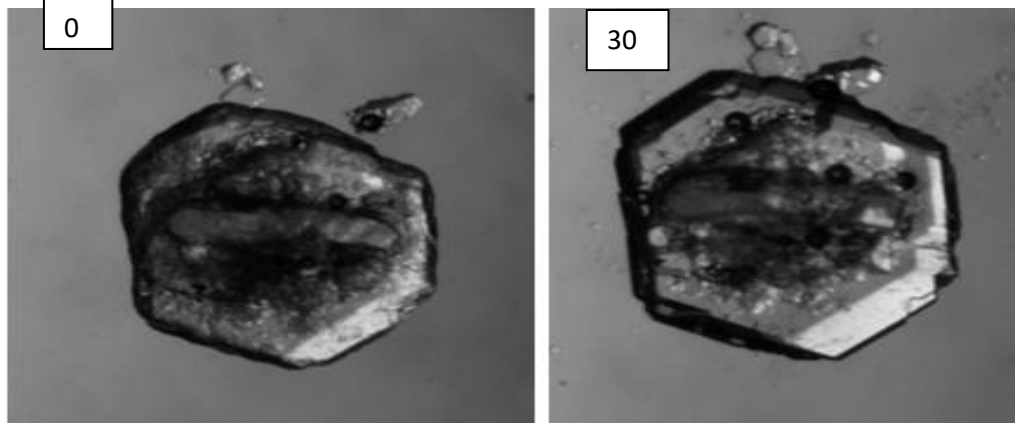
70 °C d.ç. dT=3.7, 200 ppm kalsiyum t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



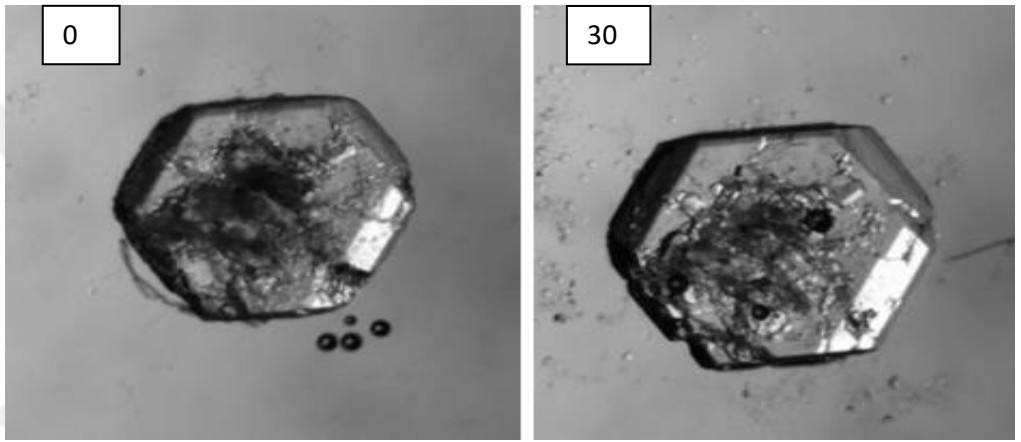
70 °C d.ç. dT=3.7 , 500 ppm kalsiyum t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



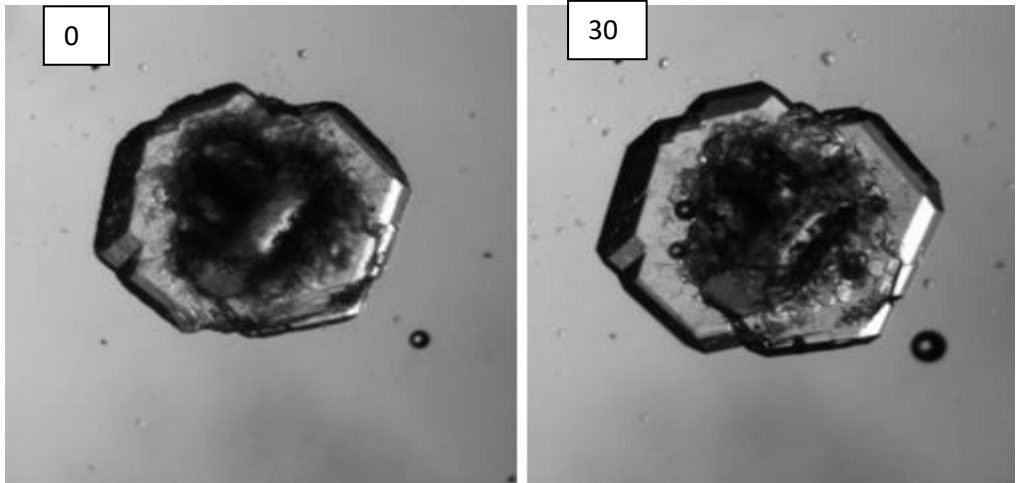
70 °C d.ç. dT=4.2, 1000 ppm kalsiyum t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



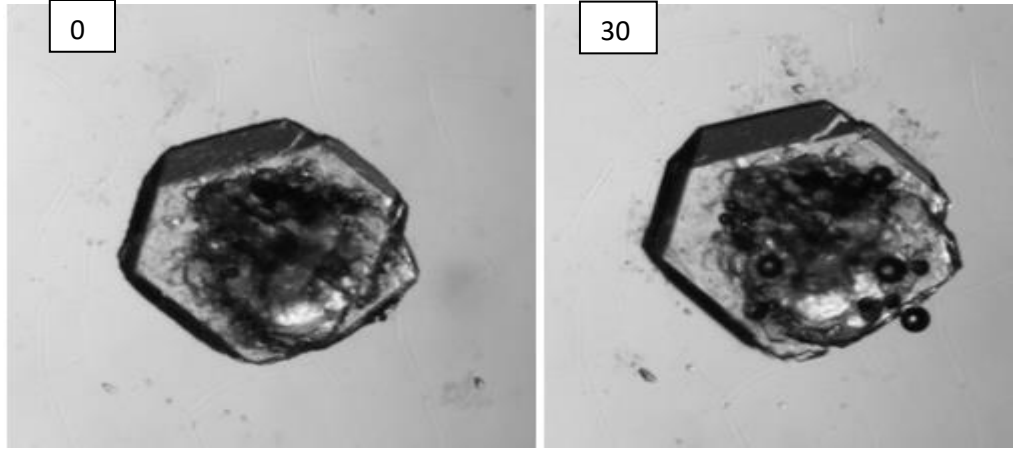
70 °C d.ç. dT=2.2 , 150 ppm magneziyum klorür t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



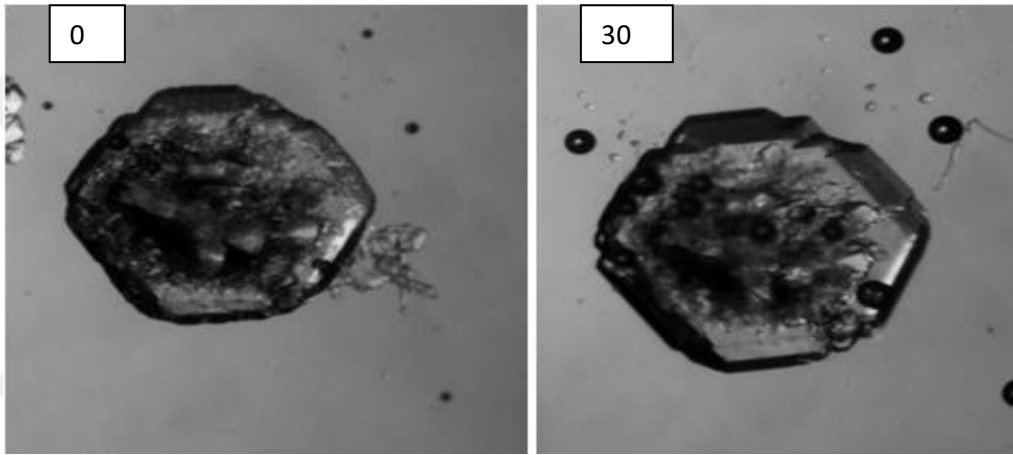
70 °C d.ç. dT=2.2 , 300 ppm magneziyum klorür t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



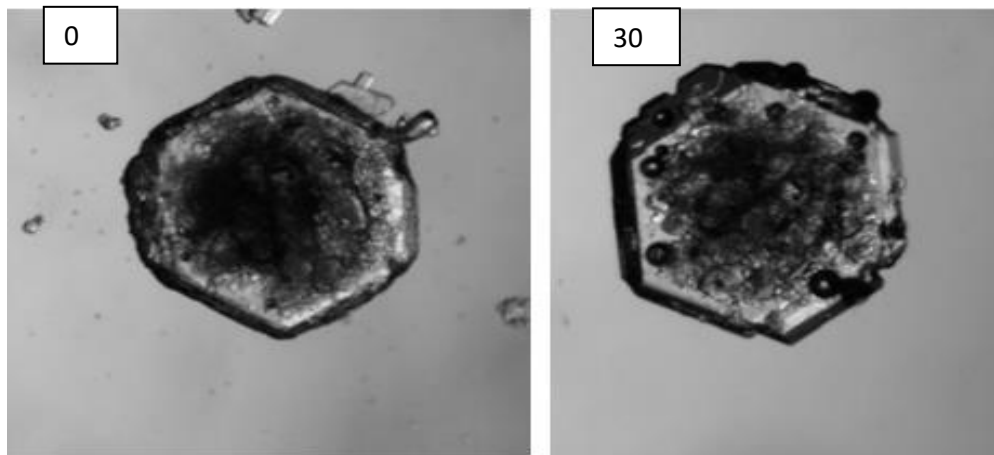
70 °C d.ç. dT=2.2 , 500 ppm magnezyum klorür t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



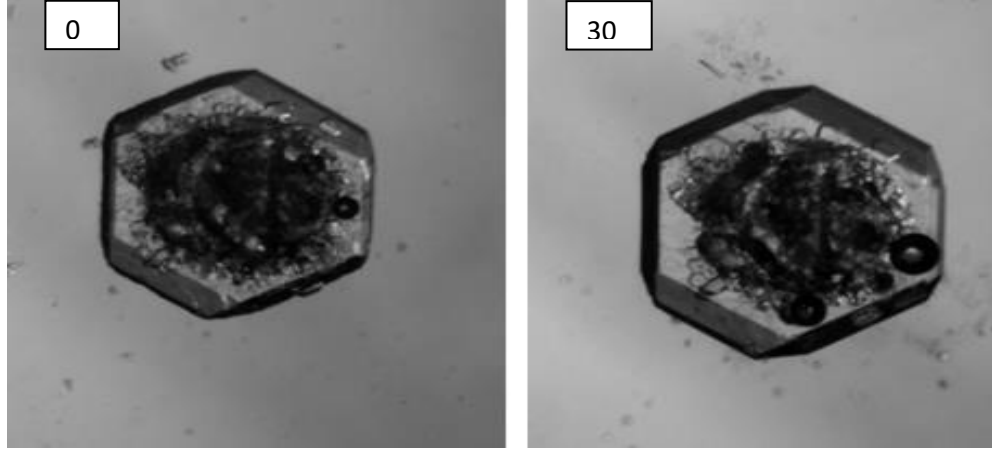
70 °C d.ç. dT=2.2 , 1000 ppm magnezyum klorür t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



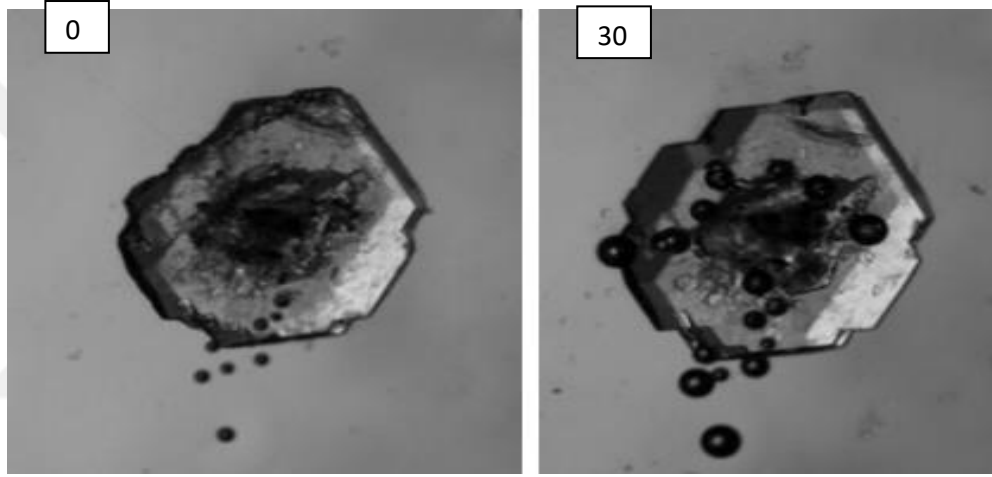
70 °C d.ç. dT=1.2 , 150 ppm magnezyum sülfat t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



70 °C d.ç. dT=1.2 , 300 ppm magnezyum sülfat t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



70 °C d.ç. dT=1.2 , 500 ppm magnezyum sülfat t= 0. dak. ve t= 30 dak.)



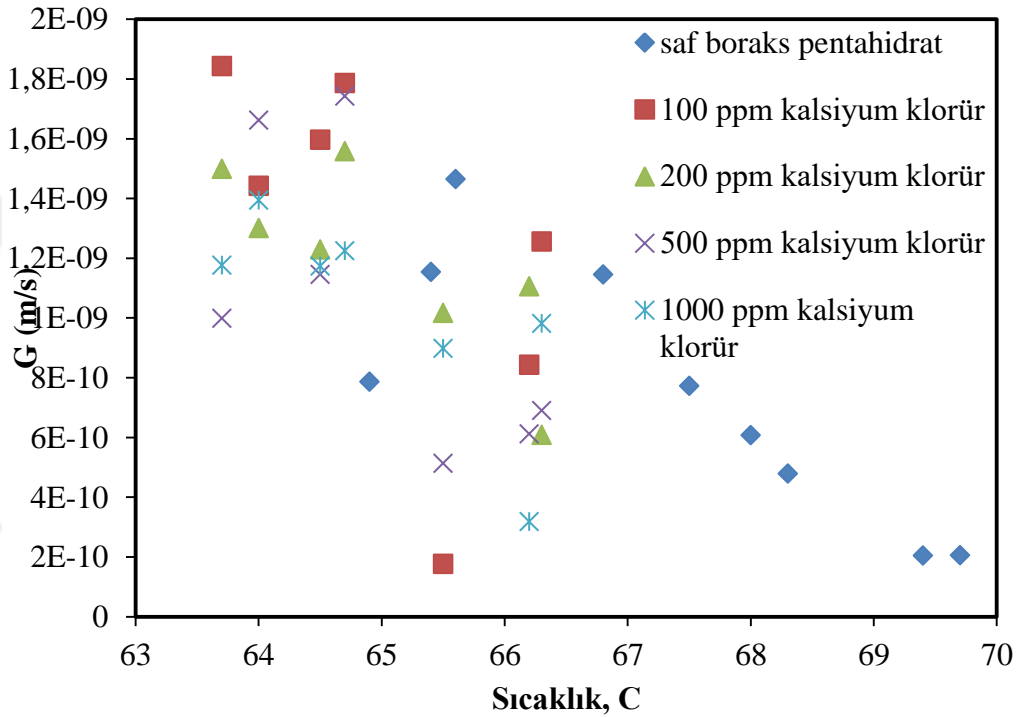
70 °C d.ç. dT=1.2 , 1000 ppm magnezyum sülfat t= 0. dak. ve t= 30 dak.)

Şekil 4.109. Farklı aşırı doymuluktaki farklı safsızlıklar varlığında boraks pentahidrat tek kristallerinin zamanla habit değişimi

4.6. Boraks Pentahidrat Tek Kristallerinin Lineer Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi

Boraks pentahidratın saf ve CaCl_2 safsızlığının farklı konsantrasyonları varlığında durgun ortam tek kristal sisteminde büyütülen kristallerin küresel eş değer çap değerlerinde yararlanılarak lineer büyüme hızlarının (G m/s) sıcaklıkla değişimi Şekil 4.110'te verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi hem saf hemde CaCl_2 safsızlığı varlığında sıcaklığın artması ile birlikte lineer büyüme hızları da düşmekte bunun nedeni verilen aşırı doymulüğün düşük olmasında kaynaklanmaktadır. Sıcaklık düştükçe yani aşırı doymuluk arttıkça lineer büyüme hızları da artmaktadır. Fakat hem saf boraks

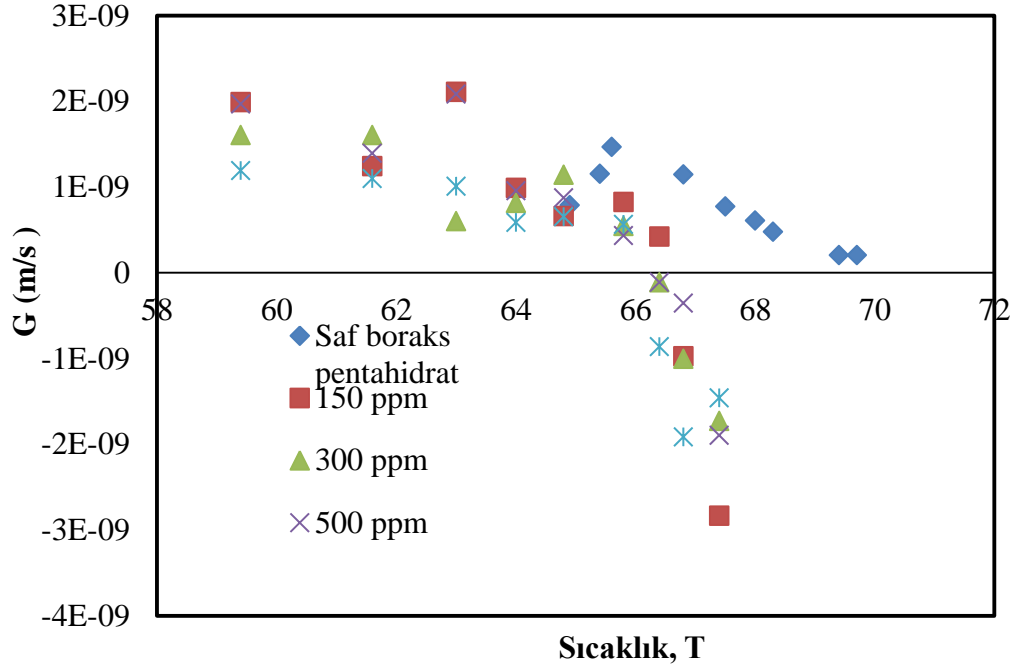
pentahidrat ve hemde CaCl_2 varlığında buyutulen butun kristallerin büyüme hızlarının düzenli olmadığı ve bazı yüksek aşırı doygunluktaki kristallerin daha düşük aşırı doygunlukta büyütülen kristallerden daha düşük hızlarda büyüdüğü aynı şekilde görülebilir. Bu durum daha önceden de ifade edildiği gibi kristallizasyon biliminde büyüme hızlarında saçılım olarak ifade edilmekte ve yüzey yüklerinin farklı olması kristal yüzeylerinde deformasyon gibi çeşitli nedenlere bağlanmaktadır.



Şekil 4.110. Durgun ortam tek kristallerinin farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum klorür safsızlığı varlığında lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.111'te ise durgun ortam tek kristal sisteminde boraks pentahidrat kristallerine MgCl_2 safsızlığı varlığında lineer büyüme hızlarının sıcaklık ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi tıpkı CaCl_2 olduğu gibi Mg safsızlığı varlığında da büyüme hızlarında saçılımın olduğu görülebilir. Aynı şekilde çözünme hızlarında da Mg safsızlığı varlığında saçılımın olduğu görülebilir. Yani bu kristallerin sadece oluşumu değil aynı zamanda çözünmesinde de kristalden kristale farklı olduğu çözünme hızlarındaki saçılımda anlaşılabilir. Şekil 3.134 görüleceği gibi saf boraks pentahidratın doygunluk sıcaklığı 70°C civarında iken Mg safsızlığı varlığında aynı

çözeltinin doymuluk sıcaklığı 66.2 °C civarına kadar düşmektedir. Yani çözelti ortamında Mg safsızlığının bulunması doymuluk sıcaklığını düşürmektedir.



Şekil 4.111. Durgun ortam tek kristallerinin farklı konsantrasyonlardaki magnezyum klorür safsızlığı varlığında lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması iki aşamada oluşmakta olup birinci aşama sıcaklık kontrolü durgun ortam tek kristal hücresinde etimaden ve merck kristallerinde hazırlanan borik asit ve borak pentahidrat saf çözeltilerine belirli aşırı doygunluk verilerek oluşan nükleilerin kristal aşamasına gelen kadar ki değişimleri mikroskop altında incelenmiştir. Aynı çözeltilere kalsiyum, magnezyum ve sülfirik asit safsızlıklarının farklı konsantrasyonları varlığında oluşan kristallerin habit yapılarına etkileri mikroskobik fotoğraflarla gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın ikinci aşamasında ise durgun ortam tek kristal hücresine konulan merck veya Etimaden kristallerinde hazırlanan çözeltilere nükleasyonun oluşmasına izin verilemeyecek şekilde belirli aşırı doygunluk oluşması sağlanmıştır. Daha sonra çözelti ortamına önceden mikroskop altında seçilen belirli partikül boyutuna sahip tek bir borik asit veya boraks pentahidrat kristalleri kendi çözeltilerine konularak oluşan kristalin zamana bağlı olarak lineer büyüme hızı mikroskop altında elde edilen görüntülerdeki kristallerin alanı kullanılarak kürenin eşdeğer çapında hesaplanmıştır. Bu şekilde yapılan ikinci aşamadaki deney çözeltilerine kalsiyum, magnezyum ve sülfirik asit safsızlıklarının farklı konsantrasyonları varlığında tek bir kristalin büyüme hızı aşırı doygunluğa bağlı olarak gözlemlenmiştir. Bu iki aşamada elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda verilmiştir;

1- Eti Maden'nin üretmiş olduğu kristallerle hazırlanan çözeltilerde elde edilen kristallerin habit yapıları 30, 40 ve 60 °C doygun çözeltilere verilen farklı aşırı doygunluklardaki saf çözeltilerde oldukça zayıf dentritik görünümde iken. Aynı şekilde merck firmasının kristalleri kullanılarak hazırlanan 30, 40 ve 60 °C farklı sıcaklıklardaki doygun çözeltilere verilen farklı aşırı doygunluklardaki saf çözeltilerde de Eti madden kristallerinde hazırlanan çözeltilerde de benzer dentritik yapılar elde edilmiştir.

2- Merck firmasının üretmiş olduğu borik asit çözeltisinde 5000-2000 ppm sülfirik asit bulunması durumunda elde edilen kristallerin dentritik yapının oluşmasını engellemediği görülmekle birlikte 10000 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda oluşan kristaller daha zayıf yapıda oluştuğu belirlenmiştir.

3- 30 °C doygun borik asit çözelti ortamında bulunan 500-3000 ppm MgSO₄ varlığının oluşan kristallerin zayıf dentritik yapıda olup, saf ortama göre MgSO₄ varlığının oluşan kristallerin yapıları üzerine net bir etkisinin olduğunu söylemek oldukça zordur.

4- 30 °C ve 60 °C'de doygun borik asit çözeltileri 500-3000 ppm CaSO₄ varlığında elde edilen kristallerin tıpkı saf ortamda olduğu gibi dentritik yapıda olduğu belirlenmiştir. Aynı safsızlık etkileri Eti maden borik asit kristalleri ile hazırlanan çözeltilerle yapıldığında aynı sonuçlar elde edilmiştir.

5- Eti madenin borik asit kristalleri kullanılarak hazırlanan 60 °C'deki doygun borik asit çözeltinin pH'ı değiştirilerek oluşturulan nükleilerin ve kristallerin habit yapıları incelendiğinde; çözeltinin pH'değerinin artması ile daha küçük ve yoğun yapılı dentritik yapıların oluşmaktadır.

6- Tek kristal sisteminde doygun borik asit çözeltisine belirli bir aşırı doygunluk verildikten sonra ortama konulan tek bir kristalin zamana bağlı olarak büyümesi mikroskop altında incelendiğinde borik asit kristallerinin görünür yüzeylerinin tamamen dentritik yapıda büyüdüğü ve büyüme hızlarında saçılım olduğu belirlenmiştir.

7- 30 °C ve 50 °C de doygun borik asit çözeltilerine verilen aşırı doygunlukta büyütülen tek bir kristalin farklı kalsiyum safsızlığı varlığında dentritik büyüme davranışını bastırdığı kristallizasyon ortamında yeni nükleilerin oluşumunu artırdığı sonucuna varılmıştır.

8- Çözelti ortamında 1000 ppm Mg safsızlığı ve 25000 ppm Mg safsızlığı bulunması durumunda ortama konulan tek bir kristalin çevresinde büyümenin zayıf dentritik yapıda olduğu ve çözelti ortamında fazla miktarlardaki aşırı doygunluğun kristal yüzeyinde büyümeyi sağlamak yerine çözelti ortamında yeni nükleilerin oluşumuna neden olmaktadır.

9- 30 °C'de doygun borik asit çözeltisi ortamında bulunan farklı konsantrasyonlardaki H₂SO₄ varlığını artan H₂SO₄ konsantrasyonu ile birlikte çözelti ortamında büyütülen tek borik asit kristalinin yüzeyinde oluşan dentritik yapılar artmakta ve belirli kristal büyümesinden sonra çözeltide kalan aşırı doygunluk ortamda yeni nükleilerin oluşmasını sağlamaktadır.

10- Neobor marka boraks pentahidrat kristalleri ile hazırlanan çözelti ortamına farklı konsantrasyonlarda Ca safsızlığı konulduğunda; 500 ppm CaSO₄ den daha yüksek konsantrasyonlarda safsızlık varlığında çözeltide oluşan boraks pentahidrat kristallerinin

sayısı azalmakta ve CaSO_4 safsızlığı varlığında çözelti ortamında oluşan nükleilerin aglomerasyon ve ikizleme fazla görülmemektedir.

11. 100-1000 ppm arasında MgSO_4 safsızlığı içeren ETİ BOR marka boraks pentahidrat ile $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan doymuş çözeltilerinin $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulması ile elde edilen kristallerin saf ortam da elde edilen mikroskobik görüntülerle kıyaslandığında görüleceği gibi çözelti ortamında MgSO_4 konsantrasyonu 500 ppm'e kadar arttıkça boraks pentahidrat'ın çözeltisinde oluşan nüklei sayısı da arttığı belirlendi.

12- $70\text{ }^\circ\text{C}$ de doymuş boraks pentahidrat çözeltisine belirli bir doymuşluk verilerek çözelti ortamına konulan tek bir boraks pentahidrat kristalinin düşük aşırı doymuşluklarda ($dT= 1.4$ ve $dT =1\text{ }^\circ\text{C}$) tek kristaller yüzeysel büyürken daha yüksek aşırı doymuşluklarda ($dT =4.2\text{ }^\circ\text{C}$) ise tek kristallerin yüzeysel büyümenin yanında çözelti ortamında nükleasyon gerçekleşmektedir.

13- Ca safsızlığı varlığında farklı aşırı doymuşluklarda çözeltiye konulan tek boraks pentahidrat kristalinin $dT > 4\text{ }^\circ\text{C}$ üzerindeki aşırı doymuşluklarda çözelti ortamında nükleasyon gerçekleşmekte fakat daha düşük aşırı doymuşluklarda tek kristallerin yüzeyde büyüme gerçekleşmekte ve çözelti ortamında nükleasyon gerçekleşmediği belirlenmiştir.

14- Boraks pentahidratın saf ve farklı safsızlıklar varlığında lineer büyüme hızlarının aşırı doymuşlukla değişiminde hem büyüme ve hemde çözünme bölgesinde saf ve safsızlık içeren tüm çözeltilerde büyüme hızlarında saçılım olduğu belirlendi.

15- Hem borik asit ve hemde boraks pentahidratın bu çalışmada elde edilen sonuçların endüstriyel uygulanabilirliğinin sağlanması için MSMRP sisteminde aynı konsantrasyonlarda safsızlık içeren çözeltiler ile çalışmaların yapılması ve sonuçların değerlendirilmesi yerinde olacaktır.

KAYNAKLAR

- Aamir, E., 2010. Population balance model-based optimal control of batch crystallization processes for systematic crystal size distribution design, P.hD. Thesis, *Loughborough University*, UK.
- Akay, Y., 2007. Çevre Dostu Polimerlerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Akyol, E., 2006. Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Blok Kopolimerlerin Etkisi, Doktora Tezi, *YTU Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Akyol, E. ve Oner, M., 2007. "Inhibition of Calcium Oxalate Monohydrate Crystal Growth Using Polyelectrolytes", *Journal of Crystal Growth*, 307: 137-144.
- Anonim, 2000. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyonu raporu: Bor bileşikleri, *Devlet Planlama Teşkilatı*, Ankara.
- Anonim, 2001. VIII. Bes yıllık kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayi hammaddeleri çalışma grubu raporu cilt II, Ankara, 179 s.
- Anonim, 2003. Bor Raporu:50 *Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası*. Ankara
- Anonim, 2013. Bor Sektör Raporu: *Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü*. Keçiören, Ankara
- Anonim, 2014. Bor Sektör Raporu: *Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü*. Keçiören, Ankara
- Anonim, 2016. Bor sektör raporu, *Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü*, Keçiören, Ankara
- Anonim, 2018. Bor Sektör Raporu: *Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü*. Keçiören, Ankara
- Bayrak, D., Bozbeyoğlu, F., Çağlayan, D., Cengiz, İ., Çelebi, A., 2001. Özelleştirmenin odağındaki bor. *TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları*, 59. *Teknik klavuzlar serisi No:7*

- Baytar, O., 2010. Potasyum Pentaborat Tetrahidratın Kristalizasyonunun Akışkan Yatakta İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Şanlıurfa.
- Benz, K-W. and Neumann, W., 2014. Introduction to crystal growth and characterization, John Wiley & Sons, p.
- Birchall, J. D. and Davey, R. J., 1981. The crystallization of sodium chloride from aqueous solution in the Presence of polysaccharides. *Journal of Crystal growth*, 54(2), 323-329.
- Botsaris, 1976. Secondary nucleation—a review. In *Industrial crystallization* (pp. 3-22). Springer, Boston, MA.
- Buckley, H. E., 1951. Crystal growth. *American Journal of Physics*, 19(7), 430-430.
- Büyükyıldız, E., 2007. Asetik Borun Borik Asit Fabrikası Atıklarından Elde Edilmesi Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya, 1-52.
- Ceyhan , A. A. ve Bulutcu, A. N., 2006. Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Borik Asit Üretiminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, *Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Ceyhan, AA. ve Bulutcu A.N., 2013. The crystallization kinetics of potassium chloride in the presence of additives with common ions. *Journal of Crystal Growth*, 383, 112-8.
- Ceyhan, A. A., 2006. Kristal Büyümesi ve Çözünmesi Üzerine Ortak İyon etkisi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 25.
- Ceyhan, A. A. Sahin, Ö. ve Bulutcu, A. N., 2007. Crystallization kinetics of the borax decahydrate, *Journal of Crystal Growth*, 300 (2), 440-447.
- Chen ve DeLuca, 1995. Cloning of the human 1 α , 25-dihydroxyvitamin D-3 24-hydroxylase gene promoter and identification of two vitamin D-responsive elements. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Gene Structure and Expression*, 1263(1), 1-9.
- Çataltas, İ., 1973. Kimya Mühendisliğine Giriş 2, *İnkılap ve Ata Yayınevi*, İstanbul.
- Çokiçli, E.D., 2007. Boraks Dekahidrat'ın Kristalizasyon Kinetiğine Çözeltinin Na₂O/B₂O₃ Oranının Etkisinin İncelenmesi (*Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü*).

- Denk, E. G. and Botsaris, G. D., 1972. Fundamental studies in secondary nucleation from solution. *Journal Of Crystal Growth*, 13, 493-499.
- Doonn, D. J. ve Lower, L. D., 1978. Boron compounds in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons, Inc., New York*, p.
- Dursun, 2005. Çözeltisindeki Uygun Minerallerin Çözünürlüğünün Analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 1-64,
- Ediz ve Özdağ, 2001. Bor mineralleri ve ekonomisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, (002), 133-151.
- Elwell, D. ve Scheel, H. J., 1975. Crystal growth from high-temperature solutions, *Academic Press*, New York, p.44-45.
- Frank, F., 1949. The influence of dislocations on crystal growth. *Discussions of the Faraday Society*, 5, 48-54.
- Garret ve Rosenbaum, 1958. Crystallization of borax, *Industrial &Engineering Chemistry*, 50 (11), 1681-1684.
- Garside, J., 1985. Industrial crystallization from solution. *Chemical Engineering Science*,40, 1, 3-26.
- Garside, J., Mersmann, A., Nyvlt, J., 1990. Measurement of crystal growth rates,*European Federation of Chemical Engineering Working Party on Crystallization*,26.
- Gasca, C., Mullin, J. W., Garside, J., 1967. Crystallization of aluminium potassium sulphate a single crystals, *Transactions of Institution of Chemical Engineers,USA*, p. 11-18.
- Gibbs, S. P., 1978. The chloroplasts of Euglena may have evolved from symbiotic green algae. *Canadian Journal of Botany*, 56 (22), 2883-2889.
- Göcen, Ü., 2010. Boraks dekahidratın kristalizasyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Göçmen, M., 2005. Potasyum tetraborat tetrahidratın kristalizasyon kinetiği, Yüksek Lisans Tezi,*Harran Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü*, Şanlıurfa.
- Gökdaı, D., 2014. Bor Oksitten Mekanokimyasal Sentez Yöntemi ile İndirgenmiş Bor Ürünlerinin Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

- Gürbüz, H. ve Özdemir, B., 2003. Experimental determination of the metastable zonewidth of borax decahydrate by ultrasonic velocity measurement, *Journal of He*,
- Hartel, R.W., 2001. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *waste management*, 21(1), 41-47.
- Helvacı, C., 2003. Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası. *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1): 4-41 İstanbul.
- Jancic, S. J. ve Grootsholten, P. A. M., 1984, Industrial crystallization, *Delft University Press*, p. 43.
- Janse, A. ve De Jong, E., 1979. Growth and growth dispersion. *Industrial Crystallization*, 78,135-42. Rousseau R, Woo R. *Effects of operating variables on potassium alum crystal size distribution. AIChE Symp. Ser*, 27.
- Jansen, L. H., 1999. Boron compounds in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, Inc., *New York*, p. 337.
- Karakaya, C., 1990. Borik asitin kristallizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi, Doktora tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 40-85.
- Karthika, S., Radhakrishnan, T., Kalaichelvi, P., 2016. A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories. *Crystal Growth & Design*, 16, 11, 6663-81.
- Kılıç, A. M., 2004. Bor Madeninin Türkiye açısından önemi ve gelecekteki yeri, *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 34.
- Kirk-Othmer, 1984. Encyclopedia of Chemical Technology, *Wiley-Inter science*, p. 612- 617.
- Kirk-Othmer, 1992. Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wily and Sons, Inc.*, p. 365-413.
- Kossel, W., 1927. Zur theorie des Kristallwachstums. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, *Mathematisch-Physikalische Klasse 1927 (1927)*;135-143
- Laird, T., 2013. Book Review of Crystallization-Basic Concepts and Industrial Applications, *ACS Publications, Weinheim*.

- Lyday, P.A., 2004. Boron Mineral Resources Program. Minerals Yearbook. U.S.A Geological Survey minerals yearbook-2004, *U.S. Department of the Interior*.
- Markov, 2003. Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth, and epitaxy, *Singapore ; River Edge, N.J. World Scientific*.
- Medina, W. A., 2015. Effect of Lithium and Sodium Sulfates on the crystallization of boric acid from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic effects, P.hD. Thesis, *University of Antofagasta, Chile*
- Meng, Q. F., Dong, Y. P., Kong, F. Z., Feng, H. T., Li, W., 2010. Study on the metastable zone property of boric acid in different concentrations of MgCl₂ and NaCl solutions, *Acta Chimica Sinica*, 68 (17), 1699-1706.
- Mersmann, A., 2001. Crystallization Technology Handbook, *Marcel Decker Inc, New*.
- Miessler, G.L. and Tarr, D. A., 2002. inorganik kimya, (Ç. N. Karacan ve P. Gürkan), *Palme Yayıncılık, Ankara*, 642 s.
- Mullin, J. W., 1972. Crystallization, Butterworths, *London*, p. 185-190.
- Mullin, J. W., 2001. Nucleation. *Crystallization*, 4, 181-215.
- Myerson, A. S. ve Ginde R., 2002. Crystals, crystal growth, and nucleation. In: Handbook of Industrial Crystallization (Second Edition). Eds: *Elsevier*, p. 33-65.
- Myerson, A. S., 1993. Handbook of industrial crystallization, *Butterworth-Heinemann*, London, p.
- Myerson, A. S., 2002. Handbook of industrial crystallization, *John Wiley&Sons*, New York, p.
- Myerson, A. S., 2001. Handbook of Industrial Crystallization, Elsevier Science & Technology Books, *Second Edition, Burlington-Massachusetts*.
- Nyvt, J. and Ulrich, J., 1995. Admixtures in Crystallization, *Verlag Chemie*.
- Ongun, K., 2011. Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Doğal Ve Sentetik Katkı Maddelerinin Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Ohshio, I., Ogino, T., Satoh, S., Konari, M., Nagashima, K., 1991. Tumorous deposition of calcium pyrophosphate dihydrate crystals in the wrist: a

- case report. *The Journal of Hand Surgery: British & European Volume*, 16 (2), 219-222.
- Peng, J., Dong, Y., Nie, Z., Kong, F., Meng, Q., Li, W., 2012. Solubility and Metastable Zone Width Measurement of Borax Decahydrate in Potassium Chloride Solution, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57 (3), 890-895.
- Potapenko, 1993. Moving of step through impurity fence. *Journal of crystal growth*, 133(1-2), 147-154.
- Ranodolph, A., 2012. Theory of particulate processes: analysis and techniques of continuous crystallization, *Elsevier*, p.
- Roskill, 2010. Boron: Global industry markets and Outlook, *Roskill Information Services Ltd. ISBN 978 0 86214 561 3., Twelfth Edition, London UK.*
- Rousseau, R. W. and Woo, R., 1980. Effects of operating variables on potassium alum crystal size distribution. *AIChE Symp. Ser.*, 27.
- Sahin, O. ve Aslan, F., 2004. Growth of boric acid in aqueous solution by using the rotating disc technique, *Journal of Crystal Growth*, 268 (1-2), 249-257.
- Sahin, O. ve Bulutcu, A. N., 2003a, The effect of surface potential on the growth and dissolution rate dispersion of boric acid, *Crystal Research and Technology*, 38(1), 56-62.218
- Sahin, O. ve Bulutcu, A. N., 2003b. Effect of electrical field on dendritic growth of boric acid, *Crystal Research and Technology*, 38 (1), 47-55.
- Sahin, O., 2002. Effect of electrical field and temperature on the crystal growth rates of boric acid, *Crystal Research and Technology*, 37 (2-3), 183-192.
- Şahin, Ö., Özdemir, M., Kendirci, H., Bulutcu, A. N., 2000 Determination of growth and dissolution mass rate of boric acid crystals by a simple computer program, *Journal of Crystal Growth*, 219 (1-2), 75-82.
- Sangwal, K., 1996. Effects of impurities on crystal growth processes. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 32(1-3), 3-43.
- Sayan, P. ve Ulrich, J., 2001. Effect of Various Impurities on the Metastable Zone Width of Boric Acid, *Crystal Research and Technology*, 36 (4-5), 411-417.
- Sayan, P., 1989. Boraks pentahidratın kristalizasyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

- Sayan, P., 1995. Polielektrolitlerin borik asit kristalizasyonuna etkisi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 16.
- Smith, R. A. ve McBroom, R. B., 1992. Boron Oxides, Boric Acid and Borates in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons, Inc., New York, p.*
- Söhnel, O. ve Garside, J., 1991. Precipitation, *Butterworth-Heinemann*, Oxford.
- Suarez, C., Andreeff, M., Miller, D.R., Steinherz, P.G., Melamed, M.M., 1985. DNA and RNA determination in 111 cases of childhood acute lymphoblastic leukemia (ALL) by flow cytometry: *correlation of FAB classification with DNA stemline and proliferation, Blood., 55: 282-93.*
- Taboada, M. E. ve Graber, T. A., 2007. Kinetics of crystallization of boric acid in the presence of sodium sulfate, *11th International conference on properties and phase equilibria for product and process design*, Hersonissos, Crete, Greece.
- Takasaki, B.K. ve Chin, J., 1994. Cleavage of the phosphate diester backbone of DNA with cerium (III) and molecular oxygen. *Journal of the American Chemical Society, 116(3), 1121-1122.*
- Van Enckevort, W.J., 2016. Introduction to crystal growth and characterization, *Taylor & Francis.*
- Veintemillas, 1996. Chemical aspects of the effect of impurities in crystal growth. *Progress in crystal growth and characterization of materials, 32(1-3), 75-109.*
- Volmer, M., 1939. Kinetik Der Phasenbildung. *Breslau, im september. Leipzig*
- Wang, R. ve Zeng, Y., 2014, Metastable Phase Equilibrium of the Quinary Aqueous System $\text{Li}^+ + \text{K}^+ + \text{Cl}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{B}_4\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ at 273.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data, 59 (3), 903-911.*
- Woods, W. G., 1994. An introduction to boron: History, sources, uses and chemistry, *Environmental Health Perspectives, 102: 5-11.*

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fesih ATKU
Doğum Yeri ve Tarihi : Kurtalan/04.06.1988
Telefon :
E-posta : atkufesih@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Siirt Lisesi	2005
Üniversite	: Munzur Üniversitesi	2014
Yüksek Lisans	: Siirt Üniversitesi	
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2016	Beşenk İnşaat	Çevre Müh.
2017	Mardin Büyükşehir Bld.	Çevre Müh.
2019	Çevsan Atık Geri Dönüşüm	Çevre Müh.