

T.C.
SIIRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BAZI PARAMETRELERİN LİTYUM METABORAT DİHİDRATIN
DİFÜZYON KATSAYISI VE METASTABİL BÖLGE GENİŞLİĞİNE ETKİSİ

HAZIRLAYAN
Tülin AVCI HANSU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

I. DANIŞMAN: Prof. Dr. ÖMER ŞAHİN
II. DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. MEHMET SAİT İZGİ

MAYIS-2014

SIIRT

Bu tez çalışması 111M299 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

KABUL VE ONAY SAYFASI

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı yüksek lisans öğrencisi Tülin AVCI HANSU'nun Prof. Dr. ÖMER ŞAHİN ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ danışmanlığında, yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “**Bazı Parametrelerin Lityum Metaborat Dihidratın Difüzyon Katsayısı ve Metastabil Bölge Genişliğine Etkisi**” adlı çalışma, yapılan tez savunma sınavı sonunda, Siirt Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca aşağıda isimleri ve ünvanları yer alan jüri tarafından değerlendirilerek enstitümüzde yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

23/05/2014

Jüri Üyeleri

İmza

Yrd. Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
(Başkan)

.....

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
(I. Danışman)

.....

Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR
(Üye)

.....

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../.....gün ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Selçuk YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ÖZET

BAZI PARAMETRELERİN LİTYUM METABORAT DİHİDRATIN DİFÜZYON KATSAYISI VE METASTABİL BÖLGE GENİŞLİĞİNE ETKİSİ

Tülin AVCI HANSU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Siirt Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

79 + xii Sayfa

2014

I. Danışman: Prof Dr. Ömer ŞAHİN

II. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

Bor bileşikleriyle ilgili çalışma alanlarının hızla çeşitlilik kazanması, bu bileşiklerin endüstriyel üretim koşullarının belirlenmesinin önemini daha da arttırmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda şarj edilebilir pillerin üretiminde, lityum-iyon bileşimli pillerde, silikat analizinde, cam ve seramik sanayinde geniş kullanım alanına sahip olan lityum metaborat dihidrat bileşiğinin üretim parametrelerinin belirlenmesi, günümüz araştırmacılarının büyük dikkatini çekmektedir. Bu tez çalışmasında, kristalizasyon yöntemi kullanılarak lityum metaborat dihidrat bileşiğinin 45 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarındaki üretim koşulları belirlenmiştir. Çalışmada öncelikle, lityum metaborat dihidrat'ın kristal büyümesini etkileyen difüzyon adımı ve çeşitli parametrelere bağlı olan difüzyon katsayısı belirlenmiştir. Difüzyon katsayısının belirlenmesinde diyafram hücre tekniğinden yararlanılmıştır. Çalışmada ayrıca, lityum metaborat dihidrat bileşiği için politermal yöntemi kullanılarak, 45 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarındaki doymuş çözeltilerinin her biri ayrı ayrı 1, 3, 5, 7 °C/saat soğutma hızlarında soğutulmuş metastabil bölge genişlikleri belirlenmiştir. Daha sonra Kalsiyum (Ca) ve etilalkol safsızlıklarının, bileşiğin verilen sıcaklık değerlerindeki doymuş çözeltilerinin metastabil bölge genişliklerine olan etkileri incelenmiştir. Aşırı doymuş çözelti ortamında oluşan nükleiler ile çözelti arasındaki yüzey geriliminin değerini belirlemek için indüksiyon periyodu yöntemi kullanılmıştır. Tez çalışmasından elde edilen deneysel sonuçlara göre, lityum metaborat dihidratın nükleasyonunun 62.35 °C'de hem homojen hem de heterojen nükleasyon tarafından kontrol edildiği ve homojen nükleasyon için yüzey gerilim değerinin 0.00770 mJ/m^2 olduğu, heterojen nükleasyon için yüzey gerilim değerinin ise 0.00205 mJ/m^2 olduğu saptanmıştır. Deneysel verilerde, sıcaklığın artmasıyla birlikte nükleasyon hız sabiti değerinin azaldığı ve metastabil bölge genişliğinin ise arttığı görülmüştür. Bulunan bu nükleasyon hız sabitleri Arrhenius eşitliğine göre değerlendirildiğinde nükleasyon için gerekli olan aktivasyon enerjisinin $-214,49 \text{ kJ/mol}$ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, farklı konsantrasyonlardaki Ca(II) ve Alkol gibi safsızlıkların çözeltinin doymuşluk sıcaklıkları üzerinde oldukça etkin olduğu ve metastabil bölge genişliğini daraltma yönünde bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Difüzyon katsayısı, Lityum metaborat dihidrat, Metastabil bölge genişliği, Nükleasyon.

ABSTRACT

EFFECT OF SOME PARAMETERS ON THE DIFFUSION COEFFICIENT AND METASTABLE ZONE OF LITHIUM METABORATE DIHYDRATE

Tülin AVCI HANSU

MASTER THESIS

Siirt University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

79 + xii Pages

2014

I. Supervisor: Prof. Omer SAHIN

II. Supervisor: Assist. Prof. Mehmet Sait IZGI

Working areas related to boron compounds are rapidly diversified and this resulted in increasing the importance of industrial production conditions' determination of these compounds. Therefore, determination of parameters of lithium metaborate dehydrate, in industrial applications of which, it is wide used in rechargeable batteries, in the production of lithium-ion batteries, in the silicate analysis and in the glass and ceramics industry, draws the major attention of the present researchers. In this study, the production conditions of lithium metaborate dihydrate compound were determined by using the crystallization method in 45 °C, 50 °C and 60 °C temperatures. In the first, the diffusion coefficient depends on various parameters and the diffusion step affecting crystal growth of lithium metaborate dihydrate was determined. The diaphragm cell technique was basically used to determinate the diffusion coefficient. In the study also, by using polythermal method, the metastable zone widths of lithium metaborate dihydrate were determined in the conditions of 45 °C, 50 °C and 60 °C temperatures and saturated solutions independently with 1, 3, 5, 7 °C/hr cooling rates. Then, the effects of calcium (Ca) and ethyl alcohol impurity on the metastable zone width of the saturated solution of the compound were determined in the given temperature conditions. To determine the surface tension value between the solution and the nuclei occurred in the supersaturated solution, the induction period method is used. The experimental results show that, the nucleation of lithium metaborate dihydrate is controlled by homogeneous nucleation as well as heterogeneous nucleation in 62.35 °C temperature and the surface tension value for homogeneous nucleation was determined as 0.00770 mj/m^2 while the surface tension value for heterogeneous nucleation was determined as 0.00205 mj/m^2 . Experimental datas show that with increasing of the temperature, the nucleation rate constant values were decreased and the metastable zone width was found to increase. Evaluating these nucleation rate constants to Arrhenius equation, the necessary activation energy for nucleation was determined as -214.49 kJ/moles . Moreover, it is concluded that the impurities such as Ca (II) and alcohol in different concentrations were found to be highly effective on the solution saturation temperatures, and these impurities were found to have a narrowing effect on metastable zone width.

Key words: Diffusion coefficient, Lithium metaborate dihydrate, Metastable zone width, Nucleation.

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “*Bazı Parametrelerin Lityum Metaborat Dihidratın Difüzyon Katsayısı ve Metastabil Bölge Genişliğine Etkisi*” başlıklı bu çalışmanın, bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Tülin AVCI HANSU

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca benden her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyen ve bana birçok alanda tecrübe edinme fırsatını sunan I. Danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e; ve aynı zamanda beni yüksek lisansa teşvik eden ve Tübitak projesi deneysel çalışmalarının yürütülmesinde bana gerekli destekleri sağlayan II. Danışman hocam Sayın M. Sait İZGİ'ye; yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Siirt Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nün bütün öğretim üyeleri ve öğretim elemanlarına; Kıymetli vakitlerini ayırıp ve birçok zahmete katlanarak Tez Savunma Sınavımı yapmak üzere Konya Selçuk Üniversitesi'nden gelen saygıdeğer jüri üyesi Sayın Ayhan Abdullah CEYHAN'a; ayrıca üniversitemizin Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR hocama; tezimin yazımı ve düzenlemesinde bana gerekli öneri ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli eşim Yrd. Doç. Dr. Fevzi HANSU'ya; ve yine bu zorlu süreçte beni her koşulda destekleyen ve motive eden tüm aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

*Büyük emek ve özveri harcıyarak hazırlamış olduğum bu kıymetli eseri dünyalar tatlısı sevgili kızım **Berra**'ya atfediyorum..!*

Tülin AVCI HANSU

İÇİNDEKİLER TABLOSU

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ONUR SÖZÜ	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER TABLOSU	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Nükleasyon İşlemi.....	8
2.1.1. Birincil nükleasyon.....	9
2.1.1.1. Homojen nükleasyon.....	9
2.1.1.2. Heterojen nükleasyon.....	10
2.2. İndüksiyon Periyodu.....	11
3. BOR ve BOR BİLEŞİKLERİ	12
3.1. Bor'un Tarihçesi.....	12
3.2. Bor Elementi.....	13
3.3. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	14
3.4. Borat Mineralleri.....	16
3.4.1. Sodyum Boratlar.....	18
3.4.1.1. Disodyum Tetraborat Dekahidrat.....	18
3.4.1.2. Sodyum Pentaborat Pentahidrat.....	19
3.4.1.3. Sodyum Perborat.....	19
3.4.2. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar.....	20
3.4.2.1. Dipotasyum Tetraborat Tetrahidrat.....	20
3.4.2.2. Potasyum Pentaborat Tetrahidrat.....	20
3.4.2.3. Diamonyum Tetraborat Tetrahidrat.....	21
3.4.2.4. Amonyum Pentaborat Tetrahidrat.....	21
3.4.3. Lityum Boratlar.....	22
3.4.3.1. Lityum Metaborat Dihidrat.....	22
3.4.4. Kalsiyum İçeren Boratlar.....	23
3.4.4.1. Dikalsiyum Hegzaborat Pentahidrat.....	23
3.4.4.2. Sodyum Kalsiyum Pentaborat Oktahidrat.....	23
3.4.4.3. Sodyum Kalsiyum Pentaborat Pentahidrat.....	24
3.4.5. Baryum Boratlar.....	24
3.4.6. Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar.....	25

3.4.7. Çinko Boratlar	25
3.4.8. Boron Fosfat.....	26
3.5. Boratların Kullanım Alanları	26
3.5.1. Cam Endüstrisi.....	26
3.5.1.1. Yalıtım Cam Elyafı	27
3.5.1.2. Borosilikat Camlar	27
3.5.1.3. Tekstil Cam Elyafı	28
3.5.1.4. Fiber Optikler.....	28
3.5.2. Deterjan Endüstrisi.....	29
3.5.3. Sır ve Emaye	30
3.5.3.1. Seramik Sırları	31
3.5.3.2. Emaye.....	31
3.5.4. Alev Geciktiriciler.....	32
3.5.5. Tarım	33
3.5.6. Metalurji.....	34
3.5.7. Araçlarda Yakıt	34
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	35
4.1. Materyal	35
4.2. Yöntem.....	35
4.2.1. Difüzyon Çalışmaları	35
4.2.2. Metastabil Bölge Çalışmaları ve Nükleasyon Kinetiği.....	38
4.2.2.1. Nükleasyon Kinetiğinin Belirlenmesi	38
5. BULGULAR	42
5.1. Difüzyon Çalışmaları	42
5.2. Lityum Metaborat Dihidrat'ın Metastabil Bölge Deneysel Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	47
5.2.1. 46,3 °C'de Yapılan Çalışmalar.....	53
5.2.2. 51.75 °C'de Doymun Lityum Metaborat Dihidrat Çözeltisi İçin Alınan Sonuçlar.....	56
5.2.3. 62.35 °C'de Yapılan Çalışmalar.....	57
5.2.4. Yüzey Geriliminin Sıcaklıkla Değişimi	60
5.3. Çeşitli Safsızlıklar Varlığında Yapılan Deneyler.....	62
5.3.1. Kalsiyum Safsızlığı.....	62
5.3.2. Alkol Safsızlığı	64
6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	68
7. KAYNAKLAR	71
8. ÖZGEÇMİŞ.....	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Borun atomik yapısı [15]	13
Şekil 3.2. a) Borun elementel yapısı b) Borun kristal yapısı.....	15
Şekil 4.1. Difüzyon çalışmalarında kullanılan membran hücre sistemi.....	37
Şekil 4.2. Metastabil bölge çalışmalarında kullanılan deney sistemi	38
Şekil 5.1. Diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklıkla değişimi.....	43
Şekil 5.2. İntegral diferansiyel katsayısının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi (45 °C için verilmiştir)	44
Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklar için diferansiyel difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.....	45
Şekil 5.4. Wilke ve Chang eşitliğine göre hesaplanmış olan diffüzyon katsayıların 45, 50 ve 60 °C doygun çözeltilerdeki sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 5.5. Farklı soğutma hızlarına bağlı olarak lityum metaborat dihidratın metastabil bölge genişliğinin değişimi. (Doygunluk sıcaklıkları 46.3, 51.75, ve 62.35 °C).....	48
Şekil 5.6. Lityum metaborat dihidratın metastabil bölge davranışı.....	49
Şekil 5.7. $\ln(\beta)$ ile maksimum aşırı doygunluğun değişimi, $\ln(\Delta T_{max})$	50
Şekil 5.8. Sıcaklıkla nükleasyon hız sabitinin değişim grafiği.....	51
Şekil 5.9. Potasyel enerji kuyusu.....	52
Şekil 5.10. İndüksiyon periyodunun aşırı doygunluk oranı ile değişimi ($T_{doygunluk}=46.3$ °C).....	53
Şekil 5.11. İndüksiyon periyodu ile aşırı doygunluk oranı arasındaki bağıntı ($T_{doygunluk}=46.3$ °C).....	54
Şekil 5.12. Lityum metaborat dihidrat nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doygunluk oranına bağlılığı ($T_{doygunluk}=46.3$ °C).....	55
Şekil 5.13. İndüksiyon periyodunun aşırı doygunluk oranı ile değişimi ($T_{doygunluk}=51.75$ °C).....	56
Şekil 5.14. Lityum metaborat dihidrat nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doygunluk oranına bağlılığı ($T_{doygunluk}=51.7$ °C).....	57
Şekil 5.15. İndüksiyon periyodunun aşırı doygunluk oranı ile değişimi ($T_{doygunluk}=62.35$ °C).....	58
Şekil 5.16. İndüksiyon periyodu ile aşırı doygunluk oranı arasındaki bağıntı ($T_{doygunluk}=62.35$ °C).....	59

Şekil 5.17. Lityum metaborat dihidrat nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doygunluk oranına bağlılığı ($T_{doygunluk}=62.35$ °C).....	60
Şekil 5.18. Lityum metaborat dihidratın yüzey geriliminin konsatrasyon ile değişimi.....	61
Şekil 5.19. Lityum metaborat dihidratın yüzey gerilim değerlerinin Ca (II) safsızlık konsatrasyonu ile değişimi ($T_{doygunluk} = 46.3$ °C).....	62
Şekil 5.20. Lityum Metaborat dihidratın maksimum aşırı doygunluk değerlerinin farklı konsatrasyonlardaki Ca(II) varlığında soğutma hızları ile değişimi.....	63
Şekil 5.21. Lityum Metaborat dihidratın maksimum aşırı doygunluk ve doygunluk sıcaklığına Ca(II) iyonlarının etkisi.....	63
Şekil 5.22. Farklı Konsantrasyonlarda ortamda bulunan alkol safsızlığının soğutma hızı ile değişimi.....	64
Şekil 5.23. Lityum Metaborat dihidratın maksimum aşırı doygunluk değerlerinin farklı konsatrasyonlardaki alkol varlığında soğutma hızları ile değişimi.....	65
Şekil 5.24. Farklı alkol safsızlığı varlığında lityum metaborat dihidratın indüksiyon periyodunun aşırı doygunluk oranı ile değişimi.....	66
Şekil 5.25. Lityum metaborat dihidratın yüzey gerilim değerlerinin alkol safsızlık konsatrasyonu ile değişimi ($T_{doygunluk} = 45.3$ °C).....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri.....	14
Çizelge 3.2. Borat mineralleri.....	16
Çizelge 3.3. Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri.....	17
Çizelge 3.4. Sodyum perborat ve sodyum hipoklorit ağartıcıların karşılaştırması.....	29
Çizelge 3.5. Tarımda kullanılan bor ürünlerinin içeriği ve gerekli miktarları.....	33
Çizelge 5.1. Lityum metaborat dihidratın farklı sıcaklıklardaki doymuş çözeltilerinin viskozite ve yoğunluk değerleri.....	46
Çizelge 5.2. Eşitlik 4.7'den yararlanılarak çıkarılan nükleasyonun kinetik parametreleri...	50
Çizelge 5.3. Sulu ortamdaki lityum metaborat dihidratın nükleasyon parametreleri ($T_{doymuş}=46.3$ °C).....	55
Çizelge 5.4. Sulu ortamdaki lityum metaborat dihidratın nükleasyon parametreleri ($T_{doymuş}=51.7$ °C).....	57
Çizelge 5.5. Farklı doymuşluk sıcaklıklarına sahip çözeltilerinin indüksiyon periyodlarının sıcaklık ile değişimi.....	58
Çizelge 5.6. Sulu ortamdaki lityum metaborat dihidratın nükleasyon parametreleri ($T_{doymuş}=62.35$ °C).....	60

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Tek kristalin yüzey alanı
C	: Aşırı doymuş veya doymamış çözelti konsantrasyonu
C*	: Doymuş çözelti konsantrasyonu
d.ç	: Doymuş Çözelti
dC*/dT	: Çözünürlük eğrisinin bölgesel eğimi
G	: Kristalin lineer büyüme hızı
g	: Toplam kristal büyüme hız mertebesi
J	: Nükleasyon hızı
k	: Boltzmann sabiti
kd	: Difüzyon için kütle transfer sabiti
kn	: Nükleasyon hız sabiti
kr	: Reaksiyon (entegrasyon) hız sabiti
Li	: Partikülün herhangi bir zamandaki eşdeğer çapı
Lo	: Partikülün başlangıçtaki eşdeğer çapı
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
n	: Nükleasyon hız mertebesi
R²	: Korelasyon katsayısı
r	: Reaksiyon (entegrasyon) hız mertebesi
S	: Aşırı doymuluk oranı
γ_{yüzey}	: Ara yüzey gerilimi
Φ	: Elektriksel yüzey potansiyeli
Φ_o	: Yüzey üzerindeki elektriksel yüzey potansiyeli
ΔC	: Aşırı doymuluk veya doymamışlık
ΔL	: Kristal yüzeyinin değişimi
ΔT	: Aşırı soğuma veya ısınma
Δt	: Birim zaman
2r_{kritik}	: İki boyutlu kritik nükle çapı

1. GİRİŞ

Ülkemizde bol miktarda doğal olarak bulunan ham bor tuzlarından çeşitli bor bileşiklerinin sentezlenmesi günümüzde önemli bir araştırma konusunu oluşturmaktadır. Dünyadaki ham bor rezervlerinin yaklaşık % 60-75'inin Türkiye'de olduğu gerçeği göz önüne alındığında, doğal bor tuzlarından lityum, potasyum ve amonyum gibi katma değeri yüksek olan bor tuzlarının üretilmesi, endüstriyel uygulamalarda bor bileşiklerinin üretim koşullarının belirlenmesine ve dolayısıyla ülkemizi uluslararası arenada önemli bir konuma taşımaya olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Endüstriyel önemi her geçen gün artan bor elementi günümüzde çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin üretimi, doğadaki bor minerallerinin madencilik, cevher hazırlama ve metalurjik işlemlerden geçirilmesinden sonra gerçekleştirilmektedir. Bor mineralleri doğadaki halleriyle ticari önem taşıyabilirler; ancak farklı tipteki rafine bor bileşiklerinin üretilmesi için bazen saflaştırma veya teknolojik işlemlere tabi tutulurlar. Bor elementi doğada çoğunlukla borik asit ya da borat tuzları halinde bulunurlar [1]. Boratlar ise B_2O_3 birimi içeren borik asit tuzları veya esterleridir. Bu nedenle bor bileşikleri, genelde içerdikleri B_2O_3 miktarlarına göre tanımlanmakta, taşıdıkları fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre kullanım alanı bulmaktadırlar [2]. Çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılan bor bileşikleri, bor içeren cevherlerden elde edilebilmektedirler [3]. Bor cevher yataklarının oluşumunun nedeni volkanik olup, volkanik faaliyetler sırasında uçuculuğu yüksek tüm maddeler buhar fazı olarak dışarı çıkarlar. Çıkan fazlar içinde yüksek uçuculuğa sahip borik asit kaçınılmaz olarak bulunurken, alkali metallerin (Na, K, Li) klorür, bromür ve karbonatları buna eşlik ederler. Bu gazın yoğunlaşması ile oluşan göller, alkali göller olarak isimlendirilir ve birçok kimyasal maddenin üretim kaynağını oluştururlar. ABD'deki Searles gölü bu oluşumun tipik bir örneğidir. Göl sularına karışan borik asit alkali bikarbonatlarla reaksiyona girerek alkali boratları oluştururlar.

Bor mineralleri, doğada çeşitli oranlarda boroksit (B_2O_3) içeren 150'den fazla bileşikten meydana gelmiş olmasına rağmen ekonomik anlamda bor mineralleri Na, Mg ve Ca elementleri ile hidrat bileşikleri halinde doğal olarak bulunurlar. Bu doğal bileşiklerden yararlanarak katma değeri yüksek olan borik asit, sodyum perborat tetrahidrat ve

monohidrat gibi rafineri veya amonyum borat, potasyum borat, lityum borat, bor karbür, bor nitrür, boroksit ve magnezyum boratların üretimi gibi özel bor ürünlerinin üretilmesi ve endüstriyel üretim şartlarının belirlenmesi, günümüz araştırmacıları için büyük önem arz etmektedir. Özel bor ürünleri üretilirken bu doğal bor ürünleri ile amonyak, potasyum hidroksit, lityum hidroksit, magnezyum sülfat ve magnezyum oksit gibi bileşikler uygun koşullarda reaksiyona sokularak amonyum boratlar, potasyum boratlar, lityum boratlar ve magnezyum boratlar elde edilebilir fakat bu reaksiyona müteakiben elde edilen ürünün kalitesini doğrudan etkileyen uygun bir kristalizasyon işleminin de yapılması gerekmektedir. Kristalizasyon çok önceden beri uygulanan temel işlemlerden biri olmasına rağmen, olayı kontrol eden parametrelerin belirlenmesi durumu hâlâ tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır. Bunun temel nedeni, olayın kolay gibi görünmesine rağmen çok sayıdaki parametre tarafından kontrol edilebilmesidir.

Lityum metaborat dihidrat endüstride tekrar şarj edilebilen pillerin üretiminde, lityum-iyon pillerinde, cam ve seramik sanayinde, silikat analizi gibi geniş kullanım alanı bulmuş olup ticari ve stratejik bir değere sahip olması yönüyle son yıllarda araştırmaların büyük dikkatini çekmiştir. Literatürde, boraks, borik asit, potasyum pentaborat, sodyum perborat ve çinko boratın üretim koşullarına bağlı birçok çalışma yapılmasına rağmen, lityum metaborat dihidrat'ın kristalizasyon ile endüstriyel olarak üretim koşullarını belirlemeye yönelik çok fazla bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında, üretimi gerçekleştirilmesi düşünülen lityum metaborat dihidrat'a ilişkin üretim koşullarının belirlenmesi için kristalizasyon yönteminden yararlanılmıştır. Elde edilen ürünlerin özellikleri, ürün kalitesi, döküm yoğunluğu ve habit modifikasyonu partikül boyut dağılımı yöntemiyle karakterize edilmiştir. Çalışmada ayrıca lityum metaborat dihidrata ilişkin ürün kalitesini ve partikül boyut dağılımını etkileyen metastabil bölge genişliği, hidrodinamik şartlar belirlendikten sonra çeşitli safsızlıklar ve *pH* varlığının metastabil bant aralığına etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında, sulu ortamdaki borik asit ve lityum hidroksitin reaksiyonuyla lityum metaborat dihidratın üretimi ve kristalizasyon prosesi ile lityum metaborat dihidratın katı faza geçişinin endüstriyel üretim şartlarının belirlenmesi konusu detaylı olarak incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bor teknolojileri üzerine ülkemizde ve tüm dünyada önemli çalışmalar yapılmaktadır. Türkiye’de ve dünyada bor ürün ve teknolojilerinin geniş bir şekilde kullanımı, yeni bor ürünlerinin üretimine ve geliştirilmesine olan taleplerin gün geçtikçe artması, farklı alanlardaki araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Dünyada bor rezervleri açısından ilk sırada yer alan Türkiye, topraktan çıkartıp sattığı bordan kazandığı paranın kat kat fazlasını, bordan üretilen, bor türevleri, bor kimyasalları, borun endüstriyel amaçlı kullanımı için geliştiren ürünleri ithal için ödemektedir. Kimya, deterjan, tıp, iletişim, enerji, tarımsal üretim, tekstil, ahşap sanayii, metal sanayii, çimento sanayii, kâğıt ve selüloz sanayii, silah sanayii, uzay ve havacılık vb. tüm endüstri dallarında, alanlarında, sektörlerde bor ve bor katkılı, bor kimyasallı geliştirilmiş ürünler kullanılmaktadır. Doğal hammadde halindeki bordan ziyade "katma değeri yüksek", bilimsel araştırma sonucu elde edilmiş ve geliştirilmiş olan bu "türev" ürünler, kendilerini oluşturan ana hammaddelerin kat kat üstünde değerlere ve fiyatlara sahip olmaktadır. Bu noktadan hareketle, borla ilgili çalışmalar gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır. Borla ilgili önce yapılmış olan bazı önemli çalışmaların kısa özetleri aşağıda verilmiştir.

Azmi Seyhun Kıpçak tarafından 2013 yılında yapılmış olan doktora tez çalışmasında, yüksek elastik katsayısı, paslanmaya ve yüksek ısıya karşı dirençleri, sürtünmeyi azaltıcı etkileri, süper iletken magnezyum diborürün üretilmesine katkıları, metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimleri, ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimleri ve boyalarda korozyonu önleyici özelliklere sahip olan Magnezyum boratların Hidrotermal sentez ve Katı-Hal sentez yöntemleri ele alınmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen minerallerin FT-IR ve Raman spektrumları karşılaştırılmış ve bunların birbirlerine çok benzediği saptanmıştır. Ayrıca, magnezyum borat bileşiklerine ait karakteristik bantlar hem kızılötesinde hem de görünür bölgede elde edilmiştir. Bor oksit sonuçları literatür değerleri ile uygun çıkmıştır. SEM görüntülerinde nano boyutta minerallerin de elde edildiği görülmüştür. Hidrotermal, manyetik karıştırma metodu ile sentezlenen admontit mineralinin kinetik çalışması yapılmış, reaksiyonun iki basamaklı olarak dehidrasyona uğradığı bulunmuştur. Birinci ve ikinci basamaktaki aktivasyon enerjilerinin sırası ile 89 ile

107 kJ/mol arasında ve 130 ile 165 kJ/mol, olarak gerçekleřtiđi hesaplanmıřtır. Nötron geçirgenlik deney sonuçlarında ise yapay olarak sentezlenen admontit mineralinin nötron geçirgenlik performansının, inderit ve kurnakovitten dūřuk ama yakın bir performans gōsterdiđi gōrūlmūřtur. Bor karbūr ile kıyaslandığında ise bor karbūrün ū katı kalınlığında neredeyse aynı performans gōsterdiđi belirlenmiřtir [4].

Sevim Demirōzū şenol tarafından 2010 yılında yapılmış olan doktora tez çalışmasında, magnezyum geçiş metal boratları, lityum lantanit oksifosfatlar, lityum sodyum lantanit oksifosfatlar, nadir toprak oksiapatitler ve lantanit borat fosfatları olarak adlandırılan bazı yeni bileşiklerin hazırlanması ve karakterizasyonu incelenmiştir. Hedeflenen malzemelerin sentezlenmesinde katı hal metodu kullanılmıştır. Ūrūnlerin karakterizasyonu, X-ışını Toz Kırınımı (XRD), Kızılōtesi spektrumu (FT-IR), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Termogravimetrik analiz-diferansiyal ısısız analiz (TG/DTA) yōntemleri ile incelenmiştir. Çalışmada elde edilen tūm bileşiklerin ortorombik sistemde kristallendiği ve $M_3(BO_3)_2$ (M: Mg, Ni, Co) kotoit tipi, bileşikleri ile eşyapılı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, bu bileşiklerin termal analiz tekniği kullanılarak 20-1000°C'de termodinamik olarak kararlı oldukları saptanmıştır [5].

Aysel Kantūrık Figen tarafından 2011 yılında yapılmıř olan doktora tez çalıřmasında, $NaBH_4$ 'ūn termokimyasal ūretimi incelenmiřtir. Çalıřmada; hammadde olarak kullanılan magnezyum hidrūr (MgH_2), magnezyum (Mg) ve sodyum metaborat ($NaBO_2$)'ın farklı hazırlama ve ūretim yōntemleri geliřtirilerek proses parametreleri aydınlatılmıřtır. Geliřtirilen ekonomik ve kolay uygulanabilir modifikasyon yōntemleri ile atık-Mg talařın hidrojen enerjisi sektōründe deđerlendirilmesi sađlanmıřtır. Mg-Al içerikli intermetalik-NaCl kompoziti %98 verimle MgH_2 ūretiminde ve % 93 verimle $NaBH_4$ ūretiminde Mg kaynađı olarak kullanımı gerçekleřtirilmiřtir. Bununla beraber, ticari metal boratlar sınıfında yer alan $NaBO_2$ 'nin ūretimi için katı hal ve mikrodalga sentez yōntemleri geliřtirilerek hidrotermal ve ultrasonik yōntemlerine alternatif olarak önerilmiřtir [6].

Meral Yıldırım tarafından 2013 yılında yapılmış olan yūksek lisans tez çalışmasında, magnezyum boratların hidrotermal yōntemle sentezi manyetik ve ultrasonik karıştırma

kullanılarak yapılırken hammaddeler magnezyum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), tinkalkonit ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$), boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), borik asit (H_3BO_3) ve bor oksit (B_2O_3) tir. Çalışma kapsamında yapılan deneysel çalışmalar sonunda; hidrotermal yöntem, manyetik karıştırma ile 01076540 XRD pdf kodlu Admontit [$MgO(B_2O_3)_3 \cdot 7(H_2O)$], 010701902 XRD pdf kodlu Mkalisterit [$Mg_2(B_6O_7(OH)_6)_2 \cdot 9(H_2O)$] sentezlendiği ortaya konmuştur. Hidrotermal yöntem, ultrasonik karıştırma ile sentezlenen magnezyum borat bileşiği de XRD pdf kodu 01076540 olan Admontittir. Sentezlenen magnezyum borat bileşiklerinin FT-IR ve Raman spektrumlarının birbirlerine benzediği saptanmıştır. Ayrıca magnezyum borat bileşiklerine ait karakteristik bantlar hem kızılötesinde hem de görünür bölgede elde edilmiştir. Bor oksit analizlerinin sonuçları literatür değerleri ile uygun çıktığı görülmüştür. SEM görüntülerine bakıldığında ise mikron ve nano boyutta minerallerin üretildiği görülmüştür [7].

Fatma Tuğçe Şenberber tarafından 2012 yılında yapılmış olan yüksek lisans tez çalışmasında, Magnezyum oksit ve borik asit kaynaklarından magnezyum boratların üretimini, karakterizasyonunu ve üretimini etkileyen faktörler incelenmiştir. Çalışma kapsamında $1000^\circ C$ ve altında da magnezyum borat sentezi gerçekleştirilmiştir. Değiştirilen parametrelerle tekrarlanan deneylerde en kristal özelliklere sahip ürünler; $1000^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında, 3:2 ve 1:1 reaktif mol oranlarında, 240 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda $01-075-1807$ referans koduna sahip $kotoit$ ve $01-086-0531$ referans koduna sahip $suanit$ mineralleriyle farklı referans kodlarına sahip magnezyum borat mineralleri üretilmiştir. Her iki metotta da üretim prosesinin ardından elde edilen ürünlerin FT-IR, Raman spektroskopisi, SEM analizleri yardımıyla karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyon spektrumlarının benzer yapıda olduğu görülmüştür [8].

Marcelyn Cremer ve Julius Schlocker tarafından yapılan çalışmada Lityum borat ayrışması 47 çeşit mineral ve 26 adet standart örnekle test edilmiştir. Silikat kayalarda oluşabilen bu minerallerin zirkonyum, bazı metal oksitler, bazı seyrek topraklı fosfatlar, flüoserit ve birçok sülfid çeşidi olmak üzere sadece bir kısmı bu yöntemle ayrıştırılabildiği

gözlenmiştir. Çalışmada bazı minareler için ayrışmanın, numuneye kuartz eklenmesiyle daha da kolaylaştırılabildiği saptanmıştır [9].

C.O. Ingamells tarafından yapılmış olan çalışmada lityum metaborat tozunun silikat analizi ve diğer katı yapıları mineraller için etkiliği vurgulanmıştır. Çalışmada füzyon sonucunda oluşan camların sert olmasına rağmen seyrek asitler içerisinde kolayca çözünebildiği belirtilmiştir. Bu özelliklerin, lityum metaboratın X-ışını spektrofrafisi, atomik absorpsiyon ve emisyon spektrometresi gibi tüm kayaç çözümü gerektiren yöntemlerde kullanılmasında bazı zorluklar oluşturduğu belirtilmiştir. Ayrıca, karşılaşılan bu zorlukların analizi yapılarak gerekli çözüm yöntemleri önerilmiştir [10].

Donald J. Broton tarafından yapılan çalışmada yüksek sülfatlı alçıların lityum tabanlı borat füzyonu üzerine yeni bir yaklaşım yöntemi önerilmiştir. Çalışmada portland çimentonun üretimi klinker ve çimentonun kimyasal analizlerini gerektirdiği, sodyum tetraboratın kullanılmasıyla üretilen alçıların kalibrasyon eğrilerinin endüstriyel değişimlere bağlı olduğu, Sodyum tetraborat disklerinin higroskopik olduğu ve etkin bir şekilde depolanmadığı, son zamanlarda çimento ve alçı üreticilerinin önemli ölçüde lityum metaborat kullandığı ve etkili sonuçlar aldığı vurgulanmıştır. Çalışmada önerilen yöntemin kullanılmasıyla öğütülmüş numunenin inceliği, füzyon zamanının kontrolü, sıcaklığı, disk mukavemeti ve kalibrasyon eğrileri az bir hata oranıyla tahmin edilebilmektedir [11].

W. H. Zachariassen tarafından yapılan çalışmada ise lityum metaboratın kristal yapısı incelenmiştir. Çalışmada lityum metaboratın monoklinik olduğu, boşluk gurubunun P21/c olduğu, bir hücrede 4 molekül olduğu ve boyutlarının $a=5.838$, $b=4.348$, $c=6.449$ Angstrom, $\beta=115.12^\circ$ ve bütün atomlarının genel bir pozisyonda olduğu, yapının saflığı $R=0.046$ ve Li-O bağları için 0.008 Angstrom; B-O için ise 0.006 Angstrom hassasiyetinde ve yapının BO sonsuz zincirleri ile Li-O arasındaki bir üçgen zincir bağı içerdiği ileri sürülmüştür [12].

Nobuyoshi ve Takahide tarafından yapılan çalışmada termoanalitik ölçümler, yüksek sıcaklıktaki toz X-ray difraktometresi, FT-IR spektroskopisi ve mikroskopik gözlem

yöntemleri kullanılarak lityum metaborat dihidratın termal dehidrasyon mekanizması ve reaksiyon basamakları incelenmiştir. Çalışma kapsamında, termal dehidrasyon işleminin ilk yarısının, yüzey tabakası oluşturan numunenin eritilmesi, partikül yüzey şekilleri ve yüzey tabakasının ani kırılması veya yanması sonucunda meydana gelen kütle kayıplarıyla karakterize edildiği vurgulanmıştır. Dehidrasyon işleminin diğer yarısı ise geniş bir sıcaklık bölgesindeki uzun kuyruk şekilli bir kütle kaybı ve termal analizin kontrol oranının ölçülmesi ile üç tane ayrık reaksiyon basamaklarına ayrışması şeklinde gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Çalışmada ayrıca, izotermal bir tavlama tarafından oluşan bir amorf fazın yanısıra, termal dehidrasyon sırasında orta seviyedeki hidratların dört tane farklı zayıf kristal fazının da gözlemlendiği vurgulanmıştır. Termal dehidrasyonun tamamlanmasının hemen sonrasında ise 750 K'de β -LiBO₂ kristalizasyonunun egzotermik bir DTA piki gözlemlendiği belirtilmiştir [13].

Bor elementi doğada serbest olarak bulunmayıp genellikle alkali ve toprak alkali boratlar veya borik asit bileşikleri halinde bulunur. Literatürde boraks, borik asit, potasyum pentaborat, sodyum perborat ve çinko borat bileşiklerinin üretim koşullarına bağlı olarak birçok çalışma yapılmasına rağmen, Lityum Metaborat Dihidrat bileşiğinin kristalizasyonu ile ilgili, endüstriyel olarak üretim koşullarını belirlemeye yönelik önemli bir çalışmaya rastlanılamamıştır.

Endüstriyel üretim koşullarının belirlenmesinin önemi göz önünde bulundurularak yapılan bu tez çalışmasında, üretimi gerçekleştirilmesi düşünülen Lityum Metaborat Dihidrat'a ilişkin üretim koşulları, temel olarak diyafram hücrede kristalizasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Kristalizasyon çalışmalarına geçmeden önce Lityum Metaborat Dihidrat'ın kristal büyümesini etkileyen difüzyon adımının ve difüzyon katsayısının belirlenmesi önemli bir gerekliliktir. Bu bağlamda tez çalışmamızın ilk aşamasında, yaygın bir kullanım alanına sahip olan diyafram hücre yöntemi kullanılarak, Lityum Metaborat Dihidrat çözeltisinin kristal büyümesini etkileyen difüzyon adımı ve 45 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarındaki difüzyon katsayıları deneysel olarak belirlenmiştir. İkinci adımda ise lityum metaborat dihidrat bileşiği için politermal yöntemi kullanılarak verilen sıcaklıklarındaki doymuş çözeltilerinin her biri farklı soğutma hızlarında soğutularak metastabil bölge genişliği

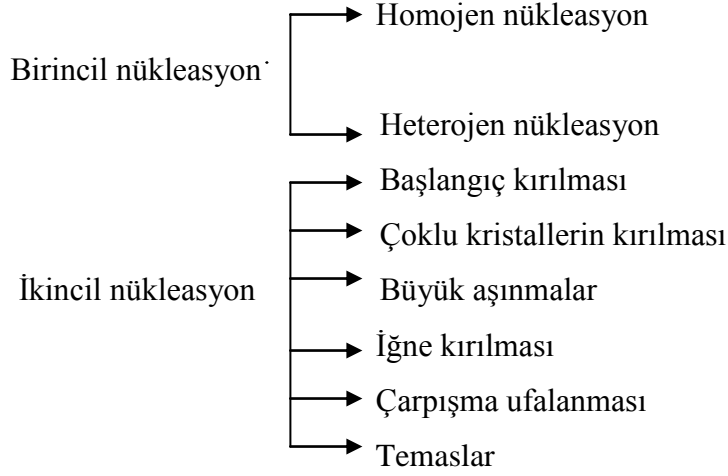
konusu incelenmiştir. Daha sonra kalsiyum (Ca) ve etilalkol safsızlıklarının, bileşiğin doymuş çözeltilerinin metastabil bölge genişliklerine olan etkileri incelenmiştir. Aşırı doymuş çözelti ortamında oluşan nükleiler ile çözelti arasındaki yüzey geriliminin değerini belirlemek için indüksiyon periyodu yöntemi kullanılmıştır.

2.1. Nükleasyon İşlemi

Nükleasyon en genel anlamıyla, aşırı doymuş çözelti içinde yeni kristallenme merkezlerinin oluşumu olarak ifade edilir. Oluşan nükleiler, kristalizasyon merkezi görevi görmesi bakımından önemlidir. Çözeltide oluşan kristalizasyon işlemi iki farklı adımla gerçekleşir. İlk adım yeni nükleilerin oluşumu veya faz ayırımıdır. İkinci adım ise bu nükleilerin daha büyük boyutlara doğru büyümesidir.

Endüstriyel kristalizasyon proseslerinin analizinde hem nükleasyon hem de kristal büyüme kinetik bilgilerine ihtiyaç duyulur. Kristalizasyon ortamında bulunan çözünmüş haldeki katkı maddeleri, nükleasyon ve kristal büyümesi başta olmak üzere, ürün kristalin boyutu, habitü, kekleşme ve nem çekme özellikleri gibi birçok parametresini de etkileyebilir. Katkı maddelerinden bazıları kristal büyümesi sırasında kristal kafesine yerleşerek büyüme merkezleri üzerinde etkili olurken, bazıları da çözelti veya kristal – çözelti ara yüzeylerinin yapısal özellikleri üzerinde etkili olurlar. Aşırı doymuş çözeltiler nükleasyonun sürekli oluşmadığı metastabil bir bölgede bulunurlar. Aşırı doymuşluğun artırılması ile birlikte herhangi bir derecede sürekli nükleasyon oluşur. Bu dereceye metastabil limit adı verilir. Her madde için farklı olan etkin metastabil bölge, genellikle laboratuvar şartlarında ölçülür ve endüstriyel kristalizasyon prosesleri için çalışma bölgesi olarak kullanılır. Metastabil bölge ile ilgili bilgiler kristalizasyon işlemlerinde oldukça önemlidir. Çünkü metastabil bölge her bir sistemin nükleasyon davranışının anlaşılmasına yardımcı eder. Metastabil bölge genişliği çözeltinin hazırlanma şekline, uygulama şekline, çözeltinin doymuşluk sıcaklığına, termal geçmişine, soğutma ve karıştırma hızlarına, çözelti içinde partiküller yapıdaki yabancı maddelerin varlığına (çözeltinin fiziksel saflığına), çözünmüş yabancı maddelerin varlığına veya çözünebilen katkı maddelerinin belirli amaçlarla ilave edilmesi (çözeltinin kimyasal saflığı) gibi faktörlere bağlıdır.

Çeşitli nükleasyon mekanizmalarını aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür.



Birincil nükleasyon herhangi bir yüzeyin var olmadığı durumlarda oluşur. İkincil nükleasyon ise kristal yüzeylerin aktif kısımlarının katılımı ile oluşur. Birincil nükleasyon homojen ve heterojen olmak üzere iki kısma ayrılır.

Homojen nükleasyon pratikte nadir olarak oluşur, fakat çeşitli nükleasyon teorilerinin temelini oluşturur. Heterojen nükleasyon ise çözeltide çözülmüş safsızlıkların varlığı ile oluşur. İkincil nükleasyon, kristallerin varlığı ve onların çevresi ile etkileşmesinden (kristalizör duvarları, karıştırıcı, akışkan v.b. ile) oluşur. Bu nükleasyonların detaylı açıklamaları aşağıdaki kısımlarda ayrı ayrı olarak verilmiştir.

2.1.1. Birincil nükleasyon

Birincil nükleasyon; berrak bir çözelti ortamında yeni kristal merkezlerinin oluşumunu ifade eden homojen nükleasyon ve herhangi bir safsızlığın neden olduğu heterojen nükleasyon olmak üzere iki kısımda incelenir.

2.1.1.1. Homojen nükleasyon

Saf ve berrak bir çözelti içinde gerekli şartların sağlanmasıyla yeni kristal merkezlerinin oluşmasına homojen nükleasyon denir. Günümüze kadar homojen bir çözelti

ortamında yeni kristal merkezlerinin oluşumu üzerine kesin bir fikir birliğine varılmış değildir. Klasik teoriye göre; herhangi bir sıcaklıkta bulunan aşırı doygun bir çözeltide ortalama konsantrasyon sabittir. Fakat bölgesel konsantrasyon birikimleri bölgeden bölgeye değişir. Bu değişim şu fikri de beraberinde getirmiştir. Bimoleküler katılma ile kristalleri tek nüklei boyutuna ulaşan molekül topluluğu, homojen nükleasyonun başlangıcı olarak kabul edilmektedir.

Homojen nükleasyonun mekanizması aşağıdaki şekilde ifade edilir:



Bu birleşme, yapı kritik partikül boyuta ulaşına kadar devam eder.

Homojen nükleasyon hızı, endüstriyel kullanımdaki kolaylık nedeniyle aşağıda verilen şekildeki bir ampirik eşitlikle ifade edilir:

$$J = k_n \cdot (\Delta C_{\max})^m \tag{2.2}$$

J_A : nükleasyon hızı

m: nükleasyon hız mertebesi

k_n : nükleasyon hız sabiti

ΔC_{\max} : maksimum verilen aşırı doygunluk

2.1.1.2. Heterojen nükleasyon

Çözelti ortamında yabancı bir katı yüzeyin sebep olduğu nükleasyona heterojen nükleasyon denir. Aşırı doygun bir çözeltide yabancı safsızlıkların bulunması, nükleasyon için gerekli enerjiyi düşürür. Genellikle heterojen bir sistemde nükleasyon, homojen bir sistemden daha az aşırı doygunluklarda gerçekleşir. Bunun nedeni ise heterojen sistemlerde enerji bariyerinin düşük olmasıdır. Heterojen nükleasyon durumunda serbest enerjinin düşük olması, çözelti ile katı arasındaki temas açısına (ıslanma açısı) bağlıdır. Bu ilişki Volmer tarafından, yabancı yüzeylerin aşırı doygun çözeltilerde yüzey gerilimi üzerine olan etkisinden yola çıkarak aşağıdaki eşitlik ile belirlenmiştir [14].

$$\Delta G_{\text{heterojen}} = \phi \cdot \Delta G_{\text{homojen}} \quad (0 < \phi < 1) \quad (2.3)$$

eşitliği önerilmiştir. Eşitlik 2.3'te geçen ϕ ise,

$$\phi = \frac{1}{4} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (2.4)$$

olarak tanımlanabilir. Bu eşitliğe göre heterojen ortamda nükleasyonun olması için daha düşük bir aşırı doyumluğa ihtiyaç vardır ve sürekli nükleasyonun oluşması, ancak sıfır derecelik temas açısıyla gerçekleşebilir.

2.2. İndüksiyon Periyodu

Aşırı doyumluğun ilk oluşturulduğu an ile kristallerin gözlenebildiği an arasında geçen süreye indüksiyon periyodu denir. İndüksiyon periyodu aşırı doyumluk derecesine, karıştırma hızına, safsızlıklara ve viskoziteye bağlı olarak değişim gösterir. Aşırı doyum bir çözeltide indüksiyon periyodu, klasik homojen nükleasyon teorisinde ifade edildiği gibi anlık olarak meydana gelmemekte ve farklı adımlar üzerinde yürümektedir. Aşırı doyumluğa bağlı olarak indüksiyon periyodunun ölçülmesi, kristalizasyon kinetiğinin ve mekanizmasının yorumlanmasında yardımcı olabilir. İndüksiyon periyodu temel olarak aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır [15].

$$t_{in} = t_n + t_g \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'te geçen t_{in} , indüksiyon periyodu, t_n stabil nükleilerin oluşması için geçen zamanı ve t_g 'de oluşan stabil nükleilerin ölçülebilecek boyuta kadar büyümesi için geçen süreyi göstermektedir. Nükleilerin ilk oluştuğu zamanını gösteren t_n 'nin ölçümü oldukça zor olmakla birlikte bu periyodun bir sistemde ardışık olarak ölçülen aşırı doyumluk değişimi üzerinde bir etkisinin olduğunu söylemek oldukça zor. Bu durum sadece kararsız şartların olmadığı, sistemin hızlı bir şekilde kararlı şartlara ulaştığı durumlar için geçerlidir. Ortalama bir viskozite ve aşırı doyumluğa sahip sulu elektrolitik bir çözeltide kararlı şartlar hızlı bir şekilde sağlandığından dolayı stabil nükleilerin oluşması sırasında çözeltideki konsantrasyon değişimine neden olmaz. Fakat kararsız şartlardaki nükleasyon periyodunun ihmal edilmemesi durumunda bu periyot toplam indüksiyon periyoduna dâhil edilir [16].

3. BOR ve BOR BİLEŞİKLERİ

3.1. Bor'un Tarihçesi

Bor'un en çok kullanılan türü olan boraks binlerce yıldan beri bilinmektedir. Mısırlılar ve Mezopotamya uygarlıklarının, bazı hastalıkların tedavisi ve ölülerin mumyalanmasında, M.Ö. 800 yıllarında Çinlilerin porselenlerinin cilalanmasında, Babillerin kıymetli metallerinin eritilmesinde boraks kullandıkları bilinmektedir. 2000 yıllık Arapça ve Farsça yazıtlarda ise bugünkü tinkale eş anlamda "tincale" kelimesinin kullanıldığı görülmektedir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir [14].

Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Modern bor endüstrisi ise 13.yy'da boraksın Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya' nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

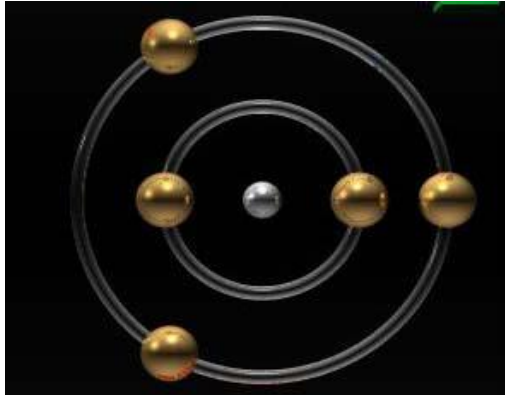
1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet'te kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka'da boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde 1955 yıllarında % 3 olan payını 1962'de %15, 1977'de % 39 düzeyine yükseltmiş ve giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD' nin en önemli rakibi haline gelmiştir.

1970'li yılların sonuna gelindiğinde ülkemizde toplam 25 bor işletmesinin sadece 5'i devlet işletmesi olup diğerleri özel kuruluşlarca işletilmektedir. Bu özel işletmelerin 17'si

çalıştırılmamaktadır ve ikisi Türk Boraks A.Ş.'nin denetimindedir. 1980'lere gelindiğinde ara ve rafine ürün olarak borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum perborat üretilmekte iken günümüzde ağırlıklı üretim konsantre tinkal, kolemanit ve üleksit ile ara ve rafine ürün olarak çok daha düşük ölçülerde susuz boraks, boraks penta ve deka-hidrat, sodyum perborat ve borik asitte yoğunlaşmaktadır [14].

3.2. Bor Elementi

Bor (B) elementi periyodik tablonun IIIA grubundaki tek ametaldir (Şekil 2.1). Atom ağırlığı 10.81 g/mol, atom numarası 5 olan bor elementi grubundaki diğer elementlerden ziyade daha çok Karbon (C) ve Silisyuma (Si) benzer. Doğada % 19.10-20.31 oranında bulunan ^{10}B ve % 79.69-80.90 oranında bulunan ^{11}B olmak üzere iki kararlı bor izotopu vardır. Bu izotoplardan ^{10}B maden cevherinin çoğu Türkiye' den olmak üzere Türkiye ve Kaliforniya'dan elde edilir. ^8B , ^{12}B ve ^{13}B izotopları ise bir saniyeden daha az yarılanma ömrüne sahiptir. Termal nötronların absorpsiyonu için gerekli geçiş bölgeler ^{10}B izotopunda çok fazla bulunur ($3.835 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2 (3835 \text{ barn})$). Bu nötron absorpsiyonu α -partiküllerini oluşturur.



Şekil 3.1. Borun atomik yapısı [17]

Borun evrensel bolluğu çok düşüktür. Ancak meydana gelişi iki nedenden dolayı çok şaşırtıcıdır. İlki, bor izotopları bir yıldızın termonükleer reaksiyonlarının oluşum zincirinde bulunmaz. İkincisi ise bor bir yıldızın aşırı termal koşullarında ortamda bulunamaz. Bu

nedenle bor oluşumunun spallation denen bir proseste interstellar gazın kozmik ışın bombardımanından meydana geldiği önerilir [17].

Bor ton başına 3 g'lık bir konsantrasyonla yer kabuğunda bulunan en yaygın 51. elementtir. Yaygın bor minerali tourmalin'dir. Bu yaklaşık % 10 bor içeren bir alüminyum borosilikat kompleksidir. Bununla beraber, diğer maden cevherleri alkali ve toprak alkali boratlardır. Bunlar, borun en önemli cevherlerinden olan boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kernit, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kolemanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve uleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ' dir. Ticari maden yatakları çok azdır. Sadece iki temel maden yatağı Türkiye ve Kaliforniya' nın Mojave çölünde bulunur.

3.3. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

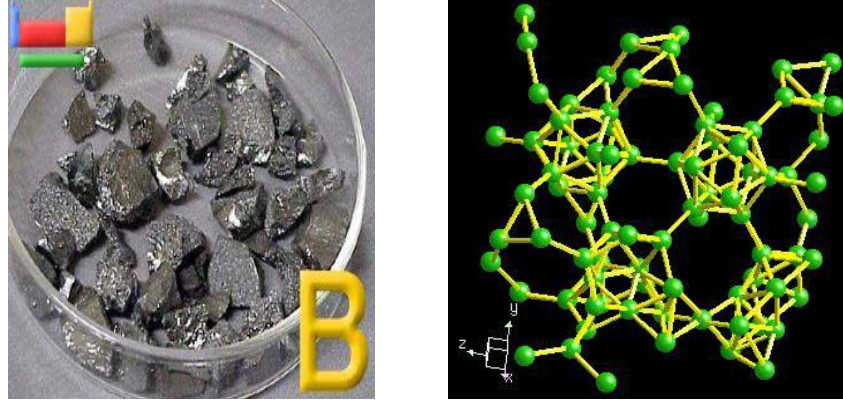
Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, derişik nitrik asit ile yavaş oksitlenir. Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri

Atom ağırlığı	$10.811 \pm 0.005 \text{ g/mol}$
Kaynama noktası	2500° C
Yoğunluğu	2.34 g/cm^3
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2.0
İyonlaşma enerjisi	191 k cal/g atom
Sertliği	9.3 Mohs
Atom yarıçapı	0.98
Fusion Isısı	5.3 k cal/g atom
Buharlaşma Isısı	128 k cal/g atom
Kristal Yapısı	Hexagonal

Elmasta en sert madendir. Stratejik değere sahip bor mineralleri doğada yaklaşık 230 çeşittir. Bunlardan ticari değere sahip olanları ise boraks (tinkal), kernit

(razorit), kolemanit, uleksit, propretit, pandemit ve borik asittir. Borun elementel ve kristal yapısı Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. a) Borun elementel yapısı

b) Borun kristal yapısı

Bor elementi 150’den fazla mineralin bileşiminde yer alır. Yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunur. Borat yataklarının yer hareketlerinin sıkça görüldüğü gezegenimizi bir kabuk gibi saran levhaların birbiriyle oluşturdukları sınırlar boyunca yer aldıkları ve günümüzden yaklaşık 24-25 milyon yıl önce (neojen dönem) oluştukları saptanmıştır. En büyük borat yatakları kimyasal çökeltme sonucu gölsel ortamlarda meydana gelmiştir. Bunlar genellikle kil, kil taşı, volkanik kül, kireçtaşı ve benzer gölsel tortul katmanlarıyla ara katmanlıdır. Volkanik etkinlikte eşzamanlı oluşan sıcak su kaynakları ve hidrotermal çözeltiler, bor elementinin oluşması için en uygun ortamlardır [17].

Borat yataklarının kimyasal çökeltme sonucu gölsel ortamlarda oluşabilmesi için volkanik etkinliğin yanı sıra boratların birikim oluşturabilecekleri bir havuz olması, ayrıca, kurak yarı kurak bir iklimin hüküm sürmesi başka bir koşuldur. Boratlar suda çözünebilir nitelikte olduklarından, uzun süre boyunca böyle bir tehlikeden korunabilmeleri için üzerlerinin başka kayaç tabakaları tarafından örtülmesi gerekmektedir. Borat oluşumlarına gölsel ortamlar dışında, deniz ortamında oluşan tuz yatakları içinde de rastlanmaktadır. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar çoğunlukla ekonomik değere sahip değildir. Bor mineralleri bundan başka, yeraltındaki magmanın yeryüzüne yükselirken

kristalleşmesi sonucu oluşur. Magmanın yeraltından yükselirken sokulum yapması ve yüzeye yaklaşırken soğuması sırasında çevredeki farklı kayaların yüksek ısı ve basınçtan etkilenmesi de bor elementini oluşturur [17].

3.4. Borat Mineralleri

Başlıca borat mineralleri Çizelge 3.2.'de listelenmiştir. Daha geniş liste literatürde mevcuttur. Bilinen borat bileşiklerinin kristal yapıları derlenmiştir.

Çizelge 3.2. Borat mineralleri

Mineral	Bileşik formülü	% B ₂ O ₃ (ağırlıkça)
Sassolit	B(OH) ₃	56.3
Boraks(tinkal)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10 H ₂ O	36.5
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4.67 H ₂ O	48.8
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	50.9
İnyoit	2CaO.3 B ₂ O ₃ .13 H ₂ O	37.6
Meyerhofferit	2CaO.3 B ₂ O ₃ .7 H ₂ O	46.7
Kolemanit	2CaO.3 B ₂ O ₃ .5 H ₂ O	50.8
Prikeit (pandermit)	4CaO.5 B ₂ O ₃ .7 H ₂ O	49.8
Üleksit	Na ₂ O. 2CaO.5 B ₂ O ₃ .16 H ₂ O	43.0
Probertit	Na ₂ O. 2CaO.5 B ₂ O ₃ .10 H ₂ O	49.6
Hidroborasit	CaO. MgO.3 B ₂ O ₃ .6 H ₂ O	50.5
İnderit	2MgO. 3B ₂ O ₃ .15 H ₂ O	37.3
Szaibelit (asharit)	2MgO. B ₂ O ₃ . H ₂ O	41.4
Datolit	2CaO. B ₂ O ₃ . 2SiO ₂ . H ₂ O	21.8
Hawlit	4CaO.5 B ₂ O ₃ .2SiO ₂ .5 H ₂ O	44.4

Çeşitli alkali ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki çözünürlükleri Çizelge 3.3'te verilmiştir [17].

Çizelge 3.3. Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri.

Bileşik	Konsantrasyon, Kütlece %					
	0	10	20	25	30	40
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.2- 2.5	2.55	2.81	2.90	3.01	3.26
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0.88	1.42	2.51	3.34	4.63	9.40
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					7.40	
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5.77	7.90	10.55	12.20	13.72	17.50
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.18	1.76	2.58	3.13	3.85	6.00
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	14.5	17.0	20.0	21.7	23.6	27.9
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.56	2.11	2.82	3.28	3.80	5.12
$\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		9.02	12.1	13.6	15.6	19.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		42.3	43.3	44.0	45.0	46.1
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.58	2.0	2.67	3.10	3.58	4.82
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.6	1.85	2.5	2.97	3.52	4.8
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.75	5.26	7.63	9.00	10.8	15.8
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4.00	5.38	7.07	8.03	9.10	11.4
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20.88	24.34	27.98	31.7	36.2	41.2
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.50	3.76	4.08	4.35	4.75	5.17
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.84	8.43	9.43	10.5	11.8	13.4
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	21.72	26.88	32.25	38.1	44.3	51.0

Çizelge 3.3'ün (Devamı)

Bileşik	Konsantrasyon, Kütlece %					
	50	60	70	80	90	100
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9.55	15.90				
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$		16.40	19.49	23.3	28.37	34.63
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		14.82	17.12	19.8	23.31	28.22
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		38.3	40.7	43.7	47.4	52.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6.88	9.05	11.7	14.7	18.3	22.3
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24.0	28.4	33.3	38.2	43.2	48.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	46.1	47.2	48.2	49.	50.3	
$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6.52	8.69	11.4	14.3	18.1	23.75
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^h$	6.4	8.31	10.5	13.8	18.0	23.45
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21.2	27.2	34.4	43.1	52.7	
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	14.4	18.2	22.4	26.4	30.3	

3.4.1. Sodyum Boratlar

3.4.1.1. Disodyum Tetraborat Dekahidrat

Disodyum Tetraborat Dekahidrat boraks dekahidrattır. Boraks dekahidrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ formüllü, molekül ağırlığı 381.6, kristal yapısı monoklinik, spesifik ısısı 1.611 k J/ (kg.K) (25- 50 °C) boraks minerali olarak doğada bulunur. Boraks dekahidratın kristal yapısı, nükleasyonu, büyüme hızı inorganik ve yüzey aktif organik maddelere karşı oldukça hassastır [18]. Boraks pentahidrat ile dekahidrat

eğrileri 60.6- 60.8 °C de çakışmaktadır. Bunun anlamı 60.6 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda hazırlanan doymun boraks dekahidrat çözeltisi bu kritik sıcaklığın altına soğutulduğunda boraks pentahidrata ($N_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) kristallenir.

3.4.1.2. Sodyum Pentaborat Pentahidrat

Sodyum pentaborat pentahidrat $NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$ veya $Na_2O_5 \cdot B_2O_3$; formül ağırlığı 295.11, monoklinik yapılı, doğada sborgite minerali şeklinde bulunur. Isı kapasitesi, entropisi ve diğer termal ölçümleri 15- 45 K arasında yapılmıştır [19]. Sodyum pentaborat $Na_2O \cdot B_2O_3$ mol oranı 0.2 olan bir çözeltide kristalizasyonla kolaylıkla elde edilebilir. Tek kristal X- Ray çalışmaları Sodyum pentaborat pentahidratın $Na_2[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$ yapısında olduğunu göstermiştir [20].

3.4.1.3. Sodyum Perborat

Sodyum perborat, sodyum metaborat ile hidrojen peroksidin sulu ortamda reaksiyona sokulmasıyla ve bunu takiben çözeltinin kristalizasyonu ile Sodyum Perborat Tetrahidrat halinde üretilir. Bu amaçla boraks ve NaOH metaborat çözeltisinin üretimi için (40- 90 °C) kullanılır. Sodyum Perborat Tetrahidratlar üretim ortamında silis, karbon, magnezyum, kalsiyum ve organik bileşikler gibi safsızlıklara karşı oldukça hassastırlar. Dünya ülkelerinin bor bileşikleri üretim kapasiteleri ele alındığında, ABD ve Türkiye'nin en önemli iki üretici konumunda olduğu bilinmektedir. ABD 1990 yılında yaklaşık 24000 ton Türk kolemaniti ithal etmiştir [21]. 1986 yılında Türkiye yaklaşık 1 milyon ton konsantre mineral üretmiştir. Oysa bu üretimin 89500 tonu ancak kendisi rafineri edebilmiştir. Avrupa Ülkeleri, ABD'den daha çok sodyum perborat kullanmaktadır. Avrupa Ülkelerinin yıllık sodyum perborat tüketimi 400 bin ton civarındadır. Perborat genel olarak Avrupa da toz deterjanda kullanılmaktadır. Bunun temel nedeni ise Avrupa'daki etkin çamaşır yıkama suyu sıcaklığının 60 °C' nin üzerinde olmasıdır. ABD'de ise bu 38 °C olarak belirlenmiştir [22]. Bu sıcaklığın artmasıyla deterjandaki fosfat yerine perborat kullanımını artmıştır.

3.4.2. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar

3.4.2.1. Dipotasyum Tetraborat Tetrahidrat

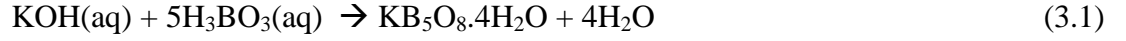
Dipotasyum tetraborat tetrahidrat, $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, molekül ağırlığı 305.49, kristal yapısı ortorombik olup, borakstan daha çok suda çözünür. Potasyum tetraborat tetrahidrat $65\text{ }^\circ\text{C}$ de hiçbir kristal suyunu kaybetmeden kurutulabilir. Potasyum tetraborat tetrahidratın bozunması 85 ve $115\text{ }^\circ\text{C}$ 'de atmosferdeki suyun kısmi buhar basıncına bağlı olarak başlar. Termogravimetrik çalışmalar göstermiştir ki 2 mol su 112 ile $140\text{ }^\circ\text{C}$ arasında kaybolurken 1 mol su $200 - 230\text{ }^\circ\text{C}$ ve en son kalan bir mol su ise $250 - 290\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kaybolmaktadır [23]. Tek kristal X- Ray çalışmaları Potasyum tetraborat tetrahidratdaki borat iyonunun borakstaki borat iyonu ile aynı yapıda olduğunu yani yapı formülünün $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ şeklinde olduğunu göstermiştir [24].

Kapalı formülü $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ şeklinde olan potasyum tetraborat tetrahidratın açık formülü $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ [119] şeklinde olduğu belirlenmiştir. $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ formülüne bakıldığında potasyum tetraborat tetrahidratın yapısında bulunan 4 mol suyun 2 molü yapı suyu (OH) gruplarında gelen kalan 2 molü de kristal suyu olduğu kolaylıkla görülebilir. Potasyum tetraborat tetrahidrat yağlayıcı olarak [25], cam aksamalarda [26], dezenfektan olarak [27], lenslerin bakımında [28, 29] ve deterjanlarda [30] kullanım alanı bulmuştur.

3.4.2.2. Potasyum Pentaborat Tetrahidrat

Potasyum pentaborat tetrahidrat, $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ veya $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$, formül ağırlığı 293.20, kristal yapısı ortorombik prizma, 296.6 K 'deki ısı kapasitesi 329.0 J/(mol K) olup, çözünürlüğü sodyum pentaborattan daha düşüktür. Katı halin ısı kapasitesi ölçümleri geniş bir sıcaklık aralığında yapılmıştır [19]. Potasyum pentaborat tetrahidrat normal şartlar altında stabildir. Dehidratasyon ısı $106 - 134\text{ }^\circ\text{C}$ arasında 110.8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [23]. Potasyum pentaborat tetrahidratın termal stabilitesi bulunduğu ortamdaki suyun kısmi buhar basıncına oldukça bağlıdır.

Potasyum pentaborat tetrahidratın katı hal formülü sodyum [31] benzer olarak $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot H_2O$ şeklinde gösterilir [30]. Potasyum pentaborat tetrahidrat, borik asit ve KOH in sulu ortamda reaksiyonunun B_2O_3/K_2O mol oranının 5 civarında tutulmasıyla elde edilebilir [16-18]. Bazı çalışmalarda ise KOH yerine KCO_3 kullanılmıştır [19].



Potasyum pentaborat, endüstrinin birçok dalında kullanım alanı bulmuş ve bu kullanım alanları günden güne artmaktadır. Potasyum pentaboratın kullanım alanlarının birçoğu patentleşmiş durumdadır. Potasyum pentaborat tetrahidratın yağlama yağlarında katkı maddesi olarak [33-37], reçine ve killerde [38-40], betonlarda yangın geciktirici olarak [41], sıvı deterjanlarda [42], metal boyalarında [43], özel bor camlarında [44], deodorantlarda [45] v.b. gibi birçok endüstri dalında kullanılmaktadır.

3.4.2.3. Diamonyum Tetraborat Tetrahidrat

Diamonyum tetraborat tetrahidrat, $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ veya $(NH_4)_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot H_2O$ formülüyle gösterilmekte olup molekül ağırlığı 263.37, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 1.58 olarak belirlenmiştir. Kolayca suda çözünür ve çözeltinin pH 'ı 8.8 olarak belirlenmiş olup konsantrasyondan bağımsızdır. Bu bileşik oldukça kararsızdır. Önemli bir miktarda amonyağın buhar basıncına sahiptir. X- Ray ile belirlenen yapı formülü $(NH_4)_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ dur [46].

3.4.2.4. Amonyum Pentaborat Tetrahidrat

Amonyum pentaborat tetrahidrat, $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ veya $(NH_4)_2 \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$, molekül ağırlığı 273,13, spesifik ağırlığı 1,567, 301,2 K'deki ısı kapasitesi 359,4 J/(K mol) ve ortorombik α - formu, monoklinik β - formu olmak üzere 2 ayrı kristal yapıya sahiptir. α - form kristalizasyonla elde edilebilmekte olup, Amonyum pentaborat tetrahidratın ticari olarak satılan şeklidir. β - formu ise yavaş kristalizasyonla üretilmektedir. Amonyum pentaborat tetrahidratın geniş bir sıcaklık aralığındaki ısı kapasitesi literatürde verilmiştir [19]. Amonyum pentaborat tetrahidrat 100 ile 230 °C arasında suyunun % 75'ini

kaybederek yapısındaki amonyağın ancak % 1'den daha azını kaybeder. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yapıdaki bütün amonyak ve su buharlaşarak bor okside dönüşür [47]. Pentaboratın X-Ray ile belirlenen yapısı sodyum ve potasyum bileşiklerine benzemekte olup $[B_5O_6(OH)_4]^-$ şeklindedir [29]. α - formunun yapısal formülü $NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, β - formunun yapısal formülü ise $NH_4[B_5O_8] \cdot 4H_2O$ şeklindedir [48].

3.4.3. Lityum Boratlar

Lityum boratın iki bileşiği ticari öneme sahip olup bunlar tetraborat tetrahidrat ve metaborat hidratlardır. Dilyum tetraborat tetrahidrat, $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ veya $Li_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$ şeklinde gösterilip, 1.188 g/mL yoğunluğa sahiptir. Lityum Tetraborat Tetrahidrat, borik asit ile lityum hidroksitin aşırı doygun çözeltilerinde birkaç saat kaynatılıp ancak jelatimsi bir yapıya dönüştükten sonra zorlukla kristallenmektedir. Trihidrat 180 °C'ye kadar stabildir. Bu sıcaklıktan sonra ise 320 °C'de susuz yapıya dönüşür ve 800 °C'de erir.

Lityum Metaborik Oktahidrat $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ veya $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot 16H_2O$ yapısında olup kristal yapısı hekzagonal, yoğunluğu 1.825 g/mL dir. Yapısal formülü $Li[B(OH)_4] \cdot 16H_2O$ [47] şeklindedir. 70 °C'ye kadar ısıtıldığında 6 mol suyunu, kalan 2 mol suyunu ise 140-280 °C arasında kaybeder [50].

3.4.3.1. Lityum Metaborat Dihidrat

Lityum metaborat dihidrat'ın katı haldeki kristal yapısı $LiB(OH)_4$ şeklinde olup, sodyum metaboratın yapısıyla benzerlik göstermektedir [14]. Lityum metaborat dihidrat ortorombik yapıda kristallenmekte, kristal yoğunluğu 1,825 gr/ml ve 36,9 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kendi çözeltisinde lityum metaborat oktahidrat ($LiBO_2 \cdot 8H_2O$) olarak kristallenmektedir. Lityum metaborat dihidrat'ın çözelti ortamında endüstriyel üretime yönelik literatürel bir çalışma gözlemlenmemiştir. Fakat uygulama alanlarına yönelik çok sayıda çalışma mevcuttur. Lityum metaborat dihidratın termal bozunması TG-DTA ve X-Ray cihazlarıyla incelenmiştir [51]. Lityum metaborat dihidratın üretimi LiOH ve Borik asitin sulu ortamdaki reaksiyonu Li/B mol oranı 1:1 civarında tutulmasıyla üretilebilir [52].

Lityum metaborat dihidrat endüstrinin birçok dalında kullanım alanı bulmuş ve bu kullanım alanları günden güne artmaktadır. Kullanım alanlarının bazılarını sıralayacak olursak; tekrar şarj edilebilen pillerin üretiminde [53], lityum iyon pillerinde [55], cam ve seramik sanayinde [55], silikat analizinde [56] ve inorganik polimerlerin hazırlanmasında [57] kullanılır.

Yukarıda verilen kaynaklar yüzlerce kaynaktan seçilmiş 9-10 tanesidir. Sonuç olarak bu kadar yaygın kullanım alanına sahip olan bu bor bileşiklerinin üretim yöntemleri ve şartları hakkında literatürde bilgiler gizli tutulmakta, bu nedenle dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 70'ini elinde bulunduran ülkemiz için ticari değeri olan Lityum Metaborat Dihidrat'ın üretim şartlarını ve yeni yöntemlerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmayla hem bu boşluk doldurulacak aynı zamanda bu borat bileşiklerinin ihracat yönünü düşündüğümüzde ülke ekonomisine katkı sağlayacağı da göz önünde bulundurulmalıdır.

3.4.4. Kalsiyum İçeren Boratlar

3.4.4.1. Dikalsiyum Hegzaborat Pentahidrat

Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat, $\text{CaB}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilip molekül ağırlığı 411.08, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.42, oluşma ısısı -3.469 kJ/mol olup doğada kolemanit minerali olarak bulunur. Suda 250 °C'de % 0.1, 100 °C'de % 0.38 çözünmektedir. Çözünme ısısı HCl kullanılarak belirlenmiştir [58]. Kolemanit iyonit ($2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$) veya daha yüksek hidratlı sıcak doygun çözeltilerin yavaş soğutulmasıyla elde edilebilir. Kolemanit 480 °C'de hızlı bir şekilde bozularak suyunu kaybeder ve düşük döküm yoğunluklu susuz bir yapıya dönüşür [59]. Kolemanit kristal yapısındaki anyon kısmı $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{-2n}$ şeklinde gösterilir.

3.4.4.2. Sodyum Kalsiyum Pentaborat Oktahidrat

Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat, $\text{NaCaB}_5\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilip formül ağırlığı 405.23, kristal triklinik,

özgül ağırlığı 1.95 olup doğada üleksit minerali olarak bulunur. Bu bileşik 110 gr $\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{OH})_6$, 40 gr H_3BO_3 , 100 gr boraks, 450 gr CaCl_2 ve 2.5 L su kullanılarak kristallendirmeye elde edilir [60]. Üleksit probertite, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 80 -100 °C arasındaki nemli numuneye aşırı kristali ilave edildiğinde yavaşça dönüşür. Üleksit kristalleri ısıtıldığında 80 -100 °C arasında 4 mol su, 175 °C'ye kadar 8.5 mol ve kalan 3.5 mol suyu 450 °C'ye kadar verir.

X –Ray kristal çalışmaları üleksit de izole pentaborat poliamonyumun bulunduğunu tespit etmiş ve yapının en iyi olarak $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ifade edilebileceğini göstermiştir [61].

3.4.4.3. Sodyum Kalsiyum Pentaborat Pentahidrat

Sodyum kalsiyum Pentaborat Pentahidrat, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilip molekül ağırlığı 351.19, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.14 olup doğada probertit şeklinde bulunur. Probertit 60 °C civarında bir kısım boraks ile iki kısım üleksitin karıştırılıp ısıtılmasıyla hazırlanabileceği gibi [62] boraks ile kalsiyum metaborat çözeltilerinin 105 °C'ye kadar ısıtılmasıyla da sekiz günde hazırlanabilir. Kristal yapıdan faydalanarak yapı formülü $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ifade edilebilir. Termogravimetrik analizlerle 2 mol suyun 100 °C'ye kadar, 4 mol 100 -180 °C arasında ve kalan 4 mol suyun ise numunenin yavaş ısıtılmasıyla 400 °C'de kaybettiği belirlenmiştir.

3.4.5. Baryum Boratlar

Baryum boratlar, baryum metaboratın 3 hidratı ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) bilinmektedir. Hem tetrahidrat [63], hem pentahidrat [64]. $\text{B}(\text{OH})_4^-$ anyonu içermekte ve en iyi olarak $\text{Ba}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ formülüyle ifade edilmekte olup burada geçen X sıfır veya bir değerini almaktadır. Bu bileşikler BaCl_2 ve sodyum metaborat çözeltilerinden oda sıcaklığında kristalizasyonla elde edilir [65, 66]. Daha yüksek miktarda sodyum metaborat kullanıldığında baryum metaboratların hidrat sayısı da artar. 25 °C'de doymuş çözelti 13.5 g/L $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ içerir. Baryum metaboratın her iki formuda 140 °C'nin üzerinde

suyunu kaybeder. Baryum metaborat, Baryum sülfatın indirgenmesiyle elde edilen baryum sülfid de kullanılarak hazırlanabilir. Üretim sırasında ortamda bulunan sülfat safsızlığının varlığını baryum metaboratların bazı uygulamalarda kullanımı etkisiz hale getirebilir [67]. Baryum metaborat yanmayı geciktirici katkısı olarak ve lateks boyalarda, plastiklerde, tekstilde ve kağıt üretiminde küf önleyici olarak kullanılabilir [68].

3.4.6. Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar

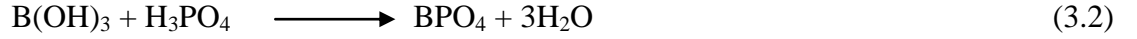
Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar, boraksın sözü edilen metal (II) sülfat ve klorlu çözeltilerine ilave edildiğinde çöktürmesiyle elde edilir. Fakat bu maddenin ticari olarak üretimi yoktur.

3.4.7. Çinko Boratlar

Bir kısım çinko boratlar polimer ve kaplamada ateş geciktirici olarak kullanım için geliştirilmiştir [69-72]. Dünyadaki çinko boratların tüketimi yıllık birkaç yüz tonu bulmaktadır. Önemli miktarda çinko boratların kullanıldığı durumlarda çinko boratlar tek başına veya Antimon oksit, Alüminyum trihidrat diğer ateş geciktiricilerle birlikte vinil plastiklerinde kullanılır. Çinko borat, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha düşük sıcaklıklarda boraks ile suda çözünen her çinko tuzunun karışmasıyla oluşur. X ışınları ile belirlenen yapıda çinko borat bileşiğinin ortorombik olduğu ve çinko triborat monohidrat, $Zn[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$ yapısına sahip olduğu belirlenmiştir [73]. Çinko boratlar, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ve $nO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$, $130-250\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ısıtıldığında hidrasyon sularını kaybeder [74, 75]. Bu ürün boraks, çinko klorür ve sodyum hidroksit içeren çözeltilerin kristalizasyonu ile elde edilir [76]. Bu çinko bileşiği olağanüstü bir hidrasyon suyunun kararlılığına sahiptir. Bu hidrasyon suları $290\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar bozunmadan kalabilir. Bu termal stabilite plastik ve kauçuk gibi yüksek sıcaklıkta işlenen ürünler için bir ateş geciktirici kullanılmasına teşvik etmektedir.

3.4.8. Boron Fosfat

Boron Fosfat, BPO₄, 1450 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yavaş buharlaşabilen, erimeyen bir katıdır. Normal olarak borik asit ile fosforik asidin 1200 °C'deki dehidratasyonuyla,



reaksiyonu gereğince üretilmektedir. Reaksiyonun tamamlanması 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Boron fosfat 5.07 GPa (50.000 atm), 500 °C'ye kadar ısıtılarak kuarza benzer bir boran fosfat yapı elde edilebilir. Boron fosfat heterojen asit katalizör olarak kullanılmaktadır.

3.5. Boratların Kullanım Alanları

3.5.1. Cam Endüstrisi

Boratların ana kullanım yeri cam endüstrisidir. Bütün dünyada bor kullanımının % 42'si cam endüstrisinde. Bor oksit; borosilikat camlar, tekstil cam elyafı ve deterjan gibi sektörlerde genişçe kullanılır. Boroksit bileşiği;

1. Cam,
2. deterjanlar,
3. alev geciktirici,
4. tarım,
5. seramik,
6. diğer yalıtım cam elyafının önemli bir bileşiğidir.

Bu ürünler cam endüstrisinde bor bileşiklerinin ana tüketim alanını oluşturur. Düz cam ve konteyner cam gibi birçok üründe az miktarda bor bileşikleri bulunabilir. Bor oksit, susuz boraks, borik asit gibi bor bileşikleri halinde veya boraks ya da kolemanit gibi mineraller şeklinde cama katılır. Bor oksit, çok kuvvetli bir fluktur, cam yapıcıdır. Diğer

bir ifade ile devitrifikasyonu önler. Genleşmeyi düşürdüğünden ısı şoklarına dayanımı artırır [77, 78].

3.5.1.1. Yalıtım Cam Elyafı

Yalıtım cam elyafı, düz camların bileşimi ile aynı bileşimde ve lifli şekilde üretilir. Camı eritmek için borik asit veya bor oksit kaynakları katılır. Cam harmanı, fırında çelik bükme makinesinden geçirilir. Borik 1450 °C’de eritilir ve paslanmaz asit, cam yapıcıdır ve eriyiğin viskozitesini düşürerek lifleşmeye yardımcı olur. Yalıtım cam elyafı bileşimi % 5 B₂O₃, % 64,5 SiO₂, % 3,5 Al₂O₃, % 8 CaO, % 3 MgO, % 16 Na₂O içerir. Yalıtım cam elyafı üretiminde bor bileşiği olan boraks pentahidrat yaygın olarak kullanılmaktadır. Yalıtım cam elyafları, inşaat endüstrisinde, bina yalıtımlarında kullanılarak, rulo halinde duvara veya tavana uygulanır. Boru, kazan ve tank kaplama, yalıtım panelleri, otomobiller ve ses yalıtım uygulamalarında kullanılır [79].

3.5.1.2. Borosilikat Camlar

Borosilikat camlar cama bor bileşiklerinin eklenmesiyle üretilir. Borik asit camın ısı genleşme katsayısını düşürür. Bu yüzden ısıya direnç artar. Camın devitrifikasyonunu önleyicidir. Bor bileşikleri çizilmeye, aside dayanıklılığı artırır. Yansımayı, renk ve parlaklığı artırır. Kimyasallara direnci artırır. Cam tipine göre bor oksit içeriği % 0,5 –23 B₂O₃ arasında değişir. Corning firması Pyrex camda % 13,5 B₂O₃ kullanmaktadır. Bor ilavesi, bor bileşiklerinden borik asit ve bor minerallerinden boraks, kolemanit veya bunların kombinasyonları şeklinde yapılır. Pyrex camlar dondurulabilir, hızla ısıtılabilir özellikteki tava, servis tabağı ve kahve pişiricilerin bünyesinde ve laboratuvar camlarının yapımında kullanılır [80]. Borosilikat camlar otomobil farları, çamaşır makinasının pencere camı, fırın kapları, mutfak seramikleri ısıya dayanıklı kaplar, endüstriyel cam seramikler, ısıya dirençli transparan camlar ve tüpler, yüksek voltaj izolatörleri, lamba camları ve sinyal camları üretiminde kullanılmaktadır. Borosilikat camlar ve alüminosilikat camlar arasında yer alan alümino borosilikat camların termal genleşme katsayısı yüksektir; ancak

bunlar kimyasallara borosilikat camlardan daha iyi dayanırlar. Bu camlar uzay araçlarının camlarında kullanılır [74, 85].

3.5.1.3. Tekstil Cam Elyafı

Tekstil fiber glasin (kontinu iplik fiber glas) en önemli özellikleri, gerilmelere, darbelere ve kimyasallara yüksek mukavemeti ve hafifliğidir. Bu özelliklerden dolayı tekstil cam elyafı plastik ve kompozitlerde kuvvetlendirici olarak kullanılır. Değişik cam formülasyonları kontinu lif cam elyafı üretmek için kullanılabilir. Kolemanit minerali alkali içermez ve bu özelliği nedeniyle düşük alkali borosilikat cam (E-glass) üretiminde tercih edilir. Bor tekstil cam elyafına, kolemanit minerali veya bor bileşiklerinden borik asit olarak eklenir. Modern E-glas % 6 –10 oranında B_2O_3 içerir. Bor oksit cama kararlılık verir. Toplam alkali içeriği, yüksek elektrik direnci sağlamak için % 1 ile sınırlandırılmıştır. Sodyum istenmediğinden boraks ve boraks bileşikleri kullanılmamaktadır. Borik asit pahalı olduğundan sodyum içermeyen kolemanit mineralinin kullanımı tercih edilmektedir. Düşük alkali camın erimesini zorlaştırır. Bor oksit ise camın erimesini kolaylaştırır. Kolemanit minerali harmana CaO olarak da katkıda bulunur. Böylece kireç katkısı için daha az gereksinim olur [75, 78]. E-glas bot, uçak, otomobil gibi endüstrilerde kullanılmaktadır. E-glas bir kalsiyum alüminosilikat camı olup mekanik, kimyasal ve elektrik özellikleri belirli bir dengeye sahiptir. Bu yüzden E-glas kompozitlerde kullanılmaktadır. Düşük dielektrik özelliklerine sahip yüksek gerilim cam malzemeleri, radar tarafından algılanmadığından gizlilik için değerli bir malzemedir [77, 79].

3.5.1.4. Fiber Optikler

Fiber optik iletişim sistemleri, datanın ışık olarak çok ince fiber optiklerle uzağa iletilmesidir. Çekirdekte yüksek bir kırınım indeksine sahip camın etrafına düşük kırınımlı ince cam kaplanmasından oluşur. Çekirdek cam erimiş silikadan yapılıdır. Üzerine borosilikat cam kaplanır. Fiber optik, % 22 B_2O_3 , % 61 SiO_2 , % 3 Al_2O_3 , % 14 Na_2O+K_2O içerir. Bor oksit, optik özelliklerin gelişmesine yardımcı olur [80, 93].

3.5.2. Deterjan Endüstrisi

Modern deterjanlar birçok maddeden oluşur. Bunlardan yüzey aktif maddeler (sülfonatlar), suyun yüzey gerilimini düşürür. Böylece kumaşın ıslanmasını sağlar, yağ ve diğer lekeleri kumaştan uzaklaştırır. Deterjan geliştiriciler (zeolit, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3), sert sularda kullanıldığı zaman kalsiyum ve magnezyum iyonlarını sudan uzaklaştırır. Böylece yüzey aktif maddesinin verimini artırır. Ağartıcılar (perborat ve hipoklorit), oksidasyon ile lekeleri uzaklaştırır. Ağartma aktivatörü TAED (Tetra Acetyl Ethylene Daimine) veya sodyum tuzları, düşük sıcaklıkta ağartma verimini artırmak için kullanılır. Dünya deterjan endüstrisinde oksijen bazlı sodyum perborat ve sodyum hipoklorit olmak üzere iki ana ağartıcı kullanılmaktadır. Avrupa’da sodyum perborat ağartıcılı deterjanlar, ABD’de ise hipoklorit ağartıcılı deterjanlar kullanılmaktadır. Hipokloritlerin 40 °C sıcaklıkta etkinliği yüksektir. Perborat ağartıcıların ise 60 °C sıcaklık üzerinde kullanıldıklarında etkinlikleri en yüksektir. Ancak 40 °C sıcaklıkta etkinliği düşüktür. Sodyum perboratın düşük sıcaklıkta etkinliği artırmak için yıkama süresi veya ağartıcı miktarı artırılabilir. Günümüzde perborat ağartıcıların 40 °C sıcaklıktaki etkinliğini artırmak için aktivatörler (TAED gibi) kullanılmaktadır [94]. Bu konudaki araştırmalar devam etmektedir. Bu ağartıcıların karşılaştırılması Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Sodyum perborat ve sodyum hipoklorit ağartıcıların karşılaştırması

	Sodyum perborat	Sodyum hipoklorit
Etkin madde	Oksijen	Oksijen
Sıcaklık	40 °C de etkinliği düşüktür.	40 °C de etkinliği yüksektir
Kumaşa etkisi	Kumaşa çok az zarar verir.	Kumaşa çok fazla zarar verir
Renklere etkisi	Boyaya (renklere) çok az zarar verir	Boyaya çok fazla zarar verir.
Çevreye etkisi	Çevreye çok az zararlı	Çevreye çok fazla zararlı

Ağartıcı özelliği olan sodyum perborat; boraks ve hidrojen peroksidin birlikte reaksiyonu sonucu elde edilen beyaz, katı, kararlı bir bor bileşiğidir. İki şekilde satışa sunulmaktadır. Sodyum perborat tetrahidrat % 10,5 aktif oksijen içerir. Tetrahidratın

dehidrasyonu ile üretilen sodyum perborat monohidrat % 15,5 aktif oksijen içerir. Ağartıcılar renkli toz ve sıvı deterjanlarda kullanılmaz. Klasik toz deterjanlarda % 10- 25 sodyum perborat tetrahidrat bulunur. Sodyum perborat monohidrat şeklinde % 10 – 20 kompakt formülasyonunda yer alır. Günümüzde 60 °C üzerindeki yıkama sıcaklığı, 40 °C nin altına düşmüştür. Bunda en önemli faktör polyester ve sentetik elyafların kullanımının artmasıdır. Çünkü bu maddeler düşük sıcaklıkta yıkama gerektirir. Perborat ağartıcılar, düşük sıcaklıkta daha az etkindir. Bu yüzden aynı başarıyı almak için daha yüksek konsantrasyonlar gerekir [77]. Perboratlar aktif oksijen taşır. Perborat monohidrat deterjan üretiminde perborat tetrahidratın yerini almıştır. Çünkü monohidrat, soğuk suda tetrahidrattan daha fazla çözünmektedir [79]. Son yıllarda ağartıcı aktivatörlerin girişi, perborat ağartıcıların düşük sıcaklıkta kullanımını mümkün kılmıştır. Daha düşük yıkama sıcaklığı, kullanılan perboratın tipini belirler. Sodyum perborat tetrahidrat, monohidrat yapısından daha az çözünürdür. Çözünmezlik sebebiyle ağartma verimi yeterince hızlı değildir. Bu yüzden deterjan üreticileri tetrahidrattan daha pahalı olmasına rağmen monohidratı kullanmaktadırlar. ABD’de deterjanlarda klor bazlı ağartıcı kullanılmasına karşı çevresel baskı artmaktadır. Bu yüzden beyaz çamaşır deterjanlarında, perborat bazlı ağartıcılara talep artmaktadır.

3.5.3. Sır ve Emaye

Sır ve emaye, sabit bir alt tabaka üzerinde erimiş ince bir cam kaplamadır. Sır ve emaye hammaddeleri pişirme sıcaklığında erimeli ve cam oluşturmalıdır. Boratlar cam yapıcıdır. Bu yüzden devitrifikasyonu önler. Boratların erime noktası 741 °C’dir. Erime noktası silikadan düşük olduğundan düşük sıcaklıkta cam yapabilir. Böylece az bir miktar bor katkısı düşük sıcaklıkta cam oluşumunu sağlar. Borosilikat camlar kimyasal şoklara dayanıklıdır. Bu yüzden yüksek sıcaklık seramiklerinde değerlidir. Az bir miktar bor katkısı, eriyiğin viskozitesini azaltırken akıcılığını artırır. Böylece düzgün yüzey oluşur. Boratlar termal genleşme katsayısını düşürerek bünye ile cam tabaka arasında iyi bir uyum sağlar. Böylece yüzey termal şoklara dayanıklı hale gelir [84, 87].

3.5.3.1. Seramik Sırları

Sırlar yer karosu, duvar karosu, sofraya eşyası, sıhhi tesisat seramiği, kemik porseleni ve porselen gibi seramiklerde kullanılır. Boratların sırda kullanımı suda çözünürlüğüne göre değişir. Suda yüksek oranda çözünen bor minerali boraks ve bor bileşiklerinden borik asit, boraks pentahidrat gibi maddelerdir. Suda çözünen boratların sır hammaddesi olarak kullanılması durumunda bu maddeler fritleştirilmelidir. Fritleştirme, sır hammaddelerinin eritilerek suda çözünmeyen inert bir cama dönüştürülmesi işlemidir. Özellikle yer ve duvar seramiklerinde büyük miktarda frit kullanılmaktadır. Bu oran % 90'a kadar çıkmaktadır. Düşük sıcaklık sırlarında bor oksit kaynakları (boraks ve borik asit) suda eriyen özellikte olduğundan frit yapılarak kullanılır. Herhangi bir sır 1200 °C altında olgunlaşıyorsa düşük sıcaklık sırları olarak bilinir. Yüksek sıcaklık sırlarında hammaddeler, frit yapılmadan kullanıldığından suda çözünmeyen mineraller veya oksitler tercih edilir. Kolemanit minerali, B₂O₃ kaynağı olup suda çözünmez, bu yüzden bazı sırlarda çok popüler hale gelmiştir [81]. Boratlar sırların kırınım indisini artırır. Parlaklığı artırarak sırların viskozitesini ve yüzey gerilimini düşürür. Sırların olgunlaşmasını hızlandırır ve düzgün bir yüzey oluşturur. Borat ilavesi mekanik dayanımı ve çizilmeye dayanımı artırır, kimyasallara ve su şoklarına dayanıklılık sağlar. Sırlar ana bileşenlerine göre kurşunlu sırlar ve kurşunsuz sırlar olarak sınıflandırılır. Çoğu ham kurşunlu sırlar % 3 – 24 kolemanit içerir. Kolemanit minerali frite gerek kalmadan sırlara CaO ve B₂O₃ katkısı sağlar. Seramik sırlarında kurşun kullanımı son yıllarda araştırılmaktadır. Kurşun zehirli olduğundan sofraya eşyalarında kullanımı yasaklanmıştır. Bazı sırların bor oksit içeriği incelendiğinde bu oranın, kurşunlu akçinide % 10–24, kurşunsuz akçinide % 8, kurşunsuz opakta % 13, kristalinde % 19 olduğu görülmektedir [77, 87].

3.5.3.2. Emaye

Emayeler, metallerin kaplanmasında kullanılır. Metallerin emaye ile kaplanması alt tabakayı kimyasal olarak inert, ısıya dirençli hale getirir ve dekoratif görünüm sağlar. Boraks, silika ve soda ile emaye friti oluşturulur. Modern fritler % 25 B₂O₃ içerebilir. Borik asidin eklenmesi sırların daha düşük sıcaklıkta alt tabakaya kaplanmasını ve yapışmasını

sağlar. Emaye fritleri, metallerin değişik bir kaplama uygulamasıdır. Fırın ve çamaşır makinası gibi beyaz eşyalar, alttaki metal yüzeyi korozyondan korumak ve dekoratif görünüm vermek için emaye ile kaplanır. Emaye fritleri hammadde harmanının eritilmesiyle yapılır. Burada elde edilen cam üründeki hammaddeler kuvars, feldspat ve boraktır. Emaye friti püskürtme, daldırma veya elektrostatik püskürtme ile uygulanır. Bor oksit, boraks, boraks dekahidrat veya boraks pentahidrat olarak hammaddeye % 17-32 B₂O₃ katılır. Bazı durumlarda bor oksit susuz boraks veya borik asit olarak katılır [77].

3.5.4. Alev Geciktiriciler

Polietilenik polimerler, ev eşyaları, taşıma, elektrik mühendisliği gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu polimerler kimyasal bileşimi nedeniyle kolayca alevlenebilmektedir. Bu yüzden alev geciktiriciler sözkonusu polimerler için önemli bir gereklilik haline gelmiştir. Birçok alev geciktirici madde vardır. Günümüzde bu amaçla halojen bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır; ancak korozif olması, yanma ürünlerinin ve dumanının zehirli olması dikkatleri bu alana çekmiştir. Sonuç olarak bu endüstrideki sektörler, halojen içermeyen çinko borat, alüminyum hidroksit veya magnezyum hidroksit gibi alev geciktiriciler ile ilgilenmektedirler. Çinko boratlar, alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit dolgulu PVA ile birlikte çalışan alev geciktiricilerdir [86]. Boratlar, yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde tekstil üretiminde kullanılır. Alev geciktiriciler, malzemelerin alev alabilme seviyesini azaltmak için kullanılmaktadır. Alevlenebilmenin azaltılması malzemeye alev geciktiricilerin ilavesiyle olur. Alev geciktiriciler, tutuşmayı ve alevin yayılmasını önlerler. Çinkoborat, borik asit ile çinko oksidin reaksiyonu sonucu üretilen bir bor bileşiğidir. Çinkoboratın, alümina hidratlar ile birlikte alev geciktirici olarak kullanımı artmaktadır. Çünkü bu iki malzeme üretim sırasında yanarak kömür halinde halojen vermez ve yanma durumunda az bir duman ve toksik içerir. Boratlar, değişik malzemelerde alev geciktirici olarak kullanılır. Boratlar eriyerek malzemenin üzerini kaplar ve oksijenle alevin temasını keserek alev almayı önler. Çinko boratlar, plastiklerde kullanılır. Çinko boratlar, borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi çözünen boratlar selülozik malzemelerde işlenerek kullanılır. Çinko boratın en yaygını 2ZnO.3B₂O₃.3,5H₂O'dur [78, 83]. Son elli yılda kaplamalar ve

polimerlerde alev geciktirici olarak kullanılan hidrate boratlar geliştirilmiştir. Çinko boratların, dünyada yılda birkaç bin ton civarında yaygın bir tüketimi vardır. Çinko boratların en yaygın kullanım yeri vnyil plastiklerdir. Vnyil plastiklerde çinko boratlar tek başlarına kullanılmakta veya plastiğe antimon oksit gibi diğer alev geciktiricilerle birlikte eklenmektedir.

3.5.5. Tarım

Bor oksit düşük konsantrasyonlarda gübrelerde mikrobesein olarak ve yüksek konsantrasyonlarda bitki öldürücü olarak iki zıt yerde kullanılmaktadır. Dökme gübrelere bor, bakır, demir, mangan, molibden ve çinko bazen kobalt elementleri mikrobesein olarak eklenir. Bor, granüller halinde dökme gübrenin harman bileşimine ve püskürtme işleminden önce sıvı gübreye eklenir. Bor eksikliğinde bitkilerde gövde kısa, yapraklar şekilsiz, kalın, kırılğan ve küçüktür. Bor eksikliği meyve ağaçlarında, kahve, tütün ve zeytin ağaçlarında bulunur. Elma ve armut ağaçları bor eksikliğinde mantar oluşturur. Mikrobeseinli süper cins gübreler en az 200 ppm bor içerir. Tarımda bor kaynağı olarak en yaygın kullanılanlar borik asit, sodyum oktaborat, boraks pentahidrat ve borakstır (Çizelge 3.5). Fakat kolemanit kumlu topraklarda sıkça kullanılır. Çünkü burada aşırı çözünme problemi oluşur.

Çizelge 3.5. Tarımda kullanılan bor ürünlerinin içeriği ve gerekli miktarları

Malzeme	% B ₂ O ₃	% B	Gerekli miktar, kg
Boraks pentahidrat	48.8	15.1	2.08
Boraks minerali	36.5	11.3	2.74
Borik asit	56.3	17.5	1.78
Sodyum oktaborat	66.2	20.5	1.51

Borun az bir miktarı bitkiler için gerekli olmasına rağmen yüksek miktarı zehirlidir. Bu toksiteden dolayı boratlar bitki öldürücü olarak kullanılabilir. Ancak selektif olmadığından tarımda kullanımı sınırlıdır. Bu yüzden tarım dışı uygulamalarda, yabancı otların önlenmesinde kullanılır. Boraks, testere ile kesilmiş keresteyi böceklerin saldırmasından korumak için kullanılır. Bor bileşikleri özellikle kınkanatlı böcekler için

zehirlidir. Bu böcekler keresteyi bozarlar. Bazı böcekler kontrplağa saldırırlar. Ağacın kabuğu soyulduktan sonra her bir kontrplak kaplanma, tek tek sıcak bir konsantre bor çözeltilisine derhal daldırılmalıdır. Borik asit ve boraks pentahidrat veya benzer formülasyon, bor içeren bileşimlerdir. İşlem keresteye ne koku ne de renk verir [77, 78].

3.5.6. Metalurji

Günümüzde çelik üreticileri fluks olarak flüorit kullanmakta ve flüorit tüketimini azaltmak için basınç altında üretim yapmaktadır. Türkiye’de demir çelik endüstrisinde fluks olarak florit yerine kolemanit minerali kullanımı yaygınlaşmaktadır. Boratlar demir çelik hammaddelerinin erime sıcaklığını düşürmek suretiyle tüketilen enerjide tasarruf sağlar. Cürufun akışkanlığını artırır. Bor normalde ferrobör yapısında çeliklere uygulanmaktadır. Karbotermik yöntemi ile ferrobör üretimi, bor oksitin yüksek sıcaklıkta karbon ile redüksiyonu sağlanarak yapılır. Alüminotermik yöntemi ile ferrobör üretiminde, borat konsantresi, alümina ve hematit fırında eritilir ve ferrobör alaşımı elde edilir. Alümina ile indirgenmiş bor, demir ile reaksiyona girer ve % 0,25 -24 B, yaklaşık % 0,5 Al ve % 2,5 Si içeren bir alaşım oluşur [81, 83]. Bor karbür aşındırıcı zımpara taneleri veya tozu olarak kullanılır. Ticari zımpara taneleri 1–1000 µm boyutlarındadır [84]. Bor karbür tozları çelik ve diğer demir malzemelerin yüzeyini sertleştirmek için kullanılır. Bu işlem borun metal yüzeyine difüzyonu ile olmaktadır. Böylece 10–1000 µm ferrobör tabaka kalınlığı oluşur. Bu tabaka sert olması dolayısı ile aşınmaya dayanıklı bir Fe₂B tabakasıdır. Ticari EKabor tozu bu amaçla kullanılmaktadır. EKabor % 90 SiC, % 5 B₄C ve % 5 NaBF₄ içermektedir [82].

3.5.7. Araçlarda Yakıt

Gelecekte bor bileşiklerinin araçlarda yakıt olarak kullanımı sözkonusu olabilir. Bor bileşiklerinin yakıt olarak kullanımında ekonomik ve teknik problemleri çözmeye yönelik araştırmalar devam etmektedir. Bor bileşiklerinin araçlarda yakıt yerine kullanımı yöntemlerinden ikisi şunlardır:

- a) Bor çözeltilisinden üretilen hidrojen gazının motorda yakılması,
- b) Bor bobini ve oksijen karışımının motorda yakılması.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

Bu tezin deneysel çalışmalarında kullanılan cihazlar, kimyasal maddeler ve materyaller aşağıdaki gibidir:

- Kryostat
- Isıtıcıli manyetik karıştırıcı
- İletkenlik ölçüm cihazı
- Termoeleman (*Pt-100*)
- Lityum metaborat dihidrat [$\text{LiB}(\text{OH})_4$]
- Kalsiyum karbonat [$\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$]
- Etil alkol [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$]
- Saf su
- Ceketli cam reaktör
- Cam filtre
- Süzgeç kâğıdı

4.2. Yöntem

4.2.1. Difüzyon Çalışmaları

Deneysel çalışmalarda kullanılan maddelerin difüzyon katsayısını belirlemek için birçok araştırmacı tarafından diyafram-hücre metodu kullanılmıştır [99].

Diyafram hücre metodu ile difüzyon katsayısını belirlemek için öncelikle kullanılan hücrenin hücre sabitinin belirlenmesi gerekir. Diyafram hücre metodunda, diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [100-101].

$$\bar{D} = -\frac{1}{\beta t} \text{Ln} \left[\frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \right] \quad (4.1)$$

Denklem 4.1'deki \bar{D} parametresi, diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısı, β ise hücre sabitini ifade etmekte olup değeri genellikle potasyum klorür (*KCl*) gibi difüzyon katsayısı bilinen maddeler kullanılarak belirlenir. Literatürde hücrenin karıştırma hızı için farklı değerler kullanılmış olmakla birlikte [99], 25 rpm'nin üstündeki bir karıştırma hızının yeterli olduğunu ifade etmiştir. Bu çalışmada hücrenin üst bölmesindeki iletkenliğin zamanla değişimi ölçülerek konsantrasyon değişimi belirlenmiştir.

Denklem 4.1'e göre önce kendi sistemimizde 0.5 N *KCl* çözeltisi kullanılarak hücredeki iki bölme arasında, zamana bağlı olarak elde edilen konsantrasyon değişimi için

$Ln\left[\frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4}\right]$ eşitliğine göre zaman grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden

potasyum klorürün diyafram hücre integral difüzyon katsayısı kullanılarak hücre sabiti belirlenmiştir. Potasyum klorür için bulunan bu hücre sabiti, kullandığımız madde için de sabit bir katsayı olarak kabul edilmiştir. Benzer şekilde, alt hücreye konulan farklı konsantrasyonlardaki lityum metaborat dihidrat ile üst hücreye konulan saf su arasında gerçekleşen difüzyon oranı, hücre içerisinden belirli aralıklarla numune alınarak

belirlenmiştir. Elde edilen bu oranın $Ln\left[\frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4}\right]$ eşitliğine göre zaman grafiği çizilmiş ve

bulunan grafiğin eğiminden her bir başlangıç konsantrasyonu için diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısı belirlenmiştir. Fakat hücrenin üst kısmında, başlangıçta lityum metaborat dihidrat konsantrasyonu sıfır olduğundan, sıfır ile *C* konsantrasyonu arasında ortalama difüzyon katsayısı D' 'yi tanımlayan yeni bir terim tanımlanmıştır. Tanımlanan bu terim \bar{D}^o ile adlandırılmış olup [100-101] değeri ise aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

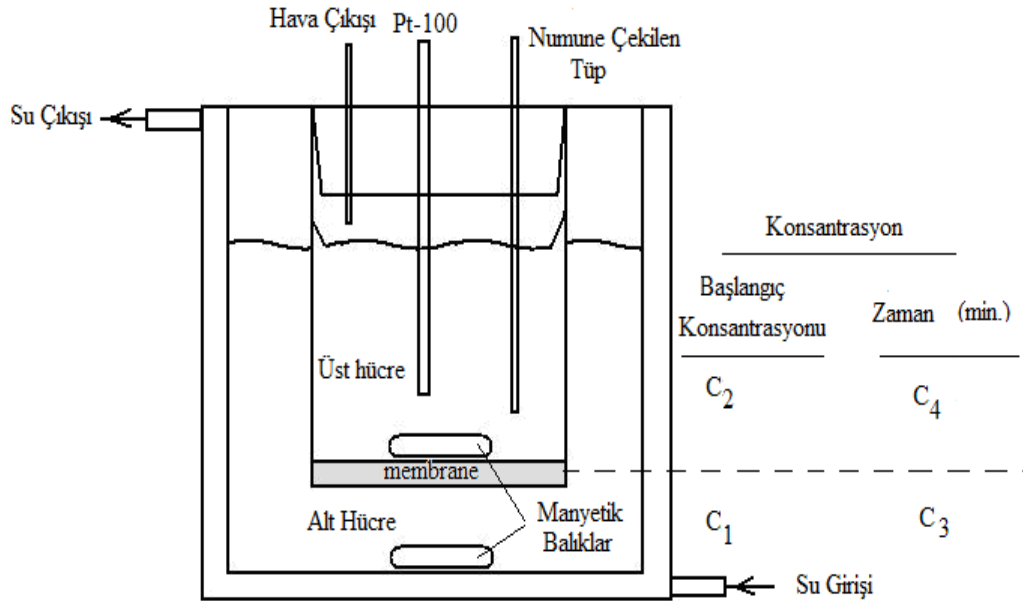
$$\bar{D}^o(c_1^m) = \bar{D} - (c_u^m / c_1^m)(\bar{D} - \bar{D}^o(c_u^m)) \quad (4.2)$$

Denklem 4.2'de geçen $c_1^m = (c_1 + c_3)/2$ ve $c_u^m = (c_2 + c_4)/2$ şeklinde belirlenebilir ve bu eşitlik, ortalama bir konsantrasyon için integral difüzyon katsayısının hesaplanmasına

olanak sağlar. Diferansiyel difüzyon katsayısı ile integral difüzyon katsayısı arasında aşağıdaki gibi bir ilişki tanımlanmıştır:

$$D = \bar{D}^o + c(d\bar{D}^o / dc) \quad (4.3)$$

Bu tez çalışmasında difüzyon katsayısını belirlemek için Şekil 4.1’de verilmiş olan deney sisteminden yararlanılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi difüzyon sistemi iki kısımdan oluşmaktadır. Sistemin alt kısmına, istenilen konsantrasyondaki lityum metaborat dihidrat çözeltisi konulmuş ve üst kısma ise saf su konulmuştur. Ara geçiş kısmında ise geçirgen bir zar bulunmaktadır ve her iki bölme için sıcaklık dengesi hassas bir kryostat ile sağlanmıştır. Sistemin sıcaklığı, üst hücreye konulan bir *Pt-100* termoelemanı ile 0.01 °C hassasiyetle kontrol edilmiştir. Deneysel çalışmalara başlamadan önce iletkenlik ölçüm cihazı ile, çeşitli konsantrasyonlardaki lityum metaborat dihidrat çözeltilerinin iletkenliği ölçülmüş ve çeşitli sıcaklık değerlerindeki *konsantrasyon-iletkenlik* fonksiyonu olan $C=f(\lambda)$, deneysel olarak belirlenmiştir. Sonraki adımda ise zamana bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerlerinden yararlanılarak konsantrasyon oranları belirlenmiştir.

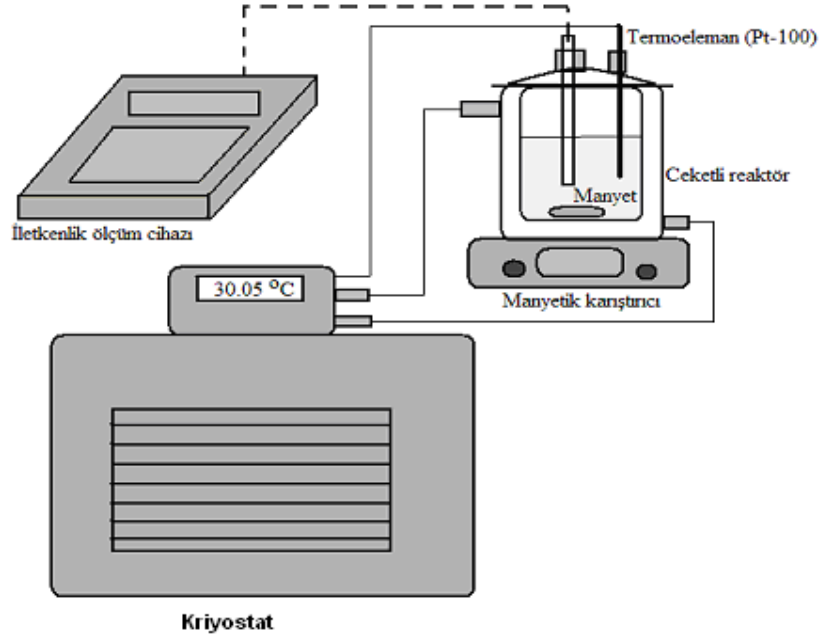


Şekil 4.1. Difüzyon çalışmalarında kullanılan membran hücre sistemi

4.2.2. Metastabil Bölge Çalışmaları ve Nükleasyon Kinetiği

4.2.2.1. Nükleasyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Bu çalışmada nükleasyon kinetiğini belirlemek için Şekil 4.2’de verilen sistem kullanılmıştır. Nükleasyon kabı 250 ml hacminde olup deney sırasında içerisine 100 ml doymun çözelti konulmuştur. Çözeltideki sıcaklık ayarlanması, dışardan kontrol edilebilen hassas bir kriyostat kullanılarak yapılmıştır. Çözelti, deney süresince manyetik bir karıştırıcı yardımıyla sabit hızda karıştırılmıştır.



Şekil 4.2. Metastabil bölge çalışmalarında kullanılan deney sistemi

Deneyel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında saf su ve analitik saflıktaki kimyasal maddeler kullanılmıştır. Deney yapılacak çözeltinin metastabil bölge genişliğinin ölçüm işleminden önce, çözelti doymunluk sıcaklığının birkaç derece yukarısına kadar ısıtılmış ve sonrasında cam filtrede süzülerek nükleasyon kabına alınmıştır. Nükleasyon kabına alınmış olan çözelti, kriyostat yardımıyla kademeli olarak soğutularak ilk kristalin gözlemlendiği sıcaklık noktası hem gözlemsel ve hem de iletkenlik

ölçüm yöntemiyle belirlenmiş ve kaydedilmiştir. Çözeltinin doymuluk sıcaklığı ile ilk nüklelerin oluştuğu sıcaklık değeri arasındaki fark, o çözeltinin metastabil bölge genişliğini ifade eder.

Bir sulu çözeltinin metastabil bölge genişliği, deneysel olarak hem izotermal hem de politermal olarak belirlenebilir. İzotermal metot, farklı doymulukta bulunan çözeltilerin indüksiyon periyodunu belirleme prensibine dayanır. Bu yöntemde, belirlenmiş olan aşırı doymuluk noktasına hızlı bir şekilde inilir ve ilk kristalin görüldüğü an ile aşırı doymuluğun oluşturulduğu zaman periyodu, metastabil bölge genişliği olarak belirlenir. Politermal metotta ise doymun çözelti farklı soğutma hızlarında soğutularak ilk kristalin görüldüğü sıcaklık ile doymuluk sıcaklığı arasındaki fark o çözeltinin metastabil bölge genişliğini verir. Bu tez çalışmasında politermal metot kullanılmıştır. Dolayısıyla, deneysel çalışmalarda kullanılan politermal metoda ait teorik esaslar aşağıda verilmiştir.

Klasik nükleasyon teorileri ile ilişkili olan homojen nükleasyon hızı aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir [76].

$$J = K_n \cdot \Delta C_{\max}^n \quad (4.4)$$

Burada J nükleasyon hızını, K_n nükleasyon hız sabitini ve ΔC_{\max}^n maksimum aşırı doymuluk veya metastabil bölge genişliğini ifade eder. n ise nükleasyon hız mertebesini göstermektedir. ΔC_{\max} değeri aşağıdaki şekilde belirlenebilir:

$$\Delta C_{\max} = \left(\frac{dC^*}{dT} \right) \cdot \Delta T_{\max} \quad (4.5)$$

Aşırı doymuluğun soğutma yöntemiyle verildiği düşünülecek olursa, bu durumda nükleasyon hızı için,

$$J = -\beta \cdot \frac{dC^*}{dT} \quad (4.6)$$

Bağıntısı yazılabilir. Denklem 4.1 ve Denklem 4.3 birleştirilirse, soğutma hızı ile maksimum aşırı doymuluk arasında aşağıdaki lineer denklem elde edilir:

$$\ln \Delta T_{\max} = \frac{1-n}{n} \ln\left(\frac{dC_{eq}}{dT}\right) - \frac{1}{n} \ln(K_n) + \frac{1}{n} \ln(-\beta) \quad (4.7)$$

Denklem 4.4 aşağıdaki doğru denklemi formundadır.

$$Y = A + Bx \quad (4.8)$$

Burada $x = \ln(-\beta)$ ve $Y = \ln(\Delta T_{\max})$ olur. K ve n nükleasyon parametreleri

Denklem 4.5'te geçen sabitlerin korelasyonu ile belirlenebilir.

$$n = \frac{1}{B} \quad (4.9)$$

$$K_n = (1-n) \ln\left(\frac{dC_{eq}}{dT}\right) - An \quad (4.10)$$

Denklem 4.7'de, $\left(\frac{dC_{eq}}{dT}\right)$ çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi ve çözünürlükle sıcaklık arasındaki ilişki, bir polinom denklemle ifade edilerek bulunur.

Klasik nükleasyon teorisine göre, aşırı doymun bir çözeltide bir nükle oluşturmak için gerekli serbest enerji aşağıdaki gibi belirlenebilir:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3} \Pi r^3 \Delta G_v + 4 \Pi r^2 \gamma \quad (4.11)$$

Burada ΔG_v , birim hacme düşen enerji değişimi, r nükle çapı ve γ nükle ile çözelti arasındaki yüzey gerilimini karakterize eder. Denklem 4.8'in sağ tarafında bulunan iki terim farklı işaretler içermekte olup her iki terim de r 'nin bir fonksiyonudur. Bu nedenle ΔG , oluşum enerjisi, $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ olduğu bir maksimumdan geçmek zorundadır. Bu nedenle kritik nükleinin çapı (r^*) aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (4.12)$$

Denklem 4.12'deki ΔG_v parametresi aşağıdaki şekilde belirlenir:

$$\Delta G_v = -\frac{kT \ln(S)}{v} \quad (4.13)$$

Denklem 4.13'teki S terimi, aşırı doyguluk olup değeri, $S = \frac{C}{C^*}$ şeklinde ifade edilir. Burada C* denge konsantrasyonunu, C gerçek konsantrasyonunu, v molar kristal hacmini ve k ise Boltzman sabitini ifade etmektedir.

Kritik serbest enerji ise aşağıdaki gibi belirlenebilir:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (4.14)$$

Kritik nükleilerin molekül sayısı aşağıdaki eşitlikle verilebilir [91].

$$i^* = \frac{4\pi(r^*)^3}{3v} \quad (4.15)$$

Nükleasyon hızı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [14]. Eğer nükleasyon süresi kristal büyüme süresinde çok büyük olduğu kabul edilirse, bu durumda nükleasyon hızının indüksiyon periyodu ile ters orantılı olarak değiştiği kabul edilebilir [103].

$$J = \frac{1}{\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2 N}{3R^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (4.16)$$

Denklem 4.13 aşağıdaki şekilde lineerleştirilerek,

$$\ln(\tau) = -\ln(A) + \frac{16\pi\gamma^3 v^2 N}{3R^3 T^3 (\ln S)^2} \quad (4.17)$$

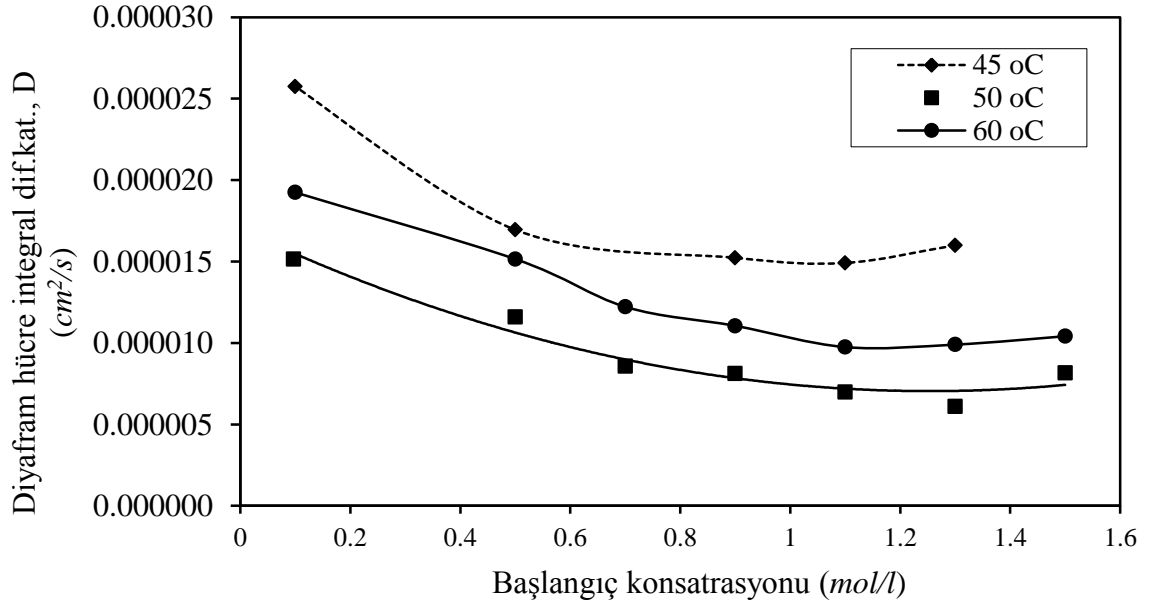
$\frac{1}{\ln(S)^2}$ 'ye karşı $\ln(\tau)$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi ve kayımından, A ve γ değerleri bulunabilir.

5. BULGULAR

Bu tez çalışmasında, lityum metaborat dihidrata ait endüstriyel üretim koşullarının belirlenmesi için temelde kristalizasyon işleminden yararlanılmıştır. Kristalizasyon çalışmalarına geçmeden önce, lityum metaborat dihidratın kristal büyümesini etkileyen difüzyon adımının ve difüzyon katsayısının belirlenmesi gerekir. Bu noktadan hareketle, yapılan deneysel çalışmalar genel olarak iki ana kısımda ele alınmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, lityum metaborat dihidrat çözeltisine ait difüzyon çalışmalarına ait bulgular ele alınmış; ikinci adımda ise lityum metaborat dihidrat bileşiğinin metastabil bölge genişliği konusuna ait sonuçlar irdelenmiştir.

5.1. Difüzyon Çalışmaları

Deneysel çalışmalar kapsamında öncelikle alt hücreye lityum metaborat dihidratın farklı başlangıç konsantrasyonları (0.05-1.6 mol/l arasındaki konsantrasyonlarda en az 5 farklı konsantrasyon alınmıştır) ve üst hücreye saf su konularak deneylere başlanılmıştır. 45 °C, 50 °C ve 60 °C değerlerindeki üç farklı sıcaklık için aynı konsantrasyon aralığında değerler alınarak deneylere başlanmış ve her deneyde üst hücredeki çözeltinin iletkenliği belirli aralıklarla 4 saat boyunca ölçülmüş ve ölçülen iletkenlik değerleri daha sonra konsantrasyona çevrilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısı (Eşitlik 4.1 kullanılarak) belirlenmiştir. Belirlenen bu integral difüzyon katsayısının alt hücredeki lityum metaborat dihidratın başlangıç konsantrasyonu ile değişim grafiği Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekil 5.1’den görüldüğü gibi diyafram hücresinin integral difüzyon katsayısı 50 °C’de en düşük 45 °C’de ise en yüksek değerini almıştır. Konsantrasyon değişimi ile bütün sıcaklıklardaki davranışlar birbirine paralellik arz etmiştir fakat 45 °C deki integral difüzyon katsayılarının 50 °C ve 60 °C’deki katsayılara nazaran daha yüksek olması, beklenen bir durum olmayıp farklı bir davranış şeklidir. Aynı deneyler birkaç kez tekrarlanmasına rağmen bu davranış şekli değişmemiştir. Bu durumun açıklanması için farklı sıcaklıklardaki doymuş çözeltilerin yoğunluk ve vizkozite değerlerine bakılması ve kıyaslama amacıyla diyafram hücre metodundan başka yeni bir difüzyon katsayısı hesaplama metodu ile hesaplanarak yorumlanması daha doğru olacaktır.



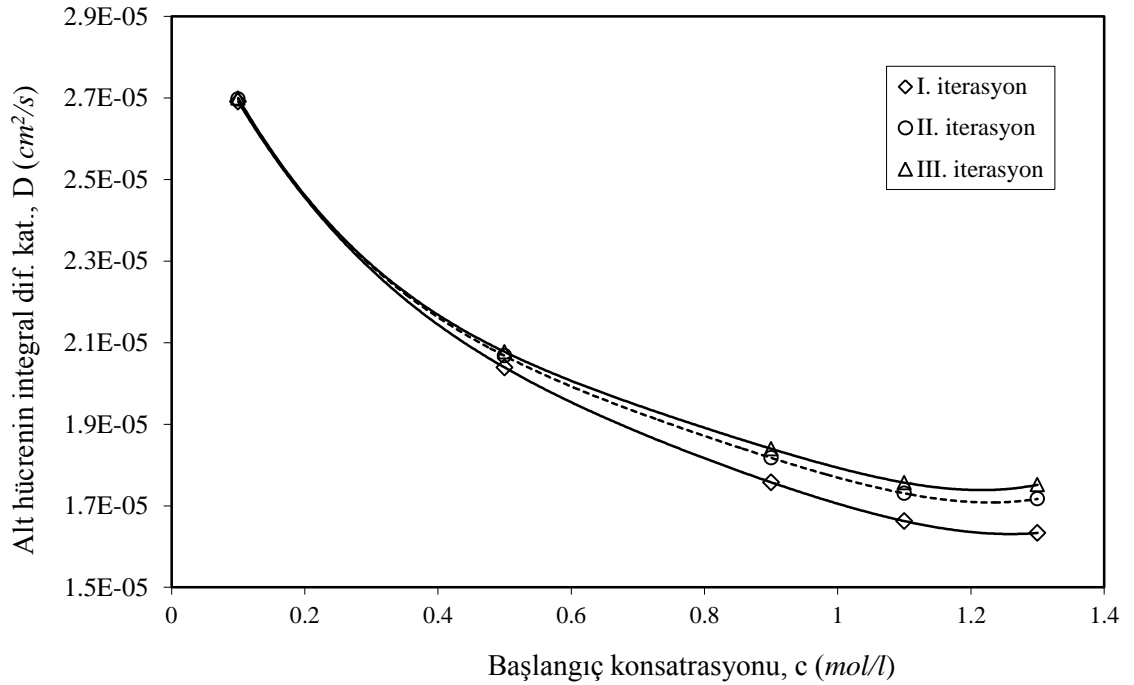
Şekil 5.1. Diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.1'in ilk yarısı üst hücredeki difüzyonu temsil ederken diğer kısmı ise daha konsantre olan alt hücredeki integral difüzyon katsayısını temsil etmektedir. Eşitlik 4.2'de geçen alt hücre integral difüzyon katsayısı $\bar{D}^o(c_1^m)$ ve üst hücre integral difüzyon katsayısı $\bar{D}^o(c_u^m)$ 'yi bulmak için aşağıdaki gibi bir yol izlenmiştir. Literatürde aynı yöntem birçok araştırmacı tarafından farklı şekillerde kullanılmıştır [98-99].

- Öncelikle \bar{D} 'yi lityum metaborat dihidratın farklı başlangıç konsantrasyonlarına bağlayan bir polinom denklem bağıntısı bulunur.
- Denklem 4.2'ye c_u^m değerleri konularak $\bar{D}^o(c_u^m)$ 'değerleri bulunur. Bu değerler aynı denklemde uygun şekilde yerlerine yazılarak $\bar{D}^o(c_1^m)$ değerleri bulunur.
- Bulunan $\bar{D}^o(c_1^m)$ değerleri ile c_1^m değerleri arasında yeni bir polinom denklemi tanımlanır. Tanımlanan bu denklemde c_u^m değerleri tekrar yazılarak yeni $\bar{D}^o(c_u^m)$ değerleri hesaplanır.

- Alınan bu değerler tekrardan $\bar{D}^o(c_u^m)$ fonksiyonunda yerlerine yazılarak (Denklem 4.2'deki gibi) $\bar{D}^o(c_1^m)$ değerleri bulunur ve bu işlem ardışık iki $\bar{D}^o(c_1^m)$ değerleri eşit olana kadar devam edilir. Şekil 5.2'de ardarda yapılan üç yaklaşım için alt hücrenin integral difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonu ile değişim grafiği verilmiştir.

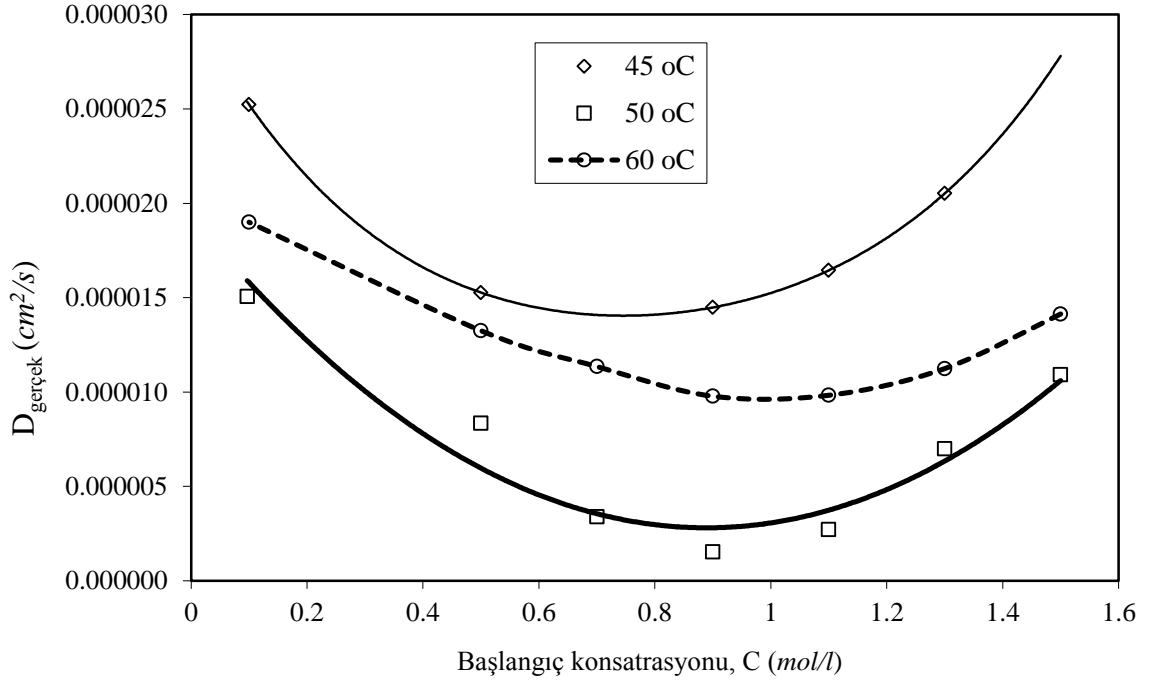
Şekil 5.2'den görüldüğü gibi $\bar{D}^o(c_1^m)$ 'nin 1. yaklaşım ile 3. yaklaşımı arasındaki oldukça büyük olmasına rağmen 2. ve 3. yaklaşımlar arasındaki farkın fazla olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla, bu noktadan sonra işleme devam edilse bile fonksiyonun hemen hemen aynı değerleri aldığı görülmüştür.



Şekil 5.2. İntegral diferansiyel katsayısının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi (45 °C için verilmiştir.)

Deneysel çalışmaların yapıldığı her bir sıcaklık için yukarıdaki yaklaşım sağlandıktan sonra gerçek difüzyon katsayısı olan diferansiyel difüzyon katsayısını bulmak için Denklem 4.3'ten yararlanılmıştır. Her bir sıcaklıktaki diferansiyel difüzyon katsayılarının

farklı başlangıç konsantrasyonları ile değişimi ise Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekilde verilen fonksiyonun sıcaklıkla değişimi, tıpkı integral difüzyon katsayısında olduğu gibi 45 °C hariç diğer sıcaklık değerlerindeki (50 °C ve 60 °C) difüzyon katsayısı sıcaklıkla birlikte artmıştır. Fakat yapılan deneysel çalışmalarda en yüksek difüzyon değerleri 45 °C'de elde edilmiştir.



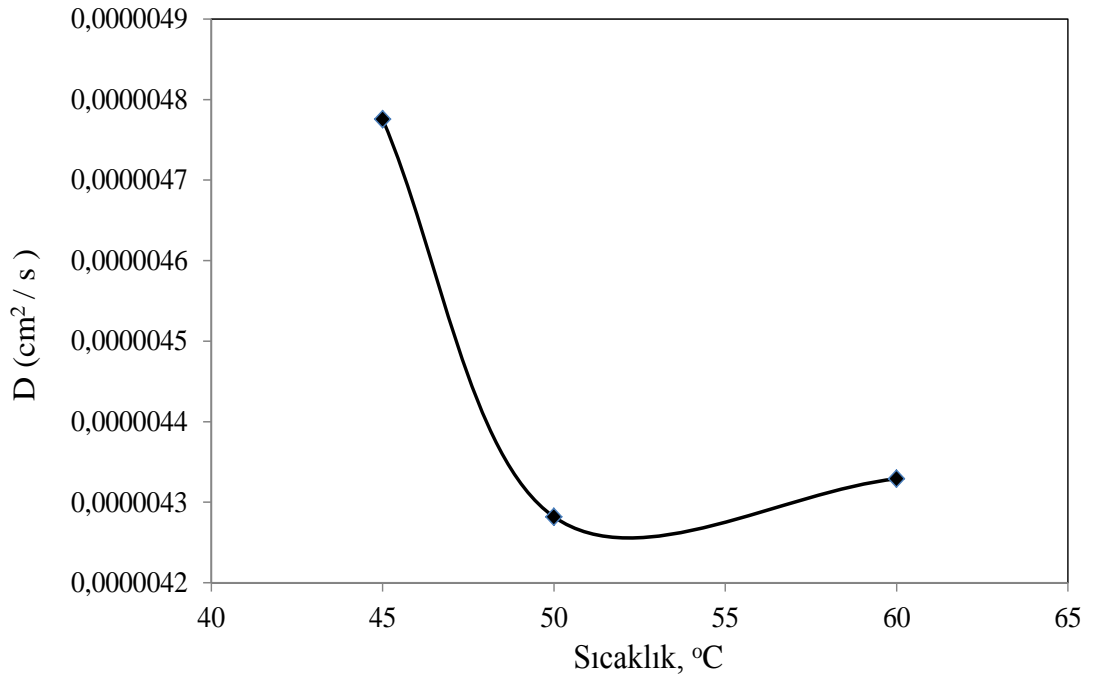
Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklar için diferansiyel difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi

Difüzyon ile ilgili yaptığımız çalışmalarda elde ettiğimiz deneysel sonuçlar her ne kadar yukarıda verilmiş ise de, özellikle 45 °C'deki davranış beklenen bir davranış olmadığı yukarıda ifade edilmiştir. Bu davranışın bilimsel açıklanması için lityum metaborat dihidrat çözeltisinin 45, 50 ve 60 °C'lerdeki yoğunluk ve vizkozite değerleri sırasıyla Anton Paar DMA 5000 M ve Brookfield DV-II+ Pro cihazlarıyla ölçülmüş elde edilen değerler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Lityum metaborat dihidratın farklı sıcaklıklardaki doymuş çözeltilerinin vizkozite ve yoğunluk değerleri

<i>T</i>	<i>Vizkozite (cP)</i>	<i>Yoğunluk(g/cm³)</i>
45	0.52	1.0833
50	0.61	1.0794
60	0.66	1.0769

Çizelge 5.1'de verilen değerler Wilke ve Chang eşitliği [96] $D = 7,4 * 10^{-8} \frac{(\gamma M) T^{0,5}}{\eta v^{0,6}}$ kullanılarak değerlendirildiğinde elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'te verilmiştir.



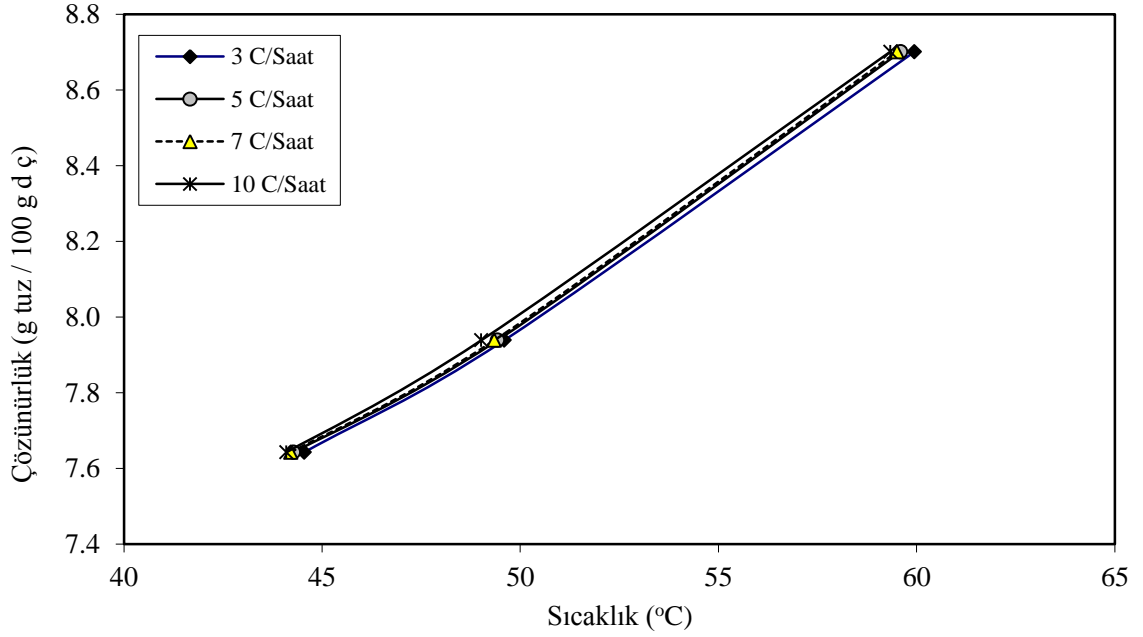
Şekil 5.4. Wilke ve Chang eşitliğine göre hesaplanmış olan difüzyon katsayılarının 45, 50 ve 60 °C doymuş çözeltilerdeki sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.4'ten görüleceği gibi difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişim davranışı Şekil 5.3'teki davranışı desteklemektedir. Sonuç olarak 45 °C'deki difüzyon katsayısının 50 ve 60 °C'lerdeki difüzyon katsayılarından daha yüksek çıkmasının nedeninin, çözeltinin bu sıcaklıktaki vizkozite ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin değişimine bağlı olduğu belirlenmiştir.

5.2. Lityum Metaborat Dihidrat'ın Metastabil Bölge Deneysel Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Metastabil bölge çalışmaları; lityum metaborat dihidrat, 45 °C, 50 °C ve 60 °C'lerde saf doymuş çözeltilerinin 1, 3, 5, 7 °C/saat soğutma hızlarıyla metastabil bölge genişliğinin ve 45 °C deki doymuş çözeltiliye farklı konsantrasyonlarda Ca(II), safsızlığının metastabil bölge genişliğine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiş ve bu sonuçlara bağlı olarak nükleasyona ait termodinamik parametrelerinin ve kristal çözelti arayüzey gerilimleri hesaplanacaktır.

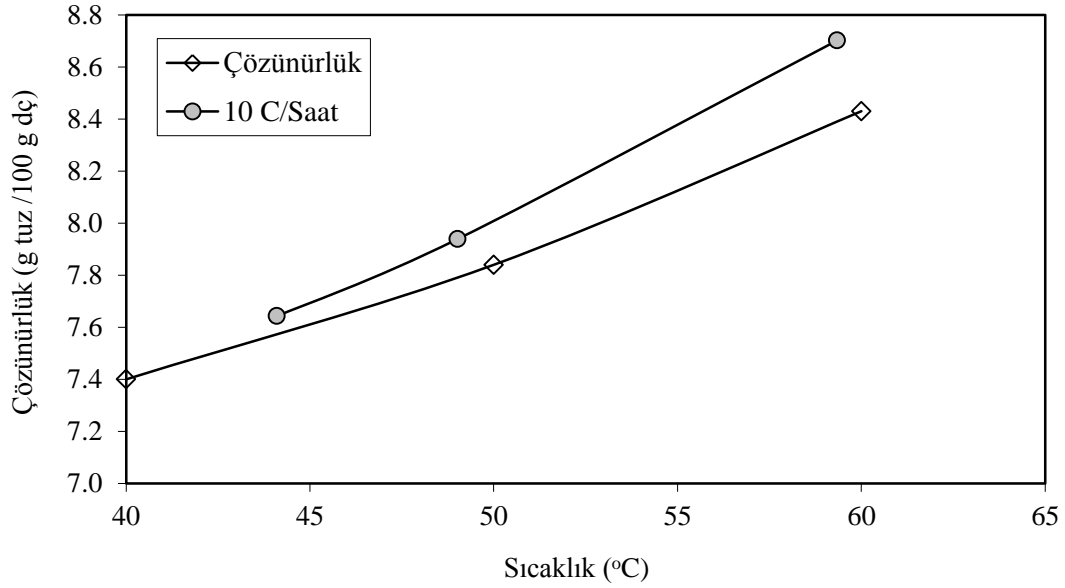
Aşırı doymuş bir çözeltide metastabil bölge genişliği sıcaklığa, çözeltide aşırı doymuşluk oluşturma hızına, çözelti ortamında bulunan safsızlığa ve çözelti dinamiğine bağlıdır. Tez çalışmasının bu kısmında, lityum metaborat dihidratın metastabil bölge genişliği 46.3 °C, 51.75 °C ve 62.35 °C sıcaklıklarındaki doymuş çözeltilerinin her birine ayrı ayrı 4 farklı soğutma hızı verilerek belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5'te verilmiştir. Şekil 5.5'teki saf çözeltinin sıcaklık-çözünürlük eğrisi, metastabil bölge genişliğinin soğutma hızına bağlılığını net olarak görebilmek için verilmiştir. Şekilden, farklı soğutma hızlarının metastabil bölge genişliği üzerine fazla bir etkisinin olmadığı görülebilir. Bu nedenle 10 °C/h soğutma hızının farklı doymuş çözeltilerin metastabil bölge genişliğine etkisini sıcaklık-çözünürlük eğrisinde gösterildiğinde Şekil 5.6'daki gibi bir grafik elde edilir. Şekil 5.6'dan, farklı sıcaklıklardaki doymuş çözeltilerin farklı soğutma hızlarının metastabil bölge genişliği üzerine fazla bir etkisinin olmadığı görülebilir. Yani lityum metaborat dihidratın soğutma hızlarının yavaş veya hızlı olması, metastabil bölge genişliğini fazla etkilememektedir. Bunun sonucu olarak endüstriyel üretimde, saf çözeltilerde lityum metaborat dihidratın nükleasyonu soğutma hızından ziyade, sabit bir sıcaklıkta gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 5.5. Farklı soğutma hızlarına bağlı olarak lityum metaborat dihidratın metastabil bölge genişliğinin değişimi. (Doymuluk sıcaklıkları 46.3, 51.75, ve 62.35 °C)

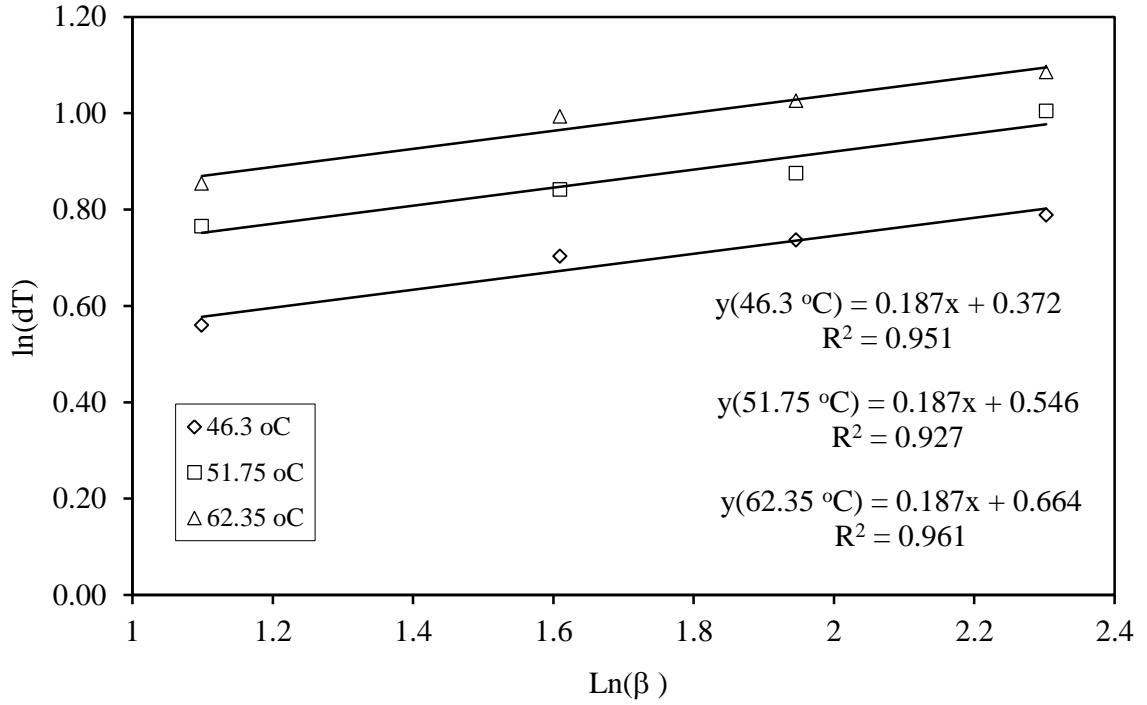
Her ne kadar soğutma hızlarının metastabil bölge genişliği üzerinde bir etkisi olmadığı görünse de, metastabil bölge genişliğinin belirlenmesi için *sıcaklık-çözünürlük* eğrisinde gösterilmesi yerinde olur. Bu amaçla, 10 °C/h soğutma hızının farklı sıcaklıklardaki doymun çözeltilerin metastabil bölge genişliğine etkisinin sıcaklık-çözünürlük eğrisinde gösterilimi Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.6'dan görüleceği gibi, sıcaklığın artması ile birlikte lityum metaborat dihidratın metastabil bölge genişliği de artmakta olup bu bölgenin genişliği 1.5-3 °C arasında değişmiştir. Aynı şekil üzerinde dikkati çeken diğer bir davranış şekli ise, çözeltinin doymunluk sıcaklığı yükseldikçe metastabil bölge genişliği de artmaktadır. Bu durum, literatürde pek rastlanan bir durum değildir [104-107]. Literatürdeki genel davranış, doymunluk sıcaklığı yükseldikçe metastabil bölge genişliğinin daralması yönündedir. Lityum metaborat dihidratın davranışı, sıcaklığın yükselmesi ile birlikte nükleasyonun oluşması için gerekli olan aşırı doymunluk miktarının daha da yüksek olması gerektiği için, sıcaklığı yükseldikçe metastabil bölge genişliği de buna bağlı olarak artmaktadır. Diğer bir ifade ile bu durum, aynı aşırı

doygunluk oranı için sıcaklık yükseldikçe nükleasyonun daha yavaş yürüdüğü anlamına gelmektedir. Bu da, literatürde pek rastlanır bir durum değildir.



Şekil 5.6. Lityum metaborat dihidratın metastabil bölge davranışı

Lityum metaborat dihidratın nükleasyon kinetik sabitlerini bulmak için Denklem 4.7’de $\ln(b)$ ’ye karşın $\ln(dT)$ grafiği çizildiğinde, elde edilen doğru denklemleri Şekil 5.7’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 3 farklı doygunluk sıcaklığına sahip çözeltilerin davranışları doğrusal olup elde edilen doğruların eğim ve kayım değerlerinde nükleasyona ait nükleasyon hız sabitleri, Kn ve nükleasyon hız derecesi n bulunur. Şekil 5.7’den görüleceği gibi $\ln(\Delta T_{max})$ ’ların $\ln(-\beta)$ ile değişiminin lineer olması, lityum metaborat dihidratın nükleasyonunun klasik teoriye uygun davrandığını göstermektedir. Diğer taraftan Şekil 5.7’de verilen doğruların bir birine paralel olması da, nükleasyon mekanizmasını gösteren hız mertebesinde hem sıcaklık ve hem de soğutma hızından bağımsız olduğunu göstermektedir. Denklem 4.7’nin kullanılmasıyla elde edilen ve nükleasyona ait kinetik parametreler Çizelge 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.7. $\ln(\beta)$ ile maksimum aşırı doygunluğun değişimi, $\ln(\Delta T_{max})$

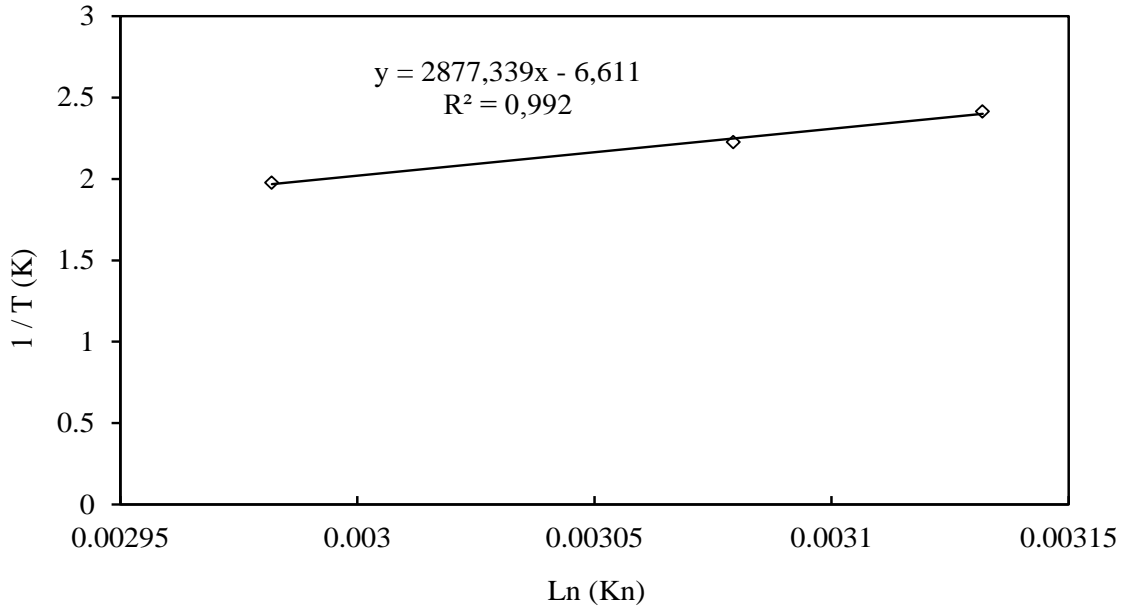
Çizelge 5.2'ye bakıldığında, nükleasyon hız mertebesi 5 civarında iken nükleasyon hız sabiti ise sıcaklığın artması ile azalmaktadır.

Çizelge 5.2. Eşitlik 4.7'den yararlanılarak çıkarılan nükleasyonun kinetik parametreleri

T (°C)	A	B	R^2	n	K_n	dC_e/dT
46.3001	0.3723	0.1868	0.9506	5.3533	11.191	0.0483
51.7501	0.5460	0.1873	0.9269	5.3390	9.2696	0.0603
62.3500	0.6639	0.1874	0.9612	5.3361	7.2221	0.0835

Diğer yandan nükleasyonun gerçekleşmesi için gerekli minimum enerji olan aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanabilmelidir. Bu amaçla Çizelge 5.2'de verilen nükleasyon hız sabitlerinin sıcaklıkla değişim değerlerine Arrhenius eşitliği uygulanmış olup, elde edilen sonuçlar Şekil 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.8'e göre $\ln(K_n)$ 'ye karşın $1/T$ değerleri çizildiğinde elde edilen doğrunun regresyon katsayısı $R^2=0.99$ civarındadır. Fakat bu davranış Arrhenius eşitliği ile ifade edilemez zira E/R ile ifade edilen eğim değeri pozitif bir değerdedir. Bunun muhtemel nedeni, sıcaklığın artması

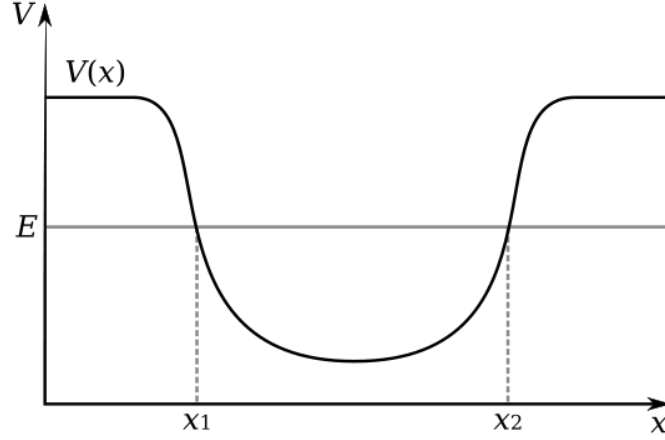
ile birlikte neredeyse bütün tuzlarda metastabil bölge genişliği daralırken, lityum metaborat dihidratın metastabil bölge genişliği ise sıcaklığın artması ile birlikte genişlemektedir (Bkz. Şekil 5.6). Zira bu durum Çizelge 5.2’den de görüldüğü gibi nükleasyon hız sabitinin, K_n sıcaklığının artmasıyla birlikte azaldığının bir sonucudur.



Şekil 5.8. Sıcaklıkla nükleasyon hız sabitinin değişim grafiği

Reaksiyonla oluşan bir ürünün Arrhenius eşitliğine göre davranması için hız sabitinin sıcaklıkla artması gerekmektedir. Burada nükleasyon hız sabitinin sıcaklıkla düşmesinin muhtemel nedeni, sıcaklığın artmasıyla birlikte çözünürlüğün düşük sıcaklıklara göre daha hızlı artması ve maddelerin moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin yüksek sıcaklıklardan daha etkin olması olayına bağlanabilir. Bu şekildeki reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklık artışı ile azaldığı çalışmalar da mevcuttur ve bu tip reaksiyonlara *bariyersiz reaksiyonlar* denilmekle birlikte basit reaksiyonlar da bu duruma uyarlar. Negative aktivasyon enerjilerini gösteren temel reaksiyonlar tipik olarak *engelsiz (bariyersiz)* reaksiyonlarıdır ki bu reaksiyon süreçleri bir potansiyel kuyusu içindeki molekülün hapsolmesine bağlıdır ve bu potansiyel kuyusundaki moleküllerin başka bir enerji çeşidine dönüşmesi mümkün değildir. Şekil 5.9’dan da görüldüğü gibi bu durum, lokal bir durum olup sıcaklığın artması ile birlikte moleküllerin çarpışma ve birbirini

yakalama olasılıkları azalmakta ve bunun sonucu olarak reaksiyon hız sabitleri de azalmaktadır.



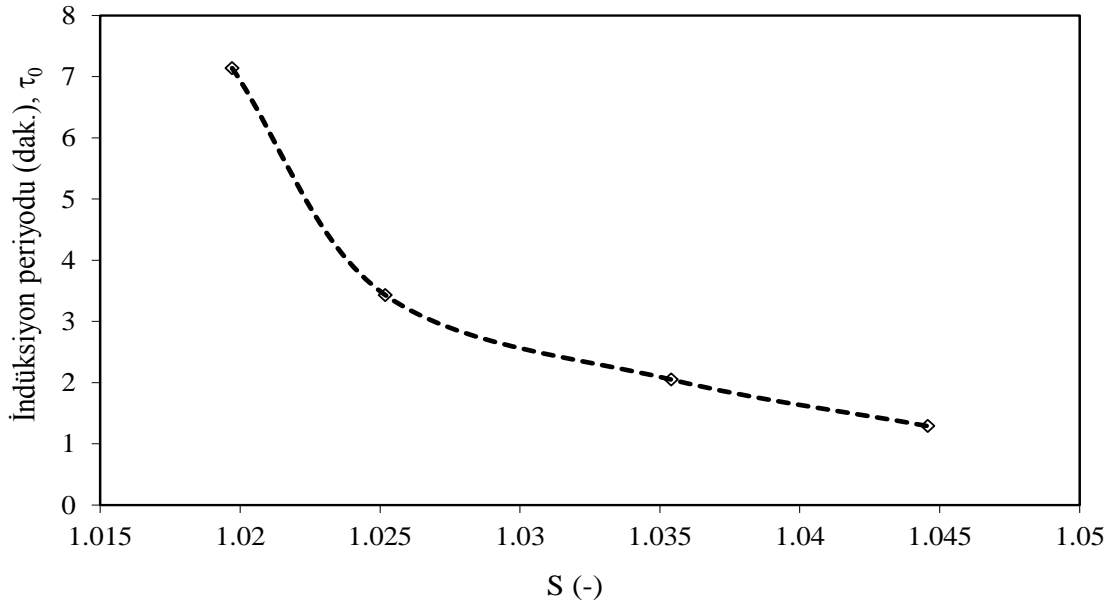
Şekil 5.9. Potasiyel enerji kuyusu

Literatürde yapılan metastabil bölge çalışmalarının hemen hemen hepsinde sıcaklığın artmasıyla birlikte metastabil bölge genişliği daralırken Lityum metaborat dihidratta ise bu durum tam tersine bir davranış göstermektedir. Yani sıcaklığın artması ile nükleasyon hız sabitlerinin değeri azalmaktadır. Yukarıda da ifade edildiği gibi, lityum metaboratın bu davranışı bariyersiz (*engelsiz*) bir reaksiyon gibi davrandığını söyleyebiliriz. Bu durumda, çözelti ortamında lokal bölgelerde potasiyel enerjisi yüksek potasiyel enerji kuyuları oluşmakta, bu bölgelerdeki potasiyel enerji kuyuları başka bir enerji çeşidine dönüşmemekte ve sıcaklığın artması ile nükleilerin oluşumunu azaltmaktadır.

Klasik nükleasyon teorisine göre oluşan nükleilerle çözelti arasındaki yüzey gerilimini hesaplamak için önemli bir parametre de indüksiyon periyodu olup, bu terim bir doygun çözeltiliye belirli bir aşırı doygunluğun verildiği an ile nükleasyonun başladığı zaman arasında geçen süre olarak tanımlanır. Indüksiyon periyodu durumunda çözeltilinin kararlı şartlarda olduğu kabul edilmektedir. Indüksiyon periyodu çeşitli kısımlarda oluşmakta olup bunlar; dinlenme zamanı yani çözeltilinin kararlı şartlara gelme zamanı t_r , kararlı nükleilerin oluşması için gerekli zaman t_n ve oluşan nükleilerin görünür hale gelmesi için geçen zaman t_g olmak üzere indüksiyon periyodu; $\tau = t_r + t_n + t_g$ şeklinde ifade edilir.

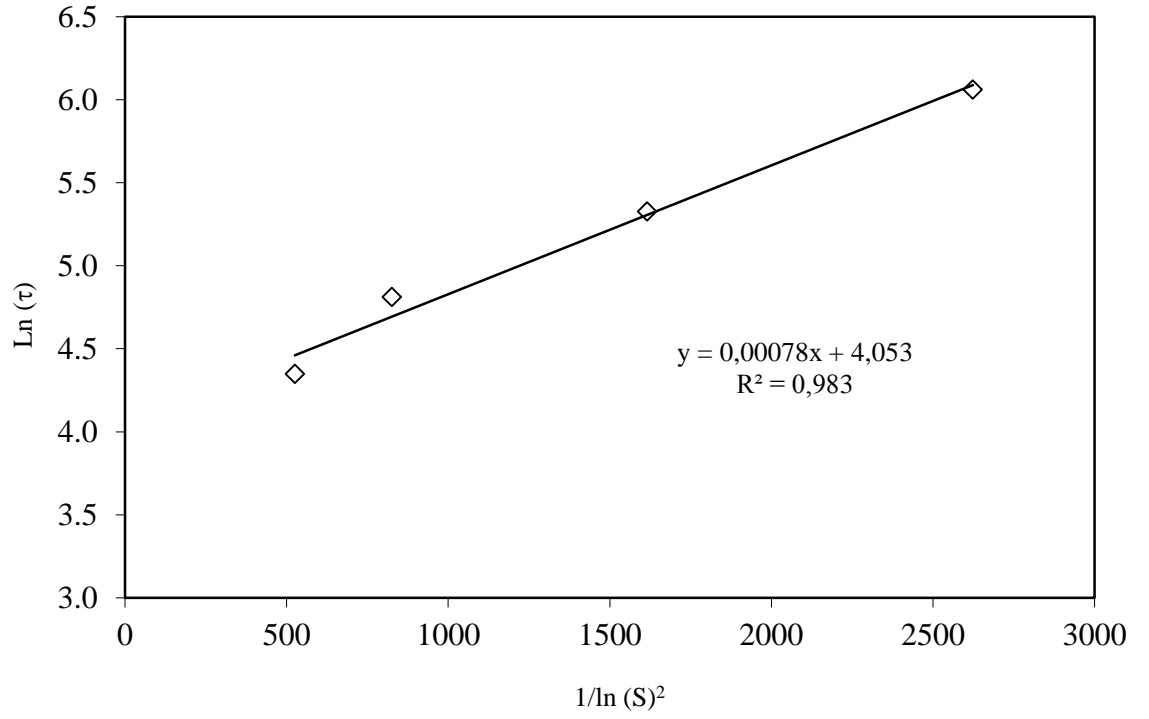
5.2.1. 46,3 °C’de Yapılan Çalışmalar.

Şekil 5.10’da 46.3 °C’de doymuş lityum metaborat çözeltisi için indüksiyon periyodunun aşırı doymuşluk oranı ile değişim grafiği verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi aşırı doymuşluk oranı 1.025’in altındaki değerler için indüksiyon periyodu hızlı bir şekilde azalırken; aşırı doymuşluğun 1.025<S<1.045 değerleri için doğrusal olarak azaldığı görülmektedir. Bunun muhtemel nedeni, yüksek aşırı doymuşluk oranlarında nükleasyonun oluşması için çözeltideki iyonların yüksek enerjiye sahip olması ve nükleasyonun daha kısa süre zarfında gerçekleşmesi ile açıklanabilir.



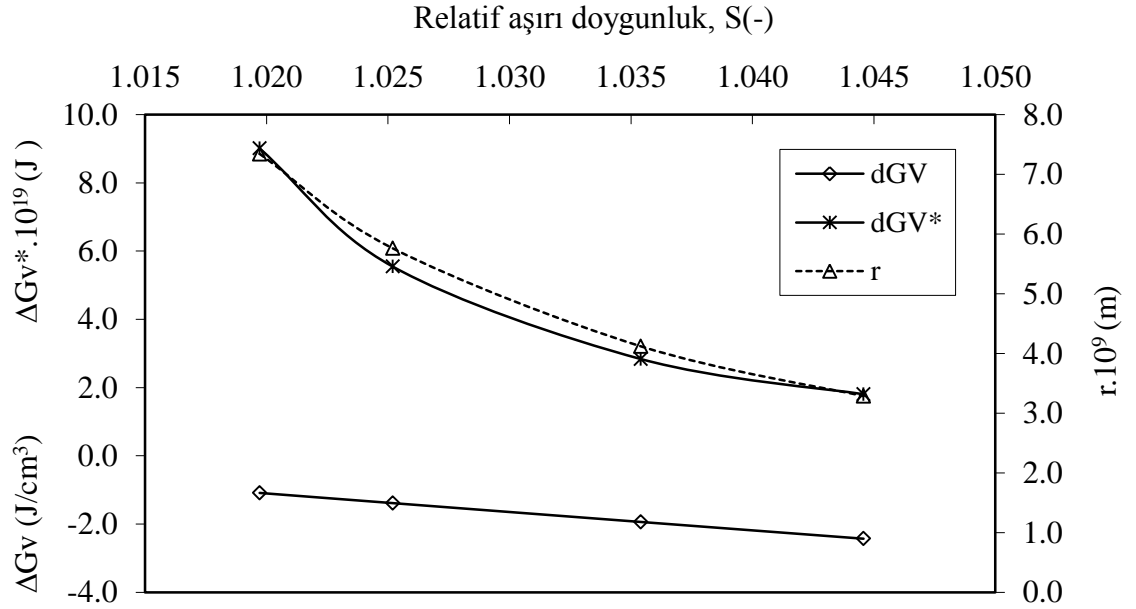
Şekil 5.10. İndüksiyon periyodunun aşırı doymuşluk oranı ile değişimi ($T_{doymuşluk} = 46.3$ °C)

İndüksiyon periyodu değerlerinden yararlanarak yüzey gerilimini bulmak için Denklem 4.17 kullanılabilir. Denklem 4.17’ye göre $1/(Ln(S))^2$ değerlerine karşın $Ln(\tau)$ grafiği çizildiğinde, Şekil 5.11’deki gibi, A ve γ değerleri ile elde edilen doğrunun eğiminden ve kayımından bulunur. Şekil 5.11’de verilen doğrunun eğimi Denklem 4.14’te yer alan $\frac{16\Pi\gamma^3v^2}{3k^3T^3}$ terimine eşit olup yüzey gerilimi dışındaki diğer bütün parametreler bilindiğinde, eğimden hareketle yüzey gerilimi bulunur.



Şekil 5.11. İndüksiyon periyodu ile aşırı doygunluk oranı arasındaki bağıntı ($T_{doygunluk}=46.3\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Bulunan yüzey gerilim değerlerinin kullanılması ile kritik nükle çapı, r , kritik nükleilerin oluşması için gerekli serbest enerji ΔG^* , oluşum serbest enerjisi ΔG ve kritik nükle moleküllerinin sayısı i^* , Denklem 4.12-4.15 yardımıyla bulunur. Bu parametrelerin aşırı doygunlukla değişim grafiği Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.12. Lityum metaborat dihidrat nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doymunluk oranına bağlılığı ($T_{doymunluk} = 46.3$ °C)

Farklı aşırı doymunluk oranları için elde edilen tüm bu nükleasyon parametreleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Çizelge 5.3'e göre, aşırı doymunluğun artması ile kritik nükleilerin oluşması için gerekli enerji azalırken, serbest enerjinin negatif değerleri de artmakta ve kritik nükleilerin çapı azalmaktadır. Bütün bu değerlerin değişimleri, nükleasyonun aşırı doymunlukla artmasını açıklamaktadır. Zira daha yüksek aşırı doymunluklarda nükleilerin oluşum enerjisi azalır ve nüklei sayısı da artar fakat lityum metaborat dihidratın kritik nüklei çapı hızla artarken; meydana gelen hızlı büyümeden dolayı nüklei sayısı (i^*) da hızla azalır.

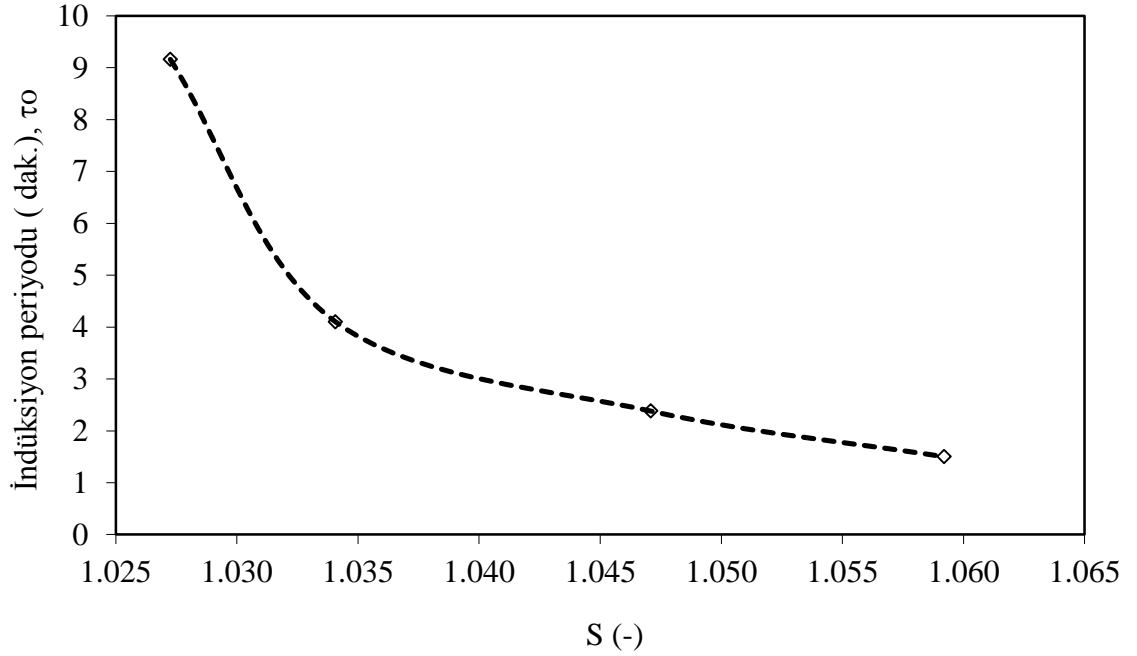
Çizelge 5.3. Sulu ortamdaki lityum metaborat dihidratın nükleasyon parametreleri ($T_{doymunluk}=46.3$ °C)

S(-)	ΔG_v (J/cm ³)	$\Delta G_v^*(J)10^{19}$	$r.(m).10^9$	$i^*.10^{-5}$
1.0197	-1.0875	9.0084	7.3420	4.1501
1.0252	-1.3850	5.5460	5.7601	2.0047
1.0354	-1.9380	2.8360	4.1190	0.7330
1.0445	-2.4290	1.8053	3.2860	0.3723

Nükleasyon termodinamiği ile ilgili şimdiye kadar yapılan yorumlar sadece 46,3 °C sıcaklık değerine ait sonuçlardır. Benzer şekilde 51.75 °C ve 62.35 °C'ler için elde edilen grafikler ise tez çalışmasının 5.2.2 ve 5.2.3 kısımlarında verilmiştir.

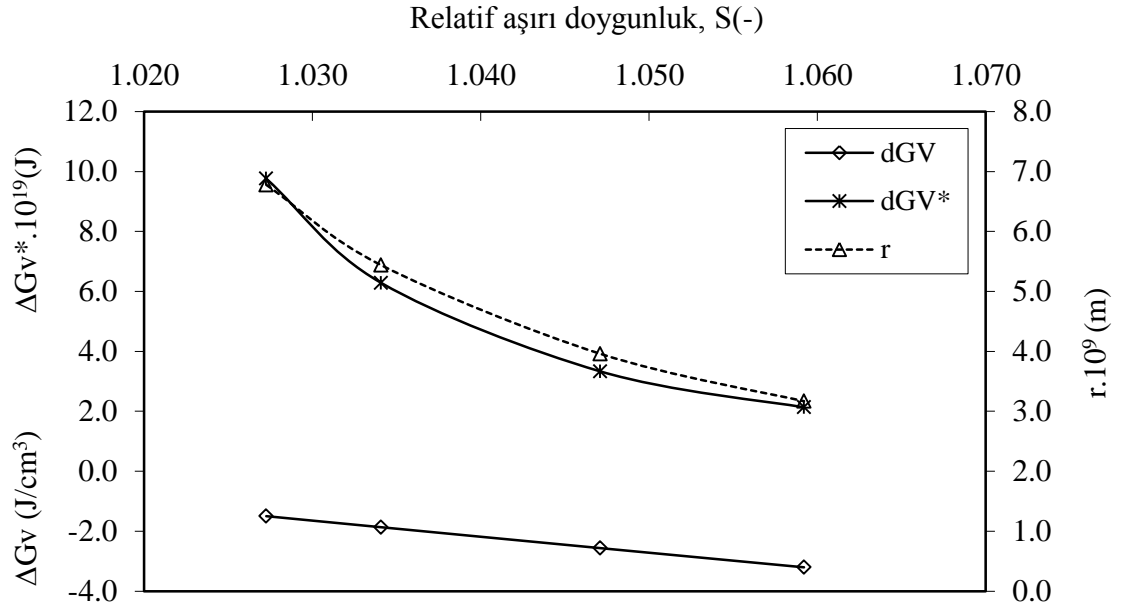
5.2.2. 51.75 °C'de Doygun Lityum Metaborat Dihidrat Çözeltisi İçin Alınan Sonuçlar

Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te nükleasyon oluşması için gerekli süre, sıcaklığın artmasıyla birlikte, düşük aşırı doyumluk oranlarından daha uzun olmaktadır. Örneğin 1,03 aşırı doyumluk oranında 51.75 °C'de 5.5 dakikada, 62,35 °C'de ise 8.5 dakikada meydana gelmektedir.



Şekil 5.13. İndüksiyon periyodunun aşırı doyumluk oranı ile değişimi ($T_{doygunluk}=51.75$ °C)

Şekil 5.14'ten görüldüğü gibi, $T_{doygunluk}=51.7$ °C koşulunda aşırı doyumluk oranı arttıkça nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişimi buna bağlı olarak azalmaktadır.



Şekil 5.14. Lityum metaborat dihidrat nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doygunluk oranına bağlılığı ($T_{doygunluk}=51.7$ °C)

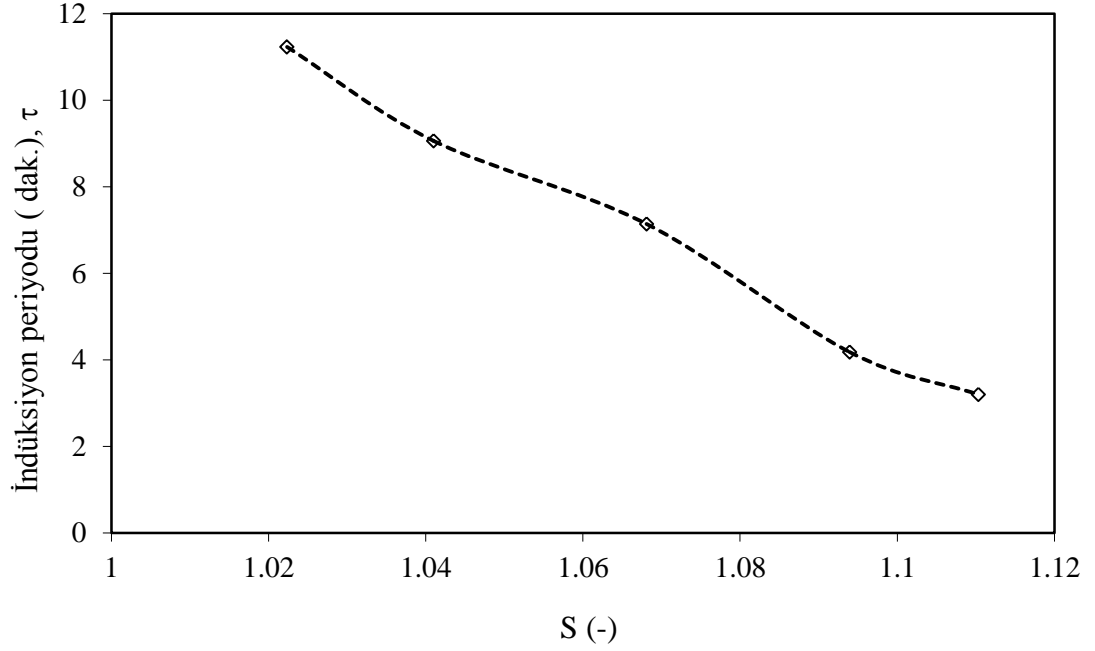
Sulu ortamdaki lityum metaborat dihidrat bileşiğinin nükleasyon parametreleri Çizelge 5.4’te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Sulu ortamdaki lityum metaborat dihidratın nükleasyon parametreleri ($T_{doygunluk}=51.7$ °C)

S	$dG_v \cdot J/cm^3$	$dG_v^* \cdot J \cdot 10^{19}$	$r \cdot (m) \cdot 10^9$	$i^* \cdot 10^{-5}$
1.0272	-1.4978	9.7623	6.7776	2.5680
1.0340	-1.8667	6.2853	5.4384	1.3301
1.0470	-2.5635	3.3327	3.9600	0.5122
1.0592	-3.2041	2.1334	3.1684	0.2623

5.2.3. 62.35 °C’de Yapılan Çalışmalar

$T_{doygunluk}=62.35$ °C koşulunda, indüksiyon periyodunun aşırı doygunluk oranı ile değişimini gösteren grafik Şekil 5.15.’te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi aşırı doygunluk oranı arttıkça, indüksiyon periyodu azalmaktadır.



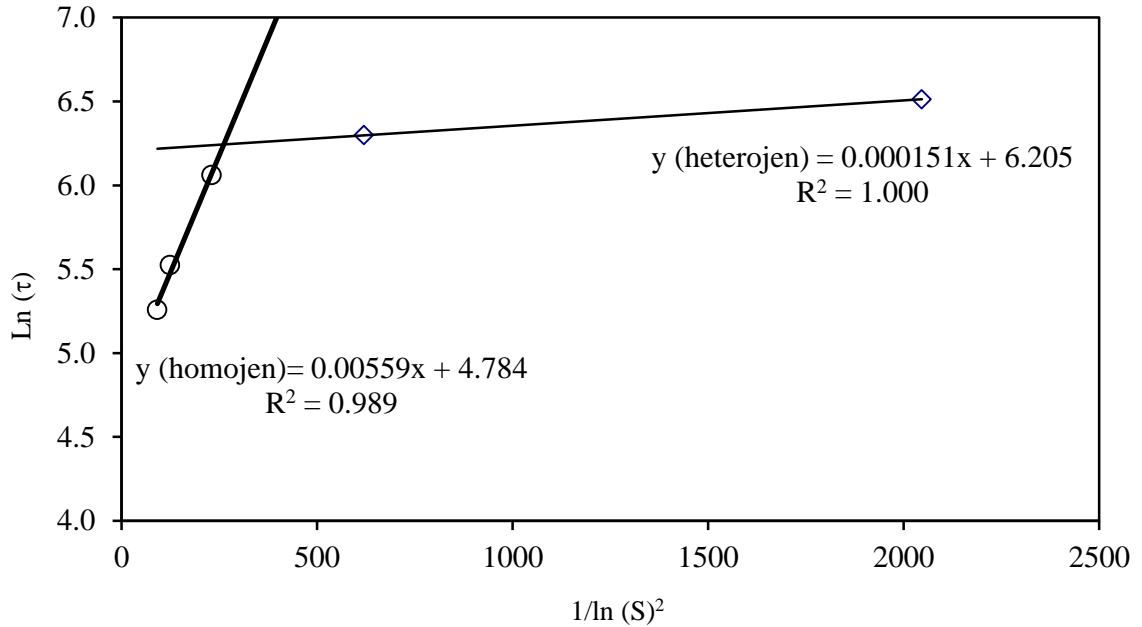
Şekil 5.15. İndüksiyon periyodunun aşırı doymuluk oranı ile değişimi ($T_{doymuluk}=62.35\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Nükleasyon ile ilgili yapılan deneysel çalışmaların farklı doymuluk sıcaklıklarına sahip çözeltilerinin indüksiyon periyodlarının sıcaklık ile değişimi Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı doymuluk sıcaklıklarına sahip çözeltilerinin indüksiyon periyodlarının sıcaklık ile değişimi

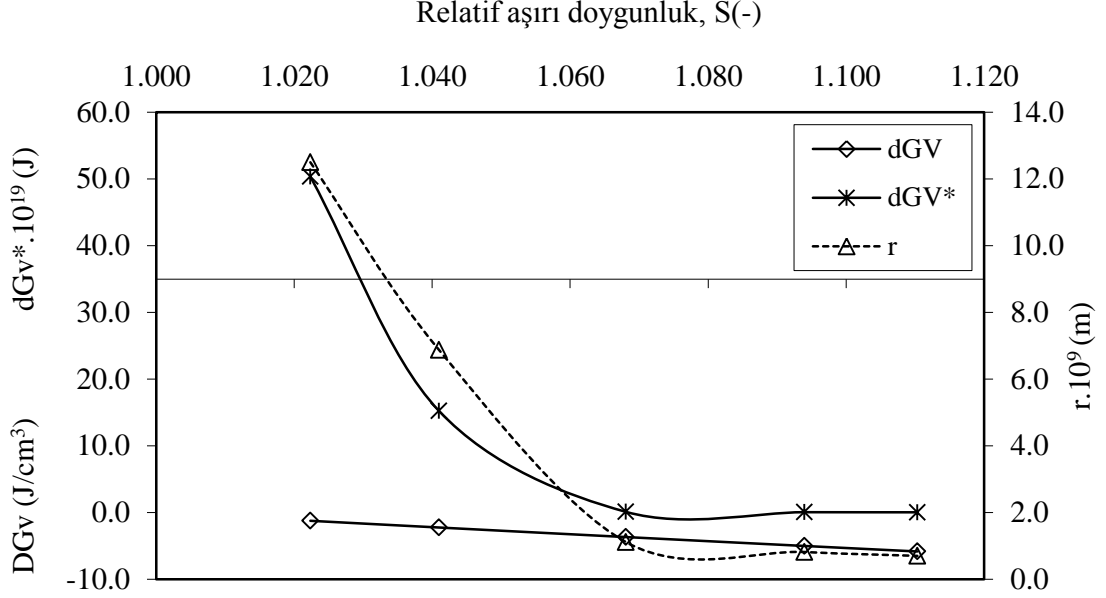
<i>Doymuluk Sıcaklığı, C</i>	<i>Aşırı doymuluk oranı, S</i>	<i>İndüksiyon periyodu, τ_o(dk)</i>
46.3	1,01971412	7,14
	1,02519308	3,43
	1,03540719	2,05
	1,04457476	1,29
51.7	1,02725373	9,16
	1,03407861	4,10
	1,04709597	2,38
	1,05920586	1,50
62.35	1,02235188	11,23
	1,04098952	9,06
	1,06809814	7,14
	1,09393899	4,18
	1,11031871	3,20

Şekil 5.15.'te verilen datalar Denklem 4.17'ye göre değerlendirildiğinde yani $\ln(S)^{-2}$ 'ye karşın $\ln(\tau_{ind})$ grafiği çizildiğinde, elde edilen grafiğin iki farklı doğrudan oluştuğu Şekil 5.16'dan kolaylıkla görülebilir. Şekil 5.16'da eğer $\ln(S)^{-2}$ 'ye karşın $\ln(\tau_{ind})$ grafiği bir doğru denklemi olsaydı çözeltinin nükleasyonunda homojen nükleasyonun etkin olduğu sonucuna varılabilirdi fakat literatürde de elde edilen bilgiler ışığında [108-109] bu tip bir davranıştan ilk doğrunun yani yüksek aşırı doygunluklarda gerçekleşen nükleasyonun homojen; ikinci doğrunun ise yani düşük aşırı doygunluklarda gerçekleşen nükleasyonun ise heterojen nükleasyonu tarafından kontrol edildiği söylenebilir.



Şekil 5.16. Indüksiyon periyodu ile aşırı doygunluk oranı arasındaki bağıntı ($T_{doygunluk}=62.35$ °C)

Şekil 5.17'de $T_{doygunluk}=62.35$ °C koşulunda, lityum metaborat dihidrat bileşiği nükleilerinin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doygunluk oranına bağlılığını gösteren grafik verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi aşırı doygunluk oranı arttıkça nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişimi buna bağlı olarak hızla azalmaktadır.



Şekil 5.17. Lityum metaborat dihidrat nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doyumluk oranına bağlılığı ($T_{\text{doygunluk}}=62.35 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Sulu ortamdaki lityum metaborat dihidratın $T_{\text{doygunluk}}=62.35 \text{ } ^\circ\text{C}$ değeri için gerekli nükleasyon parametreleri ise Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Sulu ortamdaki lityum metaborat dihidratın nükleasyon parametreleri ($T_{\text{doygunluk}}=62.35 \text{ } ^\circ\text{C}$)

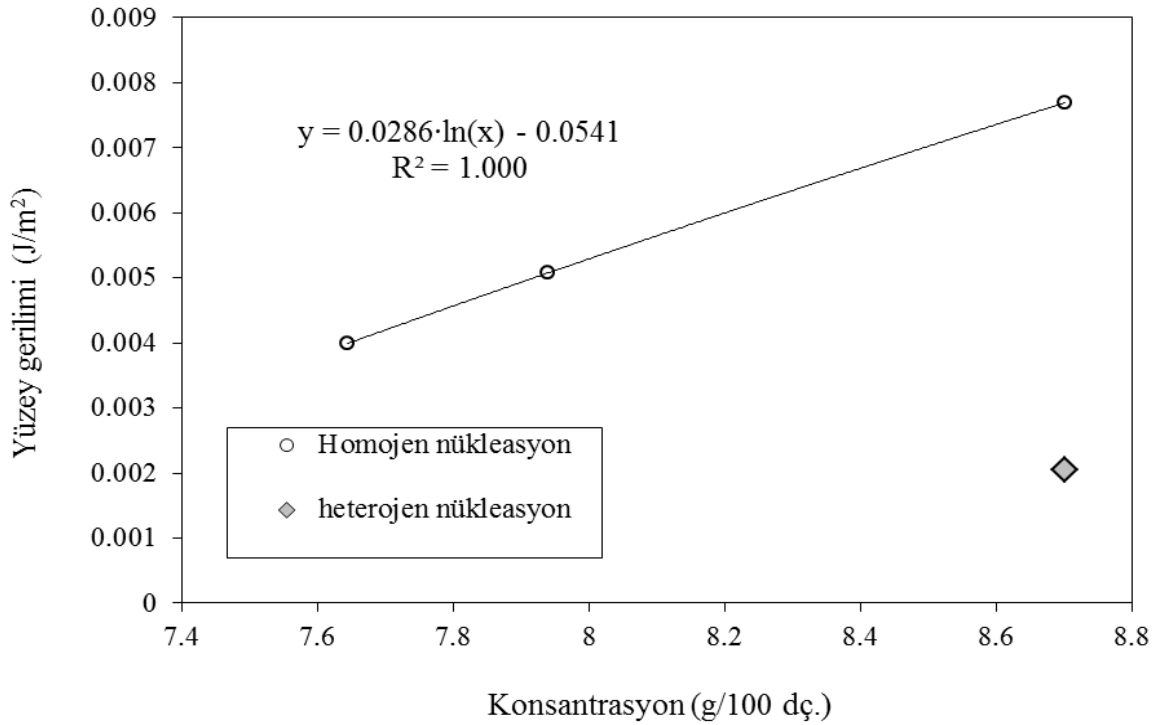
S	$\Delta G_v(\text{J}/\text{cm}^3)$	$\Delta G_v^*(\text{J}) \cdot 10^{19}$	$r(\text{m}) \cdot 10^9$	$i^* \cdot 10^{-5}$
1.0223	-1.2314	50.3411	12.4995	14.1948
1.0402	-2.2377	15.2437	6.8783	2.3653
1.0683	-3.6698	0.1065	1.1150	0.0101
1.0939	-5.0014	0.0573	0.8182	0.0040
1.1103	-5.8293	0.0422	0.7020	0.0025

5.2.4. Yüzey Geriliminin Sıcaklıkla Değişimi

Bilindiği gibi Nilsen ve Söhnell (1971) aşırı doyumluk ile yüzey geriliminin değişimini aşağıdaki gibi bir eşitlikle vermişlerdir.

$$\gamma = 0.414kT \left[\frac{\rho_c N}{M} \right]^{2/3} \ln \left[\frac{c_S}{c_L} \right] \quad (5.1)$$

Denklem 5.1'e göre yüzey geriliminin konsantrasyonla değişimi bir doğal logaritmik eşitlikle en iyi şekilde ifade edilebilir. Bu çalışma için, farklı sıcaklıklarda doymuş çözeltilerin yüzey gerilim değerlerinin konsantrasyona bağlı değişimi Şekil 5.18'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi lityum metaborat için yüzey gerilim değerleri ile çözelti konsantrasyonu (g tuz/100 g dç.) arasında, $\gamma = 0.02857 \ln(C_s) - 0.05412$ (J/m^2) bağıntısının olduğu $R^2=1.000$ regresyona sahip bir eşitlikle bulunmuştur. Ayrıca 62.35 °C'de heterojen nükleasyonun olduğu yüzey gerilim değeri de grafikte farklı bir sembol ile verilmiştir. Yüzey gerilim değerlerinin sıcaklıkla değişim değerleri ise Çizelge 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.18. Lityum metaborat dihidratın yüzey geriliminin konsantrasyon ile değişimi

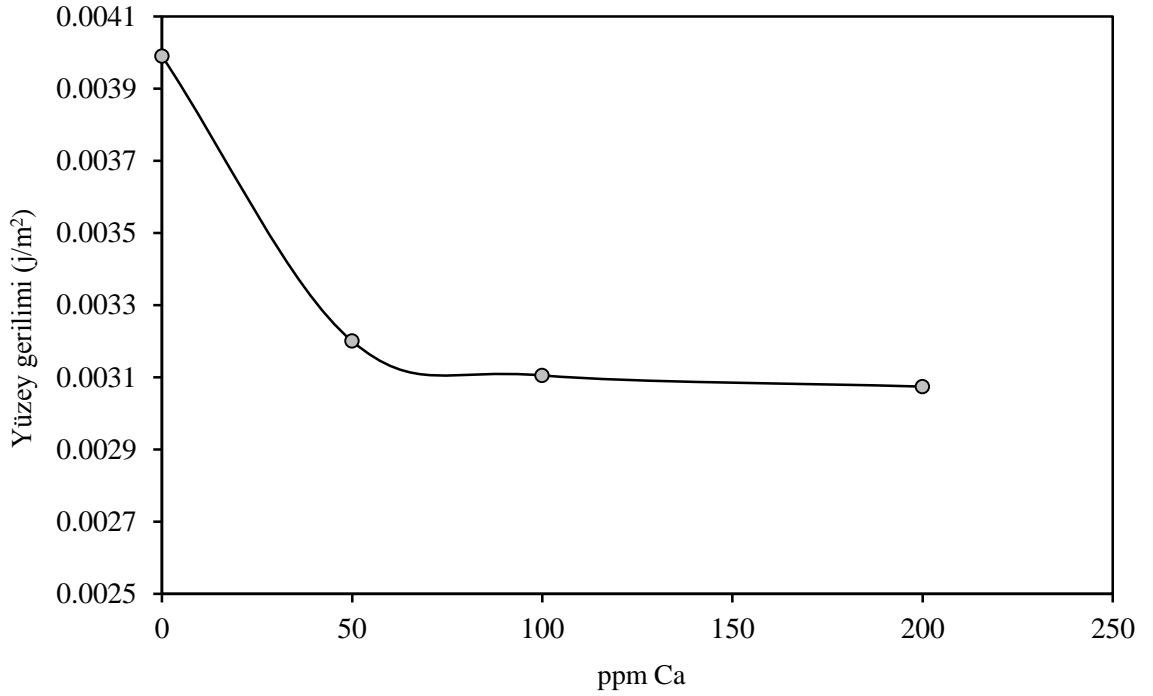
Çizelge 5.7. Yüzey gerilim değerlerinin sıcaklıkla değişim değerleri

Davranış	T (°C)	Yüzey gerilim(J/m ²)
homojen	46.3	0.00399
homojen	51.75	0.00508
homojen	62.35	0.00770
heterojen	62.35	0.00205

5.3. Çeşitli Safsızlıklar Varlığında Yapılan Deneyler

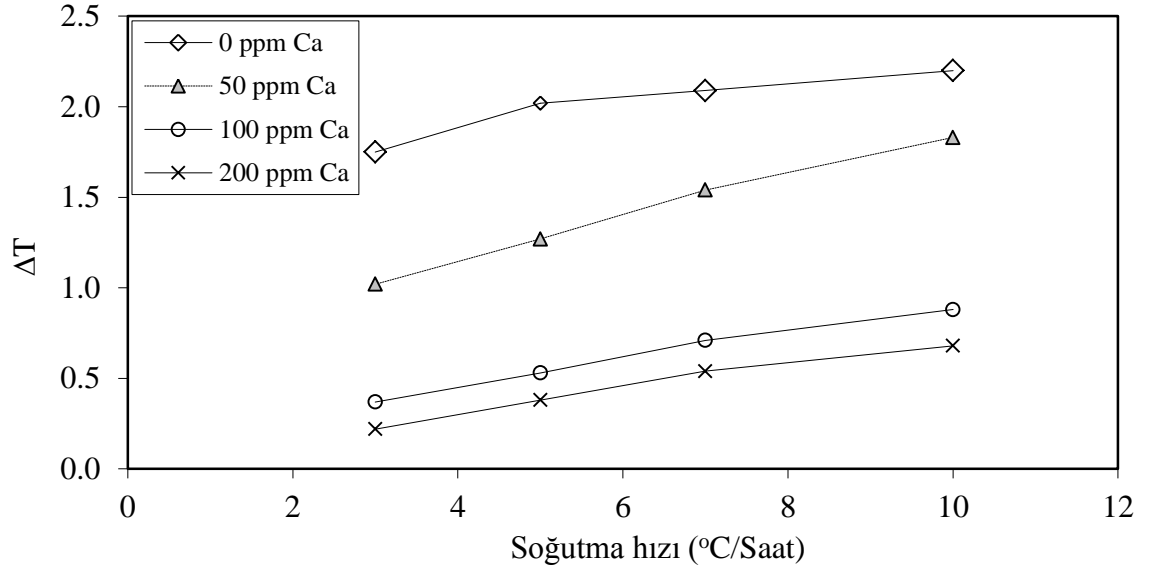
5.3.1. Kalsiyum Safsızlığı

Şekil 5.19’da farklı Ca(II) safsızlıkları varlığında çözelti ortamının yüzey gerilim değerlerinin değişimi verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi çözelti ortamında 50 ppm kadar Ca(II) safsızlığının bulunması yüzey gerilim değerlerini düşürürken daha yüksek konsantrasyonlardaki Ca(II) safsızlıkları varlığında ise yüzey gerilim değerleri hemen hemen sabit kalmaktadır.



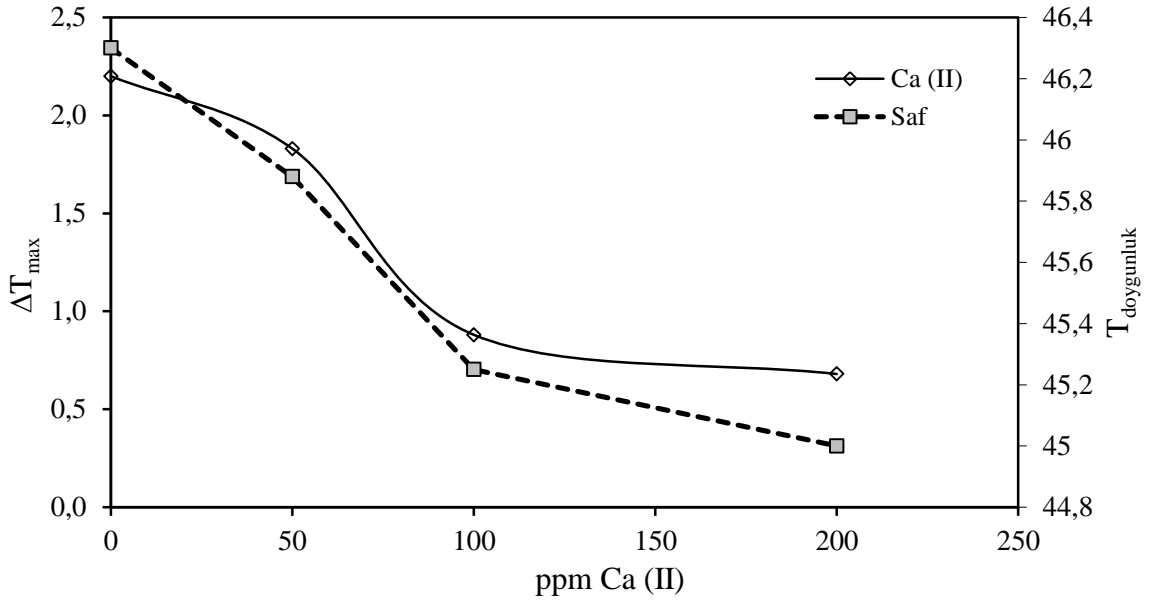
Şekil 5.19. Lityum metaborat dihidratın yüzey gerilim değerlerinin Ca (II) safsızlık konsantrasyonu ile değişimi ($T_{doygunluk} = 46.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tez çalışmasının bu kısmında Ca(II), 46,3 °C civarında doygun Lityum metaborat dihidratın çözeltilerinin metastabil bölge genişliğine ve doygunluk sıcaklığına olan etkileri incelenmiştir. Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de, Ca(II) safsızlığının Lityum metaborat dihidratın metastabil bölgesine etkisini göstermektedir.



Şekil 5.20. Lityum Metaborat dihidratın maksimum aşırı doyumluk değerlerinin farklı konsantrasyonlardaki Ca(II) varlığında soğutma hızları ile değişimi

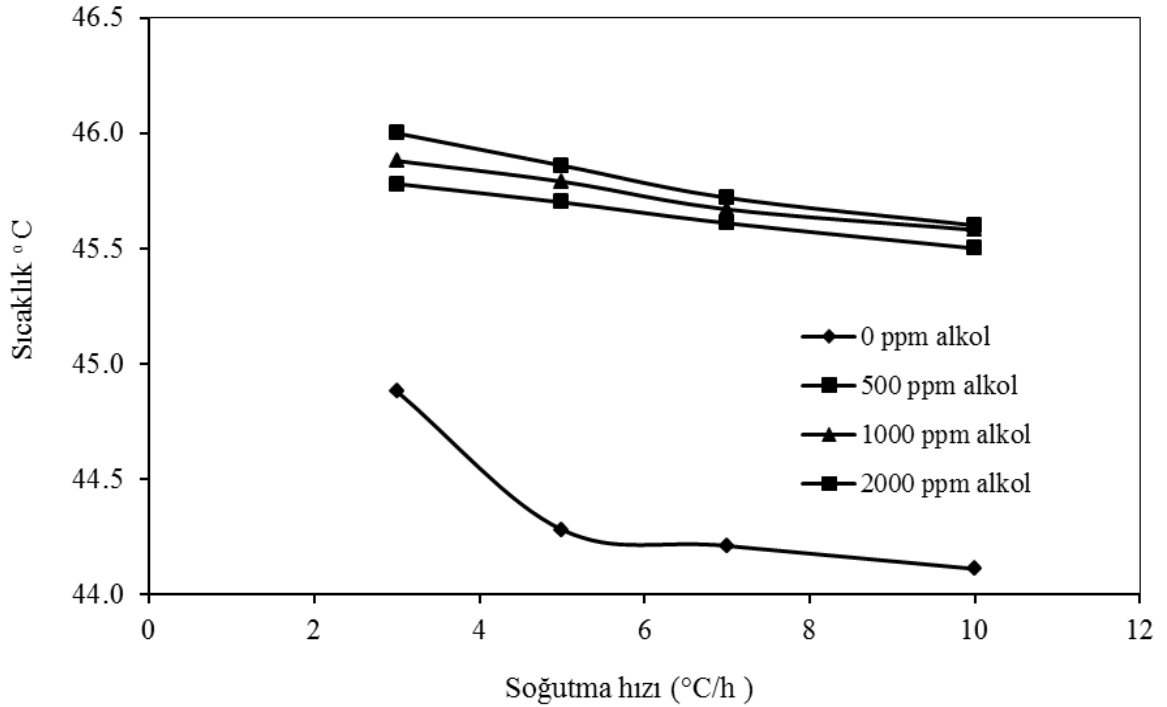
Şekil 5.21’den görüleceği gibi çözelti ortamında Ca(II) konsantrasyonunun artmasıyla birlikte aşırı doyumluk miktarı düşmektedir. Çözelti ortamında Ca(II) bulunması doyumluk sıcaklığını ortalama $1,3^{\circ}\text{C}$, aşırı doyumluk miktarını ise $1,5^{\circ}\text{C}$ düşürmektedir.



Şekil 5.21. Lityum Metaborat dihidratın maksimum aşırı doyumluk ve doyumluk sıcaklığına Ca(II) iyonlarının etkisi.

5.3.2. Alkol Safsızlığı

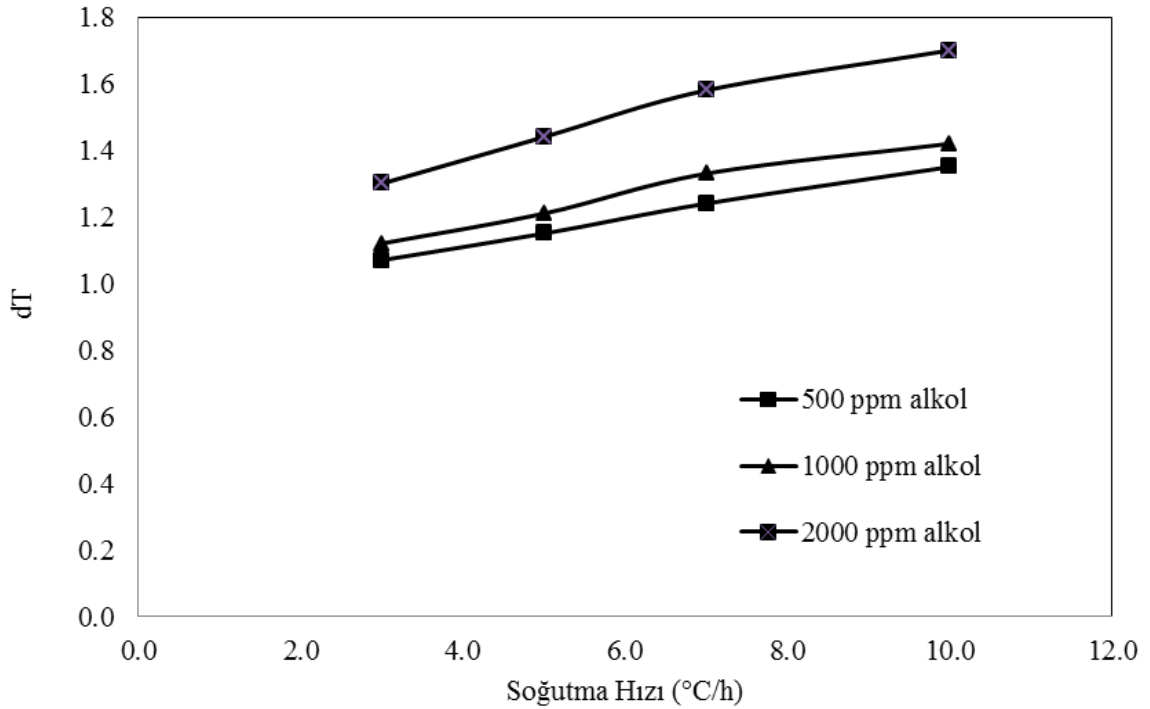
Saf ortamda 45.3 °C'de doymun olan lityum metaborat dihidrat çözeltisine farklı konsantrasyonlarda 500, 1000 ve 2000 ppm alkol ilave edildiğinde doymunluk sıcaklığı sırasıyla 46.85 °C, 47 °C, 47.3 °C'lere kadar yükselmektedir. Yani ortamda alkol safsızlığının veya ikinci bir çözücünün bulunması doymunluk sıcaklığını daha da yukarı sıcaklıklara çekmektedir. Şekil 5.22'de çözelti ortamında bulunan farklı konsantrasyonlardaki alkol varlığında, çözeltinin metastabil bölge genişliğini gösteren ilk nükleilerin görüldüğü sıcaklıkların çözeltiye verilen farklı soğutma hızları ile değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 5.22. Farklı Konsantrasyonlarda ortamda bulunan alkol safsızlığının soğutma hızı ile değişimi

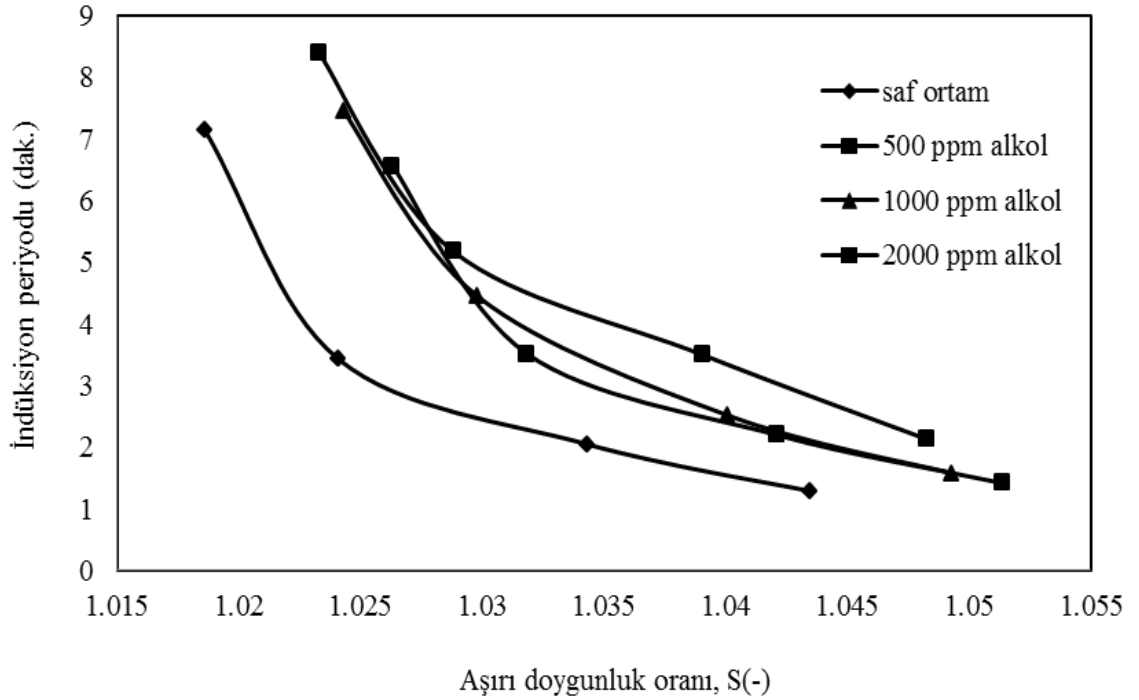
Şekil 5.22'den görüleceği gibi çözeltinin metastabil sınır sıcaklıkları alkol varlığında saf ortama göre daha üst sıcaklıklara taşınmakta ve soğutma hızının artması ile birlikte metastabil bölge genişliği daralmaktadır. Örneğin saf ortamda 45.3 °C doymunluk sıcaklığına sahip olan lityum metaborat dihidrat çözeltisi, 3 °C/h soğutma hızı ile soğutulduğu göz önüne alınacak olursa, saf ortamda 44,88 °C 500 ppm alkol varlığında

45.78 °C, 1000 ppm alkol varlığında 45.88 °C ve 2000 ppm alkol varlığında ise 46.0 °C metastabil sınır sıcaklıklarına sahip olmaktadır. Fakat alkol varlığında ilk nükleilerin görüldüğü sıcaklıkların soğutma hızı ile değişimi saf ortama nazaran doğrusal olarak değişmesi oldukça önem arz etmektedir. Zira daha önceden de hatırlanacağı gibi saf ortamda yüksek aşırı doymuluklarda hem heterojen ve hem de homojen nükleasyonun etkin olduğu belirlenmişti. Aynı şekilde her ne kadar alkol safsızlığı doymuluk sıcaklığını yukarı çekse de, metastabil bölge genişliğine etkisini belirlemek amacıyla maksimum aşırı doymuluk sıcaklığının farklı soğutma hızlarına bağlı olarak değişimi Şekil 5.23'te verilmiştir. Şekil 5.23'ten de görüleceği gibi çözelti ortamında alkol konsantrasyonu 500 ppm iken maksimum aşırı doymuluk yani metastabil bölge genişliği 5 °C/h için 1,1 °C, 1000 ppm alkol varlığında aşırı doymuluk 1,21 °C ve 1000 ppm alkol varlığında aynı soğutma hızında 1.44 °C değerlerini almaktadır fakat saf ortamda aynı soğutma hızında 2,02 °C değerini almaktadır. Bu nedenle çözelti ortamında alkol bulunması, metastabil bölge genişliğini saf ortama göre daha da daraltmaktadır.



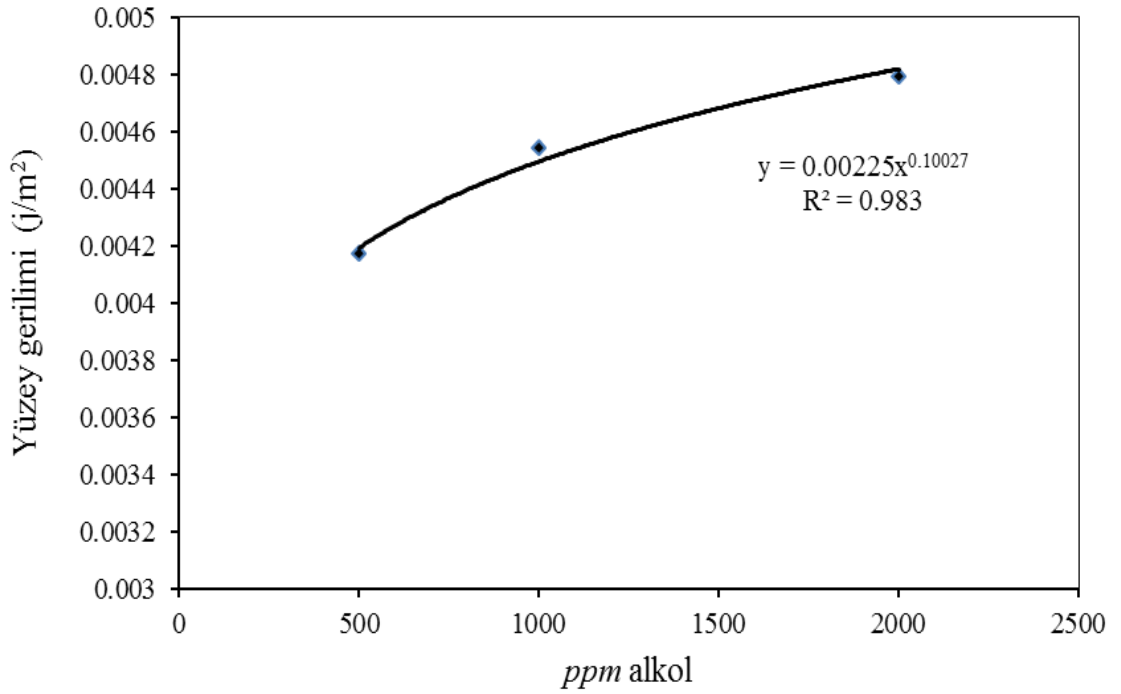
Şekil 5.23. Lityum Metaborat dihidratın maksimum aşırı doymuluk değerlerinin farklı konsantrasyonlardaki alkol varlığında soğutma hızları ile değişimi

Şekil 5.24'te ise 45.3 °C'de doymuş lityum metaborat çözeltisi farklı alkol safsızlığı varlığında ve belirli bir aşırı doymuşluk etkisi altında iken kristalizasyonun başlaması için gerekli olan zamanın yani indüksiyon periyodunun farklı alkol safsızlığı varlığında aşırı doymuşluk oranı ile değişimini vermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi aşırı doymuşluk oranı 1.025'in altındaki değerler için indüksiyon periyodu hızlı bir şekilde azalırken aşırı doymuşluğun 1.030<S<1.050 değerleri için ise doğrusal olarak azalmaktadır. Bunun muhtemel nedeni, yüksek aşırı doymuşluk oranlarında nükleasyonun oluşması için çözeltideki iyonların yüksek enerjiye sahip olması ve nükleasyonun daha kısa süre zarfında gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Aynı şekil üzerinde saf ortamda indüksiyon periyodunun aşırı doymuşluk oranı ile değişimi de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi alkol varlığı, indüksiyon periyodunu saf ortama göre belirli bir miktar yukarı çekmekte ve bu davranış saf ortama paralellik arz etmektedir.



Şekil 5.24. Farklı alkol safsızlığı varlığında lityum metaborat dihidratın indüksiyon periyodunun aşırı doymuşluk oranı ile değişimi

İndüksiyon periyodu değerlerinden yararlanarak yüzey gerilimi bulmak için Denklem 4.17'den yararlanılabilir. Denklem 4.17'ye göre $1/(\ln(S))^2$ değerlerine karşın $\ln(\tau)$ grafiği çizilirse, Şekil 5.25'te verildiği gibi, A ve γ değerleri elde edilen doğrunun eğiminden ve kayımından bulunur. Lityum metaborat dihidrat çözeltisinin içerisinde bulunan farklı konsantrasyonlarda alkol çözücüsü veya safsızlığının bulunması yüzey gerilimini artırmakta ve yüzey geriliminin alkol konsantrasyonu ile değişimi en iyi bir üstel eşitlikle ifade edilmiştir.



Şekil 5.25. Lityum metaborat dihidratın yüzey gerilim değerlerinin alkol safsızlık konsantrasyonu ile değişimi ($T_{doygunluk} = 45.3$ °C)

Şekil 5.25'te yüzey geriliminin doğrusal bir denklemle ifade edilmesi durumunda regresyon katsayısı 0.911 değerini almakta olup; üstel bir ilişki kurulduğunda bu değer 0.983 gibi bir regresyon katsayısına sahip olmaktadır. Bu nedenle üstel denklem tercih edilmiştir. Şekil 5.25'in daha önceki şekilden farkı, önceki şekilde x ekseninde lityum metaborat dihidratın konsantrasyonu yer alırken, bu şekilde ise 2. Çözücü diyebileceğimiz alkol konsantrasyonu (ppm seviyesinde) yer almaktadır.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Lityum metaborat dihidratın endüstriyel üretim koşullarının belirlenmesinin önemli bir gereklilik haline geldiği gerçeği göz önünde bulundurularak yapılan bu tez çalışmasının temelinde diyafram hücre yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin esas temelini oluşturan kristalizasyon işlemine geçmeden önce lityum metaborat dihidrat çözeltisinin 45 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarındaki kristal büyümesini etkileyen difüzyon adımı ve difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca bu çözeltilere ait metastabil bölge genişliği konusu incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde alınan tüm veriler doğrultusunda elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Lityum Metaborat Dihidrat'ın kristalizasyonunda difüzyon katsayısını belirlemek için diyafram-hücre metodu kullanılmıştır. 45 °C, 50 °C ve 60 °C üç farklı sıcaklık değeri için aynı konsantrasyon aralığında çeşitli değerler alınarak başlanılmış ve her deneyde üst hücrenin iletkenliği belirli aralıklarla 4 saat boyunca ölçülmüş ve daha sonra elde edilen iletkenlik değerleri konsantrasyona dönüştürülmüştür. Elde edilen sonuçlar kullanılarak diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısı Denklem 4.1 kullanılarak bulunmuştur. Her bir sıcaklıktaki diferansiyel difüzyon katsayılarının farklı başlangıç konsantrasyonları ile değişimi Şekil 5.3'te verilmiştir. Şeklin davranışı yani sıcaklıkla değişimi tıpkı integral difüzyon katsayısında olduğu gibi 45 °C hariç, diğer sıcaklıklarda 50 °C ve 60 °C'lerde difüzyon katsayısı sıcaklıkla artmaktadır. Fakat en yüksek difüzyon değerleri 45 °C'de elde edilmiştir. Dolayısıyla 45 °C'deki bu davranışı aydınlatmak için farklı doygunluk sıcaklıklarındaki vizkozite değerleri ölçülerek difüzyon katsayıları bu eşitliği göre hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

2. Lityum Metaborat Dihidrat'ın üretiminde etkin olan en temel faktörlerden bir tanesi de kristalizasyonun gerçekleştirileceği çözeltinin metastabil bölge genişliğidir. Bir çözeltinin metastabil bölge genişliği fazla olduğunda çözeltinin stabilitesi artacağından dolayı kristalizasyonu zorlaştıracak, fakat metastabil bölge çok dar olduğunda ise ani nükleasyonlar kaçınılmaz olduğundan, üretim sırasında besleme ve boşaltma sistemlerinde tıkanmalara ve çok küçük partiküllerin üretimine sebep olur. Daha önce de ifade edildiği

gibi literatürde yapılan metastabil bölge çalışmalarının hemen hemen hepsinde sıcaklığın artmasıyla metastabil bölge genişliği daralırken; lityum metaborat dihidratı ise bu durum tam tersine bir davranış göstermektedir. Yani sıcaklığın artması ile nükleasyon hız sabitlerinin değeri azalmaktadır. Daha öncede ifade edildiği gibi lityum metaboratın bu davranışı bariyersiz (engelsiz) bir reaksiyon gibi davrandığını söyleyebiliriz. Bu durumda, çözelti ortamında lokal bölgelerde potasyel enerjisi yüksek olan potasyel enerji kuyuları oluşmakta bu bölgelerdeki potasyel enerji kuyuları başka bir enerji çeşidine dönüşmemekte ve sıcaklığın artması ile nükleilerin oluşumunu azalttığı saptanmıştır.

3. Politermal yöntem kullanılarak 46.3 °C, 51.75 °C, ve 62.35 °C’de doymuş çözeltilere 3 °C, 5 °C, 7 °C, 10 °C/saat soğutma hızı verildiğinde, lityum metaborat dihidrat çözeltilerinin metastabil bölge genişliği bulunmuş ve bu metastabil bölge genişliğinden yararlanılarak nükleasyon hız mertebesi nükleasyon hız derecesi farklı sıcaklıklar için bulunmuştur. Bulunan bu nükleasyon hız sabitleri Arrhenius eşitliğine göre değerlendirildiğinde nükleasyon için gerekli olan aktivasyon enerjisinin -214,49 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

4. Nükleasyonla ilgili çalışmanın bir sonraki aşamasında ise aşırı doymuş çözelti ortamında oluşan nükleiler ile çözelti arasındaki yüzey geriliminin değerini belirlemek üzere indüksiyon periyodu yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kullanılarak nükleasyonun homojen mi veya Homojen+Heterojen şeklinde mi geliştiği belirlenmiştir. Buna göre indüksiyon periyodu metoduyla lityum metaborat dihidratın nükleasyonunun 62.35 °C’de hem homojen hem de heterojen nükleasyon tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Homojen nükleasyon için yüzey gerilim değerinin 0.00770 mJ/m², heterojen nükleasyon için yüzey gerilim değerinin 0.00205 mJ/m² olarak bulunmuştur. Elde edilen bu yüzey gerilim değeri kullanılarak, farklı aşırı doymuluk oranları için kritik nükle çapı r , kritik nükleilerin oluşması için gerekli serbest enerji ΔG^* , kritik nükleilerin molekül sayısı i^* ve oluşum serbest enerjisi ΔG değerleri bulunmuştur. 46.3 °C ve 51.75 °C sıcaklıklarında çözeltinin homojen nükleasyon tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir.

5. Metastabil bölgeyle ilgili yapılan çalışmanın devamında ise farklı konsantrasyonlarda Ca(II), ve Alkol gibi safsızlıkların metastabil bölge genişliği ve çözeltinin doymunluk sıcaklıkları üzerinde etkinlikleri ayrı ayrı incelenmiştir. Lityum metaborat dihidratın doymun çözeltisinde farklı konsantrasyonlar varlığında Ca(II) olması durumunda doymunluk sıcaklığı 1,3 °C civarında değişirken aşırı doymunluk miktarı ise 1,5 °C civarına düşmektedir. Çözelti ortamında alkol konsantrasyonu 500 ppm iken maksimum aşırı doymunluk yani metastabil bölge genişliği 5 C/h için 1,1 °C, 1000 ppm alkol varlığında aşırı doymunluk 1,21 °C ve 1000 ppm alkol varlığında aynı soğutma hızında 1.44 °C değerlerini almaktadır fakat saf ortamda aynı soğutma hızında ise 2,02 °C değerinde olduğu saptanmıştır. Bu nedenle çözelti ortamında alkol bulunması metastabil bölge genişliğini saf ortama göre daraltmaktadır. Bütün bu sonuçlara göre Lityum Metaborat Dihidrat'ın çözeltisinin nükleasyonuna etki eden doymunluk sıcaklığı ve metastabil bölge genişliğine çok düşük miktarlarda (ppm) seviyesinde bulunabilecek Ca(II) ve Alkol gibi safsızlıkların oldukça etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

7. KAYNAKLAR

- [1] Qing Xu, B. S. *Solvent Reclaiming by Crystallization of Potassium Sulfate*. Master of Science Thesis. The University of Texas at Austin, December 2008.
- [2] Kemp, H. P. *The Chemistry of Borates: Part I*. Borax Consolidated Ltd., London 1956.
- [3] Kistler, R.B. and Helvacı, C. *Boron and Borates. in: Industrial Minerals and Rocks (Donald D. Carr editor) 6th Edition. Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 1994. 171-186.*
- [4] Kıpçak, A. S. “Çeşitli magnezyum ve bor kaynaklarından farklı yöntemler ile yapay magnezyum borat üretimi ve üretim parametrelerinin incelenmesi” Doktora tezi, 2013.
- [5] Demiröz Şenol, S. *Synthesis and structural characterization of various inorganic phosphates, borates and borophosphates*. PhD Thesis, 2010.
- [6] Kantürk Figen, A. *Farklı kompozisyonlardaki borat bileşiklerinden, hidrojen depolama ortamı olarak metal borhidrür üretimi ve üretim mekanizmasının incelenmesi*. Doktora tezi, 2011.
- [7] Yıldırım, M. *Sodyum boratlardan magnezyum borat üretiminin araştırılması ve üretim parametrelerini etkileyen faktörlerin belirlenmesi*. Yüksek lisans tezi, 2013.
- [8] Şenberber, F. T. *Magnezyum oksit ve borik asit kaynaklarından magnezyum boratların üretimi, karakterizasyonu ve üretimi etkileyen faktörlerin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, 2012.
- [9] Marcelyn, C. and Julius, S. *Lithium borate decomposition of rocks, minerals, and ores*. Mineralogical Notes. American Mineralogist, Volume 61, pages 318-321, 1976.
- [10] Ingamells, C.O. *Lithium metaborate flux in silicate analysis*. Analytica Chimica Acta. Volume 52, Issue 2, November 1970, Pages 323–334.
- [11] Donald J. Broton. *Lithium based Borate Fusion of Gypsum/High Sulfate Samples: A New Approach*. JCPDS-International Centre for Diffraction Data 1999.

- [12] Zachariassen, W. H. *The Crystal Structure of Lithium Metaborate*. Acta Cryst. (1964). 17, 749.
- [13] Nobuyoshi, K. and Takahide, U. *Thermal dehydration of lithium metaborate dihydrate and phase transitions of anhydrous product*. Thermochemica Acta 443 (2006) 197-205.
- [14] Block, S. and Perloff, A. *Acta Crystallography* (Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology). 16, 1223. (1963).
- [15] Sohnel, O., Mullin, J.W., *J. Crystal Growth* 44, 377, (1978).
- [16] Walton, A.G. *The Formation and Properties of Preprecipitates*, Interscience, New York, (1967).
- [17] GREENWOOD, N.N. and EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, UK, 16p. 1984.
- [18] Randolph, A.D. and Puri, A.D., *AIChE J.* 27, 92, (1981).113
- [19] Furukawa, G.T. Reilly, M.L. and Piccirelli, J. H. J. Res. Nat. Bur. Stand. 68A, 381, (1964).
- [20] Merlino, S. and SARTORI, F., *Acta Crystallogr.* B28, 3559. (1972).
- [21] Lyday, .P. A., *The Interior of Boron in Bureau*, Department of Mines, U.S. Washington D.C., 8p. (1991).
- [22] Williams, S., *Chem. Mark. Rep.* 235(5): 22. (1989).
- [23] Haladjian, J., and Carpeni, G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1629. (1960).
- [24] Marezio, M., Plettinger, H.A., and Zachariassen, W.H., *The crystal structure of potassium tetraborate tetrahydrate*, Acta Crystallogr. Vol 16-975, (1963).
- [25] Kazuhiro, Y., Jinichi, I., and Takeo, K., *Lubricating Oil Composition For Internal Combustion Engine*. Patent no: EP1439217, (2004).
- [26] Toyoyuki , T., Hisashi, O., Hiroaki, K., Jun, H., Kazuhiro, D., and Hiroaki, Y., *Glass Article, Method For Handling Glass Article And Handling Tool For Glass Article*. European Patent, Patent No: US6503630, (2003).
- [27] Zhenze, H., and Joseph C, S., *Antimicrobial compositions containing ethanolamine buffer and biguanide disinfectant*. Patent no: US2004185028, (2004).

- [28] Xia, E., Simpson, L.C., and Denick, J.JR., *Treatment Of Contact Lenses With Aqueous Solution Comprising An Alkali Carbonate*. Patent no: WO9943363, (1999).
- [29] Dchris, D.B., Richard, C.F., Anthony J, D., and Joseph, V., *Contact Lens And Ophthalmic Solutions*. Patent No: US6162393, (2000).
- [30] Andrea, M., and Guy, B., *Automatic Dishwashing Detergent*. Patent no: WO9404655, (1994).
- [31] Heller. G., and Boschke, F.L., *Topics in Current Chemistry*, Vol. 131, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 39p, (1986).
- [32] Ashmore, J.P., and Petch, H.G., *Can. J. Phys.* Vol. 48, p.1091. (1970).
- [33] Kagishita Kazuhiro, Konishi Shouzaborou, US. Patent No: 20060172900 “*Lubricating oil additive and lubricating oil composition*”, Aug (2006).
- [34] Yagishita Kazuhiro, Igarashi Jinichi, Korzumi Takeo, US patent No: 20040242434, *Lubricating oil composition for internal combustion engine*”, Dec (2004).
- [35] Yagishita Kazuhiro, Matsuyama Yoho, Kurosama Osamu, “*Lubricating oil composition*”, European patent Application, pat no: Ep995789 Apr (2000).
- [36] Sano Takashi, Komatsubara Hitashi, Wade Hisayuki, Kurosama Osamu, Itou Masaaki, matsui Shigeki, Takhashi Masato, Konishi shozaburo, “*Lubricant base oil, lubricant composition for internal combustion engine and lubricant composition for driving force transmitting device*” European patent Application, EP1845151, Oct (2007).
- [37] Komatsubara Hitashi, “*Boron containing lubricant oil composition* “United Kingdom Patent Application GB2362389, Nov (2001).
- [38] Toyosumi Masahiko, Ninomiya Kenji, “*Resin composition and layered product*”, EP1152031, Nov (2001).
- [39] Aston Mark, “*method of stabilizing clay or Shok*”; WO03052023, June (2003).
- [40] Christiansen Walter, H. Corley larry S., US PatentOffice, , US 200401477111, Jul (2004).
- [41] Chatterji J., Heatman James F., Gray Dennis W. Waugh Bryan K. “*Set retarder composition, cement composition and associated method*” USA patent, , US 0060081155, Apr (2006).

- [42] Smith Norman R. “*Liquid detergent composition*, USA patent Office, jun 1965, US3192166.
- [43] Wolk Jonathan J. Wolak Walter A. USA Patent Office, US20070218692. Sep (2007).
- [44] Alton Robert H., USA Patent Office, US2336227, Dec (1943).
- [45] Galleguillar Ramiro, PANitch maximo M., jadan Anjana K., European Patent Application, EP676196 “*Antispirant deodorant compositions*” Oct (1995).
- [46] Janda, R., Heller, G., and Pickardt, J., Z. Kristallogr. Vol. 154, 1p, (1981).
- [47] Strange, H., and Clark, S.L., U.S. Pat. 2,867,502 (*to Olin Mathieson Chemical*), (1959).
- [48] Solans, X., and Workers, C., J. Appl. Crystallogr. Vol. 16, 637p, (1983).
- [49] Nakamura, S., and Hayashi, H., J. Ceram. Soc. Japan, Yagyo Kyo Kaishi Vol. 83, 38p. (1975).
- [50] Bouaziz, R., Bull. Soc. Chim. Fr., 1451. (1962).
- [51] Nabuyoshi koga, Takahide utsuoka, “*Thermal dehydration of lithium metaborate dihydrate and phase transitions of anhydrous produced*” *Thermochimica Acta*, volume 443, issue 2 p.197-205, 2006.
- [52] R. Bouaziz, Bull. Soc. Chim. Fr., 1451 (1962)
- [53] Zhang, Meijie (E-One Moli Energy (Canada) Limited), “*Use of lithium borate on non-aqueous rechargeable lithium batteries*” EUROPEAN PATENT, Sep 2002, Pat No. EP1237212.
- [54] Azeez, Fadhel A Kh A, “*lithium bis (Oxalato) Borate-Based Electrolyte for Lithium-Ion Cells*, Oct 2009.
- [55] Appleby, G.A. / Vontobel, P., “*Optimisation of lithium borate- barium chloride glass- ceramic thermal neutron imaging plates*” *Nuclear Instruments and Methods in physics research Section A; accelerators Spectrometers, detectors and Associated Equipment*, 594 (2), p. 253 , Sep 2008)
- [56] Ingamells, C.O., “*Lithium metaborate flux in silicate analysis*” *Analytica Chimica Acta*, 52(2), p, 323, Nov 1970.

- [57] Levasseur, Alain/ Pecquenard, Brigitte “*Method for the manufacturing of sputtering targets using an inorganic polymer*” (Centre National de la Recherche Scientifique), European Patent Application, Dec 2009.
- [58] Gurevich, V.M., and Sokolov, V.A., *Geokhimiya* Vol. 3, 455p, (1976).
- [59] Cipriani, C., *Atti. Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa Mem. P.V. Ser. A* 65, 284, (1958).
- [60] Williams, S., *Chem. Mark. Rep.* 235(5): 22 (1989).
- [61] Ghose, S., Wan, C., and Clark, J.R., *Am. Mineral.* Vol. 63, 160p, (1978).
- [62] Palache, C., Berman, H., and Frondell, C., *Dana's System of Mineralogy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 347p, (1957).
- [63] Kravehenko, N.B., *Zh. Strukt. Khim.* Vol. 6, 724p, (1965).
- [64] Kutschabsky, L., *Acta Crystallogr.* B25, 1181, (1969).
- [65] Vimba, S., Ievins, A., and Ozols, J., *Zh. Neorg. Khim.* Vol. 2, 2423p, (1957).
- [66] Vimba, S., Ievins, A., and Ozols, J., *Zh. Neorg. Khim.* Vol. 3, 325p, (1958).
- [67] Colton, E., and Brooker, R.E., *J. Phys. Chem.* Vol. 62, 1595p, (1958).
- [68] Will, R., Sakuma, Y., and Willhalm, R., "*Boron Minerals and Chemicals Report*" in *Chemical Economics Handbook*, SRI International, Menlo Park, Calif., 1000A, 717p, (1990).
- [69] Woods, W.G., and Bower, J.G., *Mod. Plast.* Vol. 47, 140p, (1970).
- [70] Woods, W.G., and Bhatnager, V.M., *Advances in Fire Retardants, Part 2*, Technomic, Pa., pp. 120-153, (1975).
- [71] J. P. Neumeyer, P. A. Koenig, and N. B. Knoepfler, *U.S. Agric. Res. Serv., South Reg., ARS-S-64*, 70, (1973).
- [72] Sprague, R.W., and Shen, K.K., *J. Therm. Insul.* Vol. 2, 161p, (1979).
- [73] Shen, K.K., *J. Therm. Insul.* Vol. 3, 190p, (1980).
- [74] Ozols, J., Tetere, I., and Ievins, A., *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser. (1)*, 3, (1973).
- [75] Nies, N.P., and Hulbert, R.W., *U.S. Pat. 3,649,172* (to United States Borax & Chemical Corp.), (1972).
- [76] Woods, W.G., Whiten, J.C., and Nies, N.P., *U.S. Pat. 3,718,615* (to U.S. Borax & Chemical Corp.), (1973).

- [77] Nyvlt J., Kinetics of Crystallization in Solution, *Journal of Crystal Growth*, $\frac{3}{4}$, 377, (1968).
- [78] Roskill, 1999, The Economics of Boron, Roskill Information Services Ltd, London England.
- [79] Smith, R., and McBroom R., 1992, *Boron Compounds*.
- [80] Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley, Canada.
- [81] Lyday, P., A., 1996, Boron, US Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington.
- [82] Bolger, R., 1996, Specialty Glass Minerals, Industrial Minerals, June, London, England.
- [83] Rhodes, D., 1958, Clay and Glazes for the Potter, Greenberg, Newyork.
- [84] Ulrich B., 1985, *Boron and Boron Alloys*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A4, Germany.
- [85] Acarkan, N., 2002, Bor Ürün çeşitleri ve kullanım alanları, I. Uluslararası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim, Kütahya.
- [86] Bayça, S., U., 2001, Seramik ve Üretim Teknolojisi, ders notu, CBÜ, Manisa.
- [87] Kartal, A. ve Gürtekin, H., 2002, Çeşitli bor hammaddelerinin sırn erime davranışlarına etkileri, I. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim, Kütahya.
- [88] Bourbigot, S., Bras, M.,L, Leewendal, R., Shen, K., K, and Schubert, D., 1999, *Recent advances in the use zinc borates in flame retardancy of EVA*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol: 64, January, Elsevier.
- [89] Stefanov, S., Batschwarow, S., 1988, Ceramic glazes, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin.
- [90] Özpeker, I., 2002, Borat yataklarının değerlendirilmesi, I. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim, Kütahya.
- [91] Erarslan, K. Ve Karakoç, F., 2002, Borlu Yakıt Sistemleri, I. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim, Kütahya.
- [92] Millenium Cell, 2002, Hyrogen on Demand™, <http://www.milleniumcell.com>
- [93] Cowan, G, 2001, Boron: *A beter energy carrier than hydrogen*.
- [94] www.aegle.ca/~gcowan/boron_blast.html

- [95] Dış ticaret müstesarlığı, <http://www.dtm.gov.tr>
- [96] Wilke, C.R. and Chang P.(1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1, 264-270
- [97] Boomadevi ,S., Dhanasekaran ,R., and Ramasamy, P, *Cryst. Res. Technol.* 37, 159-168, (2002).
- [98] S.W. Allen, R.W. Schmidt, A.C. Fabian. *Chandra observations of RXJ1347.5-1145: the distribution of mass in the most X-ray luminous galaxy cluster known.* Astrophysics (astro-ph). Mon.Not.Roy.Astron.Soc.335:256, 2002.
- [99] Robinson, R.A., Stokes, R.H., *Electrolyte Solution*, Butterworths, London, pp. 266-268, (1955).
- [100] Stokes, R.H., An improved diaphragm-cell for diffusion studies and some test of the method, *J. Am. Chem. Soc.*, 72763-767, (1950).
- [101] Volmer, M. Kinetic der Phasenbildung, Steinkopff, Leipzig. (1939).
- [102] Mullin, J.W., Crystallization, Third ed. Butterworth-Heinemann, London, p.81-124 (1993).
- [103] Mullin J. W. and Amatavivadhana, A.: Growth Kinetics of Ammonium- and Potassium-Dihydrogen Phosphate Crystals, *J. Appl. Chem.* 17 151-156. 95 References (1967).
- [104] D. O’Grady, M. Barrett, E. Casey and B. Glennon. The effect of mixing on the metastable zone width and nucleation kinetics in the anti-solvent crystallization of benzoic acid. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 2007, 85(A7): 945–952
- [105] GHERRAS N. and FEVOTTE G., Comparison between approaches for the experimental determination of metastable zone width: a case study of the batch cooling crystallization of ammonium oxalate in water. *Journal of Crystal Growth* 342, 1 (2012) 88-98
- [106] S. Maosoongnern, D. Pertig, V. Diaz Borbon, J. Ulrich. The Determination of the Metastable Zone Width - Case Study Lysozyme. Poster presentation in Electrothermal Integrity, Application note: A02-002A

- [107] Yinghong Lu. Crystallization thermodynamics: solubility and metastable zone width of mandelic acid and ketoprofen. scholarbank.nus.edu.sg/.../04Chap, 2009
- [108] Mullin J. W. and Amatavivadhana, A.: Growth Kinetics of Ammonium- and Potassium-Dihydrogen Phosphate Crystals, J. Appl. Chem. 17 151-156. 95 References (1967).
- [109] Mullin J. W., Amatavivadhana, A. and Chakkraborty, M.:Crystal Habit Modification Studies with Ammonium and Potassium Dihydrogen Phosphate, J. Appl. Chem. 20 153-158, (1970).

8. ÖZGEÇMİŞ

1989 Şahinbey doğumluyum. İlk, Orta ve Lise öğrenimimi Gaziantep'te tamamladım. 2007 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandım ve 2011 yılında bölüm birincisi ve fakülte ikincisi derecesiyle mezun oldum. 2011 yılında Siirt Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladım ve bir yıl süreyle bilimsel hazırlık derslerini aldım. 2012 yılında Siirt Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yürütülen *111M299* nolu Tübitak projesinde bursiyer olarak çalışmaya başladım. 2014 yılında aynı üniversitenin Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma laboratuvarlarında yüksek lisans tez çalışmamı tamamladım.