

**T.C.  
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİTYUM METABORAT DİHİDRATIN KRİSTALİZASYONUNUN  
AKIŞKAN YATAKTA İNCELENMESİ**

**Ramazan GÜVEN**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
BİTLİS-2014**

## TEZ ONAY SAYFASI

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı öğrencisi 12520100102 Nolu Ramazan GÜVEN tarafından hazırlanan “Lityum Metaborat Dihidratın Kristalizasyonunun Akışkan Yatakta İncelenmesi” isimli tez çalışması, aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans/Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Yrd. Doç. Dr. M. Sait İZGİ

**İkinci Danışman** :  
(Varsa Yazılacak)

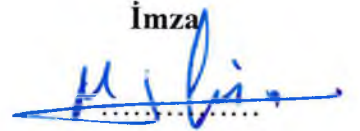
**Jüri Üyeleri** :

*Yrd. Doç. Dr. M. Sait İZGİ*  
*Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Böl.*

*Doç. Dr. Halil DEMİR*  
*Siirt Üniversitesi Müh. Mim. Fakültesi Kimya Müh. Bölümü*

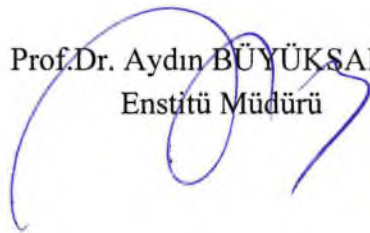
*Yrd. Doç. Dr. Engin YILMAZ*  
*Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Böl.*

İmza



05./12./2014

Prof.Dr. Aydın BÜYÜKSARAÇ  
Enstitü Müdürü



## ÖZET

LİTYUM METABORAT DİHİDRATININ KRİSTALİZASYONUNUN

AKIŞKAN YATAKTA İNCELENMESİ

RAMAZAN GÜVEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Yrd. Doç.Mehmet Sait İZGİ

2014,63 Sayfa

Bu çalışmada lityum metaborat dihidratın katı-sıvı akışkan yatakta büyüme hızlarına Ca(II) ve etilalkol safsızlıklarının etkisi farklı aşırı doyunluklara bağlı olarak incelendi. Ayrıca lityum metaborat dihidratın kristal büyümesi hızlarının aşırı doyunluğa bağlı olarak değişimi 45-60 °C arasındaki 3 farklı sıcaklıkta ve 45°C'de doyun lityum metaborat dihidratın çözeltisinin farklı pH değerlerinde incelendi. Ca(II) safsızlığının lityum metaborat dihidratın çözeltisi ortamında Ca(II) safsızlığı konsantrasyonu artıkça kristallerin lineer büyüme hızları da azalmaktadır. Buna bağlı olarak toplam büyüme hız sabiti değerleride artmaktadır. Çözelti ortamında etil alkol bulundurulması durumunda ise 500 ppm alkol varlığında kristallerin büyüme hızları saf ortama göre azalmakta fakat bu alkol konsantrasyonlarının üzerindeki konsantrasyonlarda ise lityum metaborat dihidrat kristallerinin lineer büyüme hızları aşırı doyunlukla artmaktadır. Sözü edilen safsızlıklar varlığında lityum metaborat dihidratın tüm kristallerinin toplam büyüme hızlarının aşırı doyunluğa bağlı olarak arttığı belirlendi. Diğer taraftan lityum metaborat dihidratın çözeltisinin bazik olması durumunda lityum metaborat dihidratın kristalleri daha hızlı bir şekilde küçülmektedir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Kristalizasyon, Lityum metaborat dihidrat, Safsızlıklar, Akışkan yatak

## ABSTRACT

### EXAMINATION OF CYRISTALLIZATION OF LITHIUM METABORATE DIHYDRATE IN FLUIDIZED BED

RAMAZAN GÜVEN

MASTER THESIS

BİTLİS EREN UNIVERSITY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: Asst.Prof.Dr. Mehmet Sait IZGI

2014, 63 pages

In this study, the effects of the impurities of the Ca(II) and ethyl alcohol on the growth rate of the lithium metaborate dihydrate in solid-liquid fluidized bed is examined on the conditions of the different excessive saturation. Also, the change in the growth rate of crystals of the lithium metaborate dihydrate depending on excessive saturation at 3 different temperatures between 45 and 60 °C, and different pH values of the saturated lithium metaborate dihydrate at the temperature of 45 °C. The Ca(II) impurity under lithium metaborate dihydrate solution causes the Ca impurity increase while, the linear growth speed of crystal's decrease. According to this result the constant total growth speed increases. In the case of the existence of the ethyl alcohol in the medium solution, growth speed of the crystals decreases compared to the pure medium when 500 ppm alcohol included, but in the case of the concentrations including more than aforementioned alcohol quantity, linear growth speed of the lithium metaborate crystals increase in line with excessive saturation. It is found that total growth rate of the all crystals of the lithium metaborate dihydrate, depending on the excessive saturation, increases in the existence of the so-called impurities. Additionally, when the solution of the lithium metaborate dihydrate is basic, crystals of the lithium metaborate dihydrate lessens rapidly.

**Key Words:** Crystallisation, Lithium Metaborate dihydrate, Adulterations, Fluid Bed

*Bu tez alışması 111M 299 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.*

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında, yüksek lisans eğitimim boyunca benden her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyen ve bana birçok alanda tecrübe edinme fırsatını sunan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ'ye, yüksek lisans eğitimimde yapmış olduğum çalışmalar süresi boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Siirt Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Ömer ŞAHİN'e teşekkür ederim. Ayrıca Siirt Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Halil DEMİR, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd.Doç.Dr. Engin YILMAZ'a, tezime destek veren TÜBİTAK'a ve bana sürekli destek olan kıymetli eşim Aynur UĞURLU GÜVEN ve yine bu zorlu süreçte beni her koşulda destekleyen ve motive eden tüm aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Ramazan GÜVEN

Bitlis,2014

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler.....	2
2.1.1. Doymun çözelti ve çözünürlüğe etki eden faktörler.....	2
2.1.2. Aşırı doymunluk ve aşırı doymunluğa etki eden faktörler.....	3
2.1.3. Kristal büyüme hızının ölçüm yöntemleri.....	5
2.1.3.1. Tek kristalin yüzey büyüme hızının ölçülmesi.....	5
2.1.3.2. Toplam büyüme hızının ölçülmesi.....	6
2.1.4. Kristalizasyon kinetiği üzerine etki eden faktörler.....	7
2.1.4.1. Sıcaklığın etkisi.....	7
2.1.4.2. Safsızlıkların etkisi.....	8
2.1.5. Kristal büyütme teorileri.....	10
2.1.5.1. Yüzey enerji teorileri.....	10
2.1.5.2. Adsorpsiyon tabaka teorisi.....	11
2.1.5.3. Difüzyon teorileri.....	13
2.2. Nükleasyon ve Nükleasyon Çeşitleri.....	15
2.2.1. Birincil nükleasyon.....	15
2.2.1.1. Homojen nükleasyon.....	15
2.2.1.2. Heterojen nükleasyon.....	16
2.2.2. İkincil nükleasyon.....	16
2.3. BOR VE BOR BİLEŞİKLERİ.....	17
2.3.1. Bor Elementi.....	17
2.3.2. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	18
2.3.3. Borat Mineralleri.....	20
2.3.3.1. Sodyum Boratlar.....	23
2.3.3.1.1. Disodyum Tetraborat Dekahidrat.....	23
2.3.3.1.2. Sodyum Pentaborat Pentahidrat.....	23
2.3.3.1.3. Sodyum Perborat.....	23
2.3.3.2. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar.....	24

2.3.3.2.1. Dipotasyum Tetraborat Tetrahidrat .....	24
2.3.3.2.2. Potasyum Pentaborat Tetrahidrat .....	24
2.3.3.2.3. Diamonyum Tetraborat Tetrahidrat .....	25
2.3.3.2.4. Amonyum Pentaborat Tetrahidrat .....	25
2.3.3.3. Lityum Boratlar .....	26
2.3.3.3.1. Lityum Metaborat Dihidrat .....	26
2.3.3.4. Kalsiyum İçeren Boratlar .....	27
2.3.3.4.1. Dikalsiyum Hegzaborat Pentahidrat .....	27
2.3.3.4.2. Sodyum Kalsiyum Pentaborat Oktahidrat .....	27
2.3.3.4.3. Sodyum Kalsiyum Pentaborat Pentahidrat .....	27
2.3.3.5. Baryum Boratlar .....	28
2.3.3.6. Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar .....	28
2.3.3.7. Çinko Boratlar .....	28
2.3.3.8. Boron Fosfat .....	29
2.3.4. Boratların Kullanım Alanları .....	29
2.3.4.1. Cam Endüstrisi .....	29
2.3.4.1.1. Yalıtım Cam Elyafi .....	29
2.3.4.1.2. Borosilikat Camlar .....	30
2.3.4.1.3. Tekstil Cam Elyafi .....	30
2.3.4.1.4. Fiber Optikler .....	31
2.3.4.2. Deterjan Endüstrisi .....	31
2.3.4.3. Sır ve Emaye .....	32
2.3.4.3.1. Seramik Sırları .....	32
2.3.4.3.2. Emaye .....	33
2.3.4.4. Alev Geciktiriciler .....	33
2.3.4.5. Tarım .....	34
2.3.4.6. Metalurji .....	35
2.3.4.7. Araçlarda Yakıt .....	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM .....	36
3.1. Materyal .....	36
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler .....	36
3.1.2. Kullanılan kimyasallar .....	36
3.1.3. Kullanılan cihazlar .....	36
3.2. Yöntem .....	37
3.2.1. Çözeltilerin hazırlanması .....	37
3.2.1.1. Lityum metaborat dihidrat taneciklerin sentezi .....	37
3.2.1.2. 45 °C Doymuş lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	38



3.2.1.3. 50 °C Doygun Lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	38
3.2.1.4. 60 °C Doygun lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	38
3.2.1.5. 500 ppm Etanol içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	39
3.2.1.6. 1000 ppm Etanol içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	39
3.2.1.7. 2000 ppm Etanol içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	39
3.2.1.8. 50 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	39
3.2.1.9. 100 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	39
3.2.1.10. 200 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	39
3.2.1.11. pH=8.50 olan lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	40
3.2.1.12. pH=10.20 olan lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	40
3.2.1.13. pH=11.00 olan lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı .....	40
3.2.2. Deneylerin yapılışı .....	40
3.2.2.1 Diferansiyel Yöntem .....	42
3.2.2.2. Farklı sıcaklık etkisi .....	43
3.2.2.2.1. 45 °C çözeltideki akışkanlaşma .....	43
3.2.2.2.2. 50 °C çözeltideki akışkanlaşma .....	43
3.2.2.2.3. 60 °C Çözeltideki akışkanlaşma .....	43
3.2.2.2.4. Farklı partikül boyutu etkisi .....	43
3.2.2.2.5. -770 +630 Partikül boyutu.....	43
3.2.2.2.6. -630 +500 Partikül boyutu.....	43
3.2.2.2.7. -500 +375 Partikül boyutu.....	44
3.2.2.2.8. -375 +250 Partikül boyutu.....	44
3.2.2.3. Safsızlıkların etkisi .....	44
3.2.2.3.1. Etanol safsızlığı .....	44
3.2.2.3.2. Ca(II) safsızlığı.....	44
3.2.2.3.3. pH etkisi .....	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	46
4.1.Lityum metaborat dihidratın farklı partikül boyutundaki kristallerini büyüme hızlarına .....	46
etkisi .....	46
4.1.1. Alkol Safsızlığı.....	47
4.1.2. Ca(II) safsızlığı etkinliği .....	48
4.1.3. pH Etkinliği .....	49
4.1.4.Sıcaklık Etkinliği.....	50
4.1.5.Akışkan yatak fotoğrafları.....	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	55
ÖZGEÇMİŞ .....	63

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kristalizasyon İşleminde Karşılaşılan Bölgeler.....	4
Şekil 2.2. Tek kristal büyütme hücresi.....	6
Şekil 2.3. Çıkıntısız kristal büyütme yöntemi.....	11
Şekil 2.4. Kosel modelinin bir kristal yüzeyinde büyüme.....	12
Şekil 2.5. Burgu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi.....	12
Şekil 2.6. Kristalizasyon itici güçleri.....	13
Şekil 2.7. Borun Atomik yapısı.....	17
Şekil 2.8.a.) Borun elementel yapısı.....	18
Şekil 2.8.b.) Borun kristal yapısı.....	18
Şekil 3.1. Lityum metaborat dihidratın TG/DTG eğrisi grafiği.....	37
Şekil 3.2. Deneysel çalışmalarda Kullanılan Akışkan Yatak Sistemi.....	41
Şekil 4.1. Farklı partikü boyutuna sahip lityum metaborat dihidrat kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	47
Şekil 4.2. Farklı konsantrasyonlarda alkol safsızlığı içeren lityum metaborat dihidrat çözeltileri varlığında kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	48
Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlarda kalsiyum safsızlığı içeren lityum metaborat dihidrat çözeltileri varlığında kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	49
Şekil 4.4. Farklı pH değerlerine sahip lityum metaborat dihidrat çözeltileri varlığında kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	50
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda doygun lityum metaborat dihidrat çözeltileri varlığında kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	51

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri.....	18
<b>Çizelge 2.2.</b> Borat mineralleri.....	20
<b>Çizelge 2.3.</b> Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri.....	21
<b>Çizelge 2.4.</b> Sodyum perborat ve sodyum hipoklorit ağartıcıların karşılaştırması.....	31
<b>Çizelge 2.5.</b> Tarımda kullanılan bor ürünlerinin içeriği ve gerekli miktarları.....	34
<b>Çizelge 4.1.</b> Akışkan yatakta yapılan deneylerin mikroskopik fotoğrafları.....	52

## SİMGELER DİZİNİ

A:	Arrhenius sabiti
A:	Kristal yüzey alanı ( $m^2$ )
$a_i$ :	n yüzlü kristalde i yüzeyinin yüzü alanı ( $m^2$ )
$C^*$ :	Denge halindeki çözelti konsantrasyonu (kg/kg çözelti)
C:	Çözelti konsantrasyonu (kg/kg çözelti)
$C_0$ :	Denge halindeki çözelti konsantrasyonu (kg/kg çözelti)
$C_i$ :	Kristal-çözelti ara fazındaki katı madde konsantrasyonu (mol/l)
d.Ç:	Doygun Çözelti
E:	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
e:	Sabit sayı
$E_d$ :	Difüzyon için gereken aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
$E_r$ :	Reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
G:	Kristal büyüme hızı (m/s)
$g_i$ :	i yüzeyinin birim hacme düşen yüzey enerjisi
J:	Nükleasyon hızı
k:	Boltzman sabiti
$k_d$ :	Difüzyon hız sabiti
$k_{do}$ :	Difüzyonkütle transfer katsayısı
$K_G$ :	Büyüme için kütle transfer katsayısı
$k_r$ :	Reaksiyon hız sabiti
$k_{r0}$ :	Reaksiyon kütle transfer katsayısı
M:	Mol ağırlığı (kg/mol)
m:	Kristal yüzeyinde t sürede biriken madde miktarı (kg)
n:	Nükleasyon hız mertebesi
ppm:	Parts per million
r:	Çekirdek çapı (m)
R:	İdeal gaz sabiti (j/molK)
R:	Kristal büyüme hızı (m/s)
$R^2$ :	Korelasyon Katsayısı
Re:	Reynoulds sayısı
$R_G$ :	Büyüme hızı (m/s)
$R_g$ :	Kütlesel büyüme hızı
S:	Aşırı doyunluk oranı
Sc:	Schmidt sayısı

Sh:	Should sayısı
T:	Mutlak sıcaklık (K)
t:	Zaman(saat)
V:	Çözelti hızı (m/s)
$\alpha$ :	Hacim şekil faktörü
$\beta$ :	Yüzey şekil faktörü
$\gamma$ :	Katı-çözelti ara yüzey gerilimi ( $\text{Jm}^{-2}$ )
$\Delta C$ :	Aşırı doymunluk miktarı (kg/kg çözelti)
$\Delta C_{\text{max}}$ :	Maksimum verilen aşırı doymunluk miktarı (kg/kg çözelti)
$\Delta G_{\text{heterojen}}$ :	Heterojen kristal boyutu
$\Delta G_{\text{homojen}}$ :	Homojen kristal boyutu
$\theta$ :	Teta açısı
$\rho$ :	Katının yoğunluğu ( $\text{kg/m}^3$ )
$\rho_D$ :	Krisal yoğunluğu ( $\text{kg/m}^3$ )
$\sigma$ :	Relatif aşırı doymunluk

## 1.GİRİŞ

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

Kimya teknolojisinde kristalizasyon tekniği elde edilen bir üründen beklenen teknik özellikler; oldukça saf, uygun boyutta, homojen ve düzgün dış görünümlü kristallerin üretimidir. Bahsi geçen saf kristalleri elde etmek oldukça kolay görünmesine rağmen bazı durumlarda aşırı doygunluğa yatkın olan maddelerin kristalizasyonunda sorunlar yaşanmaktadır. Ancak uygun büyüklükte ve homojen yapıya kristallerin üretimi, kristalizasyonu gerçekleştirilen maddenin nükleasyonunun gerçekleşeceği koşulların ve büyüme kinetiğinin bilinmesiyle mümkündür. Mühendislik açısından kristal büyüme hızını, birim zamanda birim kristal yüzey alanına çökelen madde miktarı olarak ifade etmek en uygun ifade tarzıdır. Bu ölçüm, ya karıştırmalı kaplarda ya da akışkan yatakta yapılır.

Kristalizasyon işleminin maksimum verimlilikte yürütülebilmesi için çalışma koşullarının kristalizasyonu gerçekleştirilecek maddeye göre optimize edilmesi gerekir. Üretilen herhangi bir bor bileşeninin istenen kalitede olması için öncelikle elde edilecek ürünün kalitesini etkileyen parametrelerin bilinmesine ihtiyaç vardır. Bor tuzlarının üretimi genellikle iki aşamada gerçekleştirilir. Bu aşamalarda birincisi reaksiyon, ikincisi kristalizasyondur. Bu çalışmada lityum metaborat dihidratın kristalizasyonu ve onu etkileyen çeşitli parametreler (safsızlık ve pH) akışkan yatak sistemi kullanılarak incelenecektir.

Bu tezde kullanılan akışkan yatak sistemi lityum metaborat dihidratın üretim şartlarının belirleneceği adımlardan birisi olup, lityum metaborat dihidrat endüstrisinin birçok dalında kullanım alanı bulmuş ve bu kullanım alanları günden güne artmaktadır. Kullanım alanlarının bazılarını sıralayacak olursak: tekrar şarj edilebilen pillerin üretimi (Zhang and Meijie, 2002) lityum iyon pilleri (Appleby, 2008) cam ve seramik sanayisi (Appleby, 2008) silikat analizi (Ingamells, 1970), inorganik polimerlerin hazırlanması (Levasseur, 2009) sayılabilir. Bu verilerin uygulama alanları yüzlerce kaynaktan seçilmiş olanlardır.

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

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler

Kristalizasyon genel tanım olarak bir çözücü ortamında çözünmüş durumda bulunan maddenin katı duruma geçmesidir. Kristalizasyon işlemin gerçekleşebilmesi için:

a) Çözünmüş durumdaki maddenin çözelti içerisinde aşırı doymuş hale gelmesi gereklidir. Kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerek şart olarak kabul edilen bu durum, kristal oluşumu için yeterli olmayabilir. Bazı çözeltilerin, kristalizasyon olmaksızın sürekli olarak aşırı doymunluğunu artırdığı bilinmektedir. Bunun tipik örneği şeker çözeltileridir. Ancak aşırı doymunluk oluşmadan kristalizasyonun başlaması mümkün değildir.

b) Aşırı doymun çözeltide nükleasyonun başlaması gerekmektedir. Bu kristalizasyonda yeter şartı oluşturmaktadır. Nükleasyon berrak çözeltide yeni bir katı yüzeyin oluşması işlemidir.

c) En son şart, aşırı doymun çözeltide oluşan çekirdeklerin konsantrasyon itici gücü nedeniyle büyümesini oluşturur. Bu olayın ilk adımının sıvı fazdan katı faza kütle transferini ikinci adımı ise katı yüzeyine gelen moleküllerin kristal şebekesinde bir yer bularak yerleşmesini ifade eden reaksiyon adımı teşkil eder.

Kristalizasyon kütle transferi olaylarının en karmaşıklarından birisidir. Bunun nedeni olayın sadece kütle transferinden ibaret olmayıp katı faza geçen partiküllerin belli bir kristalografik sistem içerisinde dizilme zorunluluğudur. Dolayısıyla kristalizasyon basit bir difüzyon olayı değil aynı zamanda yüzey etkili bir olaydır. Bu kompleks olayı birçok durumda etkin olarak katı fazın yüzey özelliklerini kontrol eder.

#### 2.1.1. Doymun çözelti ve çözünlüğe etki eden faktörler

Kendi katı fazı ile dengede olan çözeltinin dengesi termodinamik bir dengedir. Bu durumu; katı haldeki çözünen maddenin çözücü ile dengede bulunabileceği maksimum çözelti konsantrasyonu olarak da tanımlayabiliriz. Bu nedenle oluşan denge zamandan ve kütleden bağımsız olup buna karşılık sıcaklık ve basınç gibi dış faktörlere bağlıdır. Fakat basıncın çözeltiler üzerinde fazla bir etkinliği olmadığından çözünlüğün birinci dereceden sadece sıcaklığa bağlı olduğunu söyleyebiliriz.

Doymunluğun bağlı olduğu diğer önemli faktör, çözünen maddenin partikül boyutudur. Bu konu orjinal olarak buhar-sıvı sistemleri için Thomson (1881) tarafından türetilmiş ve daha sonra Gibbs (1948) tarafından geliştirilmiştir. Bu etki benzer özellikler taşıyacağı varsayımı ile Ostwald (1900) ve Freundlich (1920) tarafından katı-sıvı sistemlerine uygulanmıştır. Elde edilen eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$\ln[C(r)/C^*] = 2M\gamma/RTpr \quad (2.1)$$

Bu eşitlik, çözünürlüğün partikül boyutunun eksponansiyel bir fonksiyonu olduğunu ve partikül boyutu (r) azaldıkça çözünürlüğün hızla arttığını göstermektedir. Partikül boyutunun çözünürlüğe bu etkisi nedeniyle, çok küçük partikülleri içeren çözeltilerde normal denge çözünürlüğünü aşmak mümkündür. Ancak birçok inorganik tuz için bu artış 1µm'nin çok altındaki partiküller için hissedilebilecek durumdadır.

Eşitlik 2.1 katı-sıvı arasındaki termodinamik dengeye aykırı bir durum yaratmamakta, sadece dengeye erişimin güçlüğüne göstermektedir. Küçük partiküllerin daha yüksek çözünürlüğe sahip olması bu partiküllerin gerçekte doymamış ancak kendi partikül çaplarına göre doymamış durumda olan çözeltilerde çözünmesi, bu yolla oluşan aşırı doymunluğun iri partiküller üzerinde giderilmesini gerektirir. Yaşlanma denilen bu olay termodinamik dengeye dinamik bir yolla oldukça yavaş yaklaşıldığına işaret etmektedir.

### 2.1.2. Aşırı doymunluk ve aşırı doymunluğa etki eden faktörler

Termodinamik olarak dengesiz durumdaki bu çözeltilerin denge durumuna dönme eğilimi vardır. Bu eğilim çözeltilerin konsantrasyonu ile doymunluk konsantrasyonu arasındaki fark olan “ΔC” ile orantılı olarak gelişir. Kısaca konsantrasyon itici gücü olarak adlandırılan ΔC hem nükleasyonun oluşmasında hem de ortamda mevcut kristallerin büyümesinde ana etkiyi oluşturur.

Aşırı doymunluk genelde üç farklı şekilde tanımlanmaktadır. Bunlar:

1) Konsantrasyon itici gücü:  $\Delta C = C - C_0$

2) Aşırı doymunluk oranı:  $S = C/C_0$

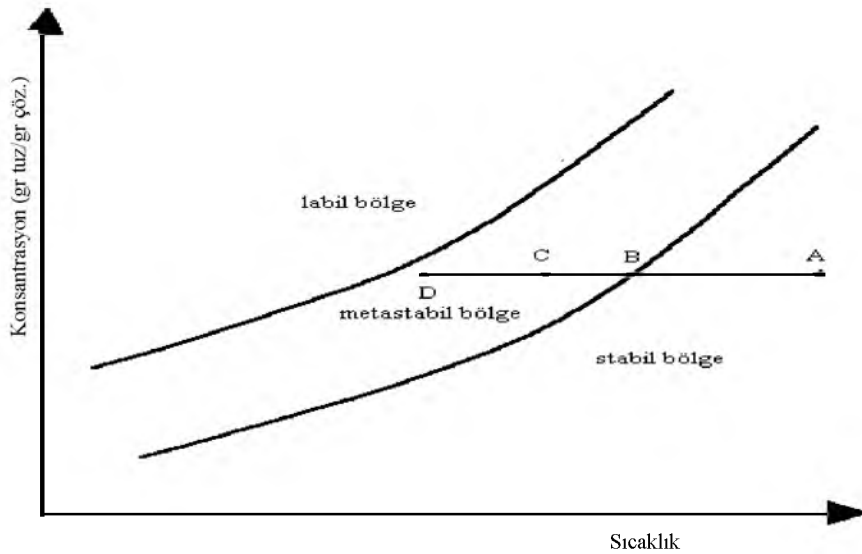
3) Bağlı aşırı doymunluk:  $\sigma = \Delta C/C_0 = S - 1$

Aşırı doymunluğun bu tanımlarında çözeltilerin ideal olduğu yani aktivasyon katsayılarının bir olduğu kabul edilmektedir. Fakat çoğu durumda çözeltilerin ideal olduğu kabul edilirken ideal olmayan çözeltilerde aktivasyon katsayılarının ayrıca hesaba katılması gerekiyor.

Çözeltiye verilebilecek aşırı doymunluk hidrodinamik şartlara ve sıcaklığa bağlıdır. Bunun yanında bir çözeltiye verilebilecek maksimum aşırı doymunluk çözünen maddenin kimyasal yapısıyla da ilişkilidir. Belirli hidrodinamik şartlar altında o maddenin değişik sıcaklıklarda erişebileceği en yüksek konsantrasyon değerleri ile doymunluk değerleri arasında kalan bölgeye metastabil bölge denir. (Şekil



2.1) Metastabil bölgenin kalitatif bir sınıflandırması inorganik tuzlar için Matusevich tarafından geliştirilmiştir (Matusevich, 1968). Bu sınıflandırmaya göre kristalize olan maddenin anyon ve katyon değerlerinin çarpımının artışı ile metastabilite bölgesinin genişliği artar. Aynı madde için yapıya giren kristal su sayısı artıkça bu bölge yine genişler. Metastabil bölgenin kristalizasyon üzerine etkinliğini şöyle bir örnekle açıklayabiliriz. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi; A noktasında bulunan seyreltik bir çözelti düşünelim. Bu çözeltiyi B noktasına kadar soğutacak olursak çözelti doymun, C noktasına kadar soğutacak olursak aşırı doymun olur. C noktasındaki berrak bir çözeltide çekirdeklerin oluşması için günlerce beklemek gerekebilir. Aynı çözeltiyi D noktasına kadar soğutacak olursak çözeltinin aşırı doymunluğu C'ye göre daha fazla ve bu tipik çözeltide çekirdeklerin oluşması saatlerce sürebilir. Bu sonuçlara göre aşırı doymunluk artıkça çözeltinin metastabilitesinin azalmış olduğuna karar verebiliriz. Aynı şekilde metastabil bölge içerisine herhangi bir kristal koyacak olursak kristal büyüyecek ve çözeltinin aşırı doymunluğunu alarak çözeltiyi doymunluk değerine kadar düşürebilecektir. Burada bir çözelti doymunluktan sonra neden hemen çekirdek oluşturmazda metastabil olarak davranır? Şeklinde bir soru aklımıza gelebilir. Bu durum nükleasyon başlığı altında ayrıca incelenecektir (Myerson, 1993).



Şekil 2.1. Kristalizasyon İşleminde Karşılaşılan Bölgeler

Aşırı doymunluğu etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir (Nyvlt, 1985; Mullin, 1993):

1) Hidrodinamik Şartlar: En etkin olanı karıştırma hızı olup hızın artması ile metastabil bölge daralır. Bu daralmanın etkisi ile sisteme verilebilecek aşırı doymunluk miktarı azalır.

2) Yabancı İyonlar: Yabancı iyonların çok çeşitli etkileri olmakla birlikte, bugün dahi etkileri tam olarak açıklanamamıştır. Çünkü aynı safsızlık farklı maddelerin kristallerini farklı şekilde

etkilemektedir. Çok düşük konsantrasyonlardaki (ppm seviyesinde) safsızlıklar kristalizasyonda sadece kristallerin büyüme ve çözünme hızlarını etkilemez aynı zamanda onların kristal şekil yapılarını, dış görünüşlerini değiştirir. Dolayısıyla endüstriyel üretimde kristalizasyonun yapıldığı ortamın oldukça iyi kontrol edilmesi zorunludur.

3) Aşırı Doygunluk Verme Hızı: Aşırı doyumluğun soğutma ile verildiğini düşünecek olursak, soğutma hızının artması metastabil bölgeyi genişletirken, yavaşlaması metastabil bölgeyi daraltır.

4) Yukarıda bahsettiklerimizin dışında, magnetik alan, elektriksel alan, ultrasonik etkiler v.s.'de metastabil bölge üzerine etki eder.

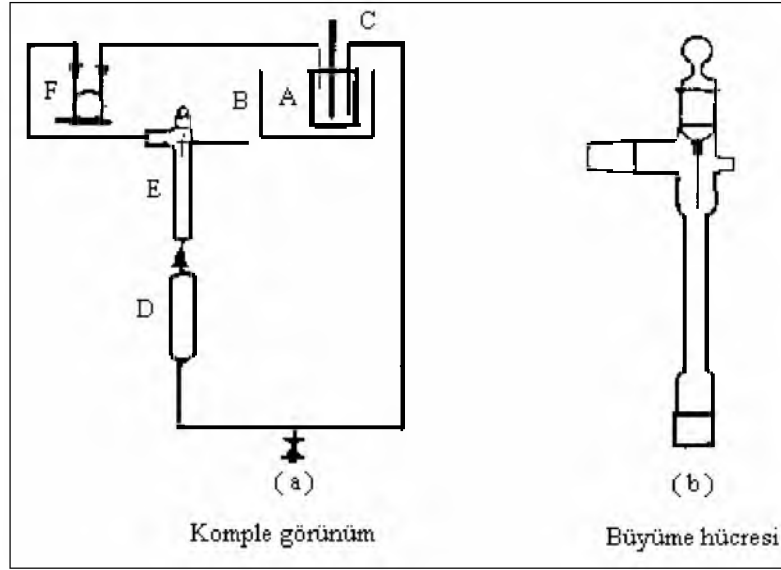
### **2.1.3. Kristal büyüme hızının ölçüm yöntemleri**

Kristal büyüme hızını iki farklı şekilde ifade etmek mümkündür: Bunlardan birincisi yüzey büyüme hızı olup kristalin belli bir yüzeyinin yüzeye dik istikamette büyümesinin zamanla değişimini; ikincisi ise toplam büyüme hızı olup birim zamanda birim yüzeye toplanan madde miktarını gösterir.

#### **2.1.3.1. Tek kristalin yüzey büyüme hızının ölçülmesi**

Bir kristalin farklı yüzeyleri aynı koşullarda farklı büyüme hızına sahiptir. Bu farklılık, büyüyen kristalin dış görünümünü etkiler. Bir kristalin değişik yüzeylerinin büyüme hızlarını çeşitli safsızlıklar ilavesi ile değiştirmek mümkündür. Bu özellik, istenilen dış görünüşteki kristal yapısının elde edilmesinde önemlidir. Bu olayın kontrolü için değişik yüzeylerin büyüme hızları ölçülmelidir. Şekil 2.2, yüzey büyüme hızlarının ölçüldüğü hareketli tek kristal ölçüm sistemlerini göstermektedir.

Bu teknikte, 2-5 mm arasında bir kristal 1 mm kalınlıklı tungsten tel üzerine yapıştırılır. Daha sonra büyüme için belli sıcaklık, aşırı doyumluk ve hızdaki çözelti hücredeki kristal üzerinden geçirilir ve incelenen yüzeyin büyümesi hareketli bir mikroskop yardımıyla zamana bağlı olarak ölçülür.



**Şekil 2.2.** Tek kristal büyüme hücresi A: Çözelti Deposu, B: Termostat Banyo, C: Termometre, D: Flow metre (Akış Ölçer), E: Hücre, F: Özel Pompa

### 2.1.3.2. Toplam büyüme hızının ölçülmesi

Mühendislik açısından kristal büyüme hızını, birim zamanda birim kristal yüzey alanına çökelen madde miktarı olarak ifade etmek en uygun ifade tarzıdır. Bu ölçüm, ya karıştırmalı kaplarda ya da akışkan yatakta yapılır. Kristal büyüme hızlarının, endüstriyel kristalizasyonla benzer hidrodinamik şartlarda ölçülmesi gerektiğinden, bu amaçla laboratuvar tipi akışkan yataklı kristalizör, döner disk veya MSMPR (sürekli karıştırmalı sürekli çekişli kristalizör) tipi kristalizörler kullanılır.

Laboratuvar ölçüsünde bir akışkan yataklı kristalizörde kristal büyüme hızı, Mullin (1993) tarafından geliştirilen iki farklı yöntem ile ölçülmektedir. Bunlardan birincisi diferensiyel yöntem olup, 5 g civarındaki belirli tane boyutlu aşırı kristallerinin akışkan yatak içerisinde, belli aşırı doyumlukla büyütülmesinden ibarettir. Bu işlemde, çözeltideki aşırı doyumluğun değişimi oldukça küçük tutulmaktadır. Böylece belli partikül boyutundaki kristallerin, belli aşırı doyumluktaki büyümeleri ölçülmektedir. Bir kristalin büyüme hızı;

$$G = k_G \Delta C^m \quad (2.2)$$

basit bağıntısıyla verilebilir. Burada  $k_G$ ; büyüme için kütle transfer katsayısını temsil etmektedir (Mullin, 1972). Bu katsayının korelasyonu için aşağıdaki bağıntı kullanılmaktadır;

$$Sh = \frac{KrL}{\rho D} = \xi (Re)^\beta (Sc)^\gamma \quad (2.3)$$

Burada  $\xi$ ; bir katsayıdır.

Çalışma şartlarında fiziksel özellikler hemen hemen sabit olduğu için yukarıdaki ifade aşağıdaki şekilde daha basit olarak ifade edilebilir.

$$k_G = \Phi V^\beta L^{\beta-1} \quad (2.4)$$

Burada  $\Phi$ ; bir sabittir.

Akışkan yataklı kristalizörde belli partikül boyutundaki kristalleri akışkanlaştırmak için belirli bir çözelti hızı gerektiğinden çözelti hızı  $V$ , partikül boyutu  $L$  nin fonksiyonudur. Yukarıdaki (eşitlik 2.4)'deki denkleme bu basitleştirme de eklenirse,

$$k_G = K L^n \quad (2.5)$$

bağıntısı elde edilir.

Sonuç olarak akışkan yataklı kristalizördeki büyüme hızı;

$$R_G = K \Delta C^m L^n \quad (2.6)$$

bağıntısıyla verilir. Burada  $L^n$  terimi büyüme hızı üzerine partikül boyutu ile çözelti hızının etkisini beraber içermektedir.

İkinci yöntem olan integral yöntemin tek farkı, bu yöntemde kullanılan aşı kristal miktarının 10-30 kat fazla oluşudur. Bu aşırı doyumun sürekli olarak değişmektedir. Bu aşırı doyumun sürekli olarak takip edilebilirse tek bir deneyle belli bir partikülün çeşitli aşırı doyumlardaki büyüme hızları ölçülebilmektedir.

#### 2.1.4. Kristalizasyon kinetiği üzerine etki eden faktörler

Kristalizasyon işlemleri gerçekleştirilirken kristalizasyon ortamında kristalizasyona etki eden birçok faktör söz konusu olabilir. Fakat bunların en etkin olanları sıcaklık ve safsızlıktır.

##### 2.1.4.1. Sıcaklığın etkisi

Bir kimyasal reaksiyon veya fiziksel değişim üzerine sıcaklığın etkinliği incelenirken öncelikle aktivasyon enerjisinin bulunması gereklidir. Herhangi bir reaksiyon eşitliğinde reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki bağıntı Arrhenius tarafından,

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Eğer bu eşitlik integre edilirse,

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.8)$$

şeklini alır. Eşitlik 2.8'in  $\ln$  i alınıp aşağıdaki şekilde lineer hale getirilebilir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.9)$$

$\ln k$  ya karşı  $1/T$  grafiği çizilirse elde edilen eğimden  $E$  bulunur.

Fakat kristalizasyonda hem difüzyon hem de reaksiyon adımı sıcaklıktan etkilendiği için her bir adım için ayrı ayrı aktivasyon enerjisi bulunmalıdır. Bu nedenle kütle transfer katsayısı ve reaksiyon hız sabiti kullanılarak aktivasyon enerjisi için,

$$k_d = k_{d0} e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (\text{difüzyon adımı}) \quad (2.10)$$

ve

$$k_r = k_{r0} e^{-\frac{E_r}{RT}} \quad (\text{reaksiyon adımı}) \quad (2.11)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada geçen  $E_d$ ; difüzyon adımı için ve  $E_r$ ; reaksiyon adımı için gereken aktivasyon enerjileridir.  $E_d$  değeri genellikle 8-20 kJ/mol değerini alırken,  $E_r$  40-80 kJ/mol gibi daha yüksek değerler almaktadır. Sonuç olarak reaksiyon adımı sıcaklıkla difüzyon adımından daha çok etkilenmektedir. Bu nedenle kristal büyümesi yüksek sıcaklıklarda difüzyon kontrollü, düşük sıcaklıklarda ise reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir (Wilcox,1971; Nyvlt et al., 1985).

#### 2.1.4.2. Safsızlıkların etkisi

Bir kristal sistemde safsızlıkların bulunması kristalin büyümesini oldukça etkiler. Bazı safsızlıklar büyümeyi engellerken bazıları ise artırır. Bazı safsızlıklar çok düşük konsantrasyonlarda

etkisini gösterebilirken bazı safsızlıkların ise etkili olabilmesi için çok büyük konsantrasyonlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Saf ortamda kristal büyütme kinetiği çıkarılırken çözücü ve kinetiği incelenecek madde dışında başka bir şey bulunmamalıdır. Kristalizasyon ortamında bulunan safsızlıkların etkilerini; büyüme, nükleasyon ve habit değişimi olmak üzere üç ana grupta toplayabiliriz:

**a) Safsızlıkların Nükleasyon Üzerine Etkisi**

Kristalizasyon ortamında safsızlıkların bulunmasının nükleasyon üzerine çok değişik etkileri vardır. Küçük miktarlarda jelatin gibi koloidal maddelerin doygun çözeltilerde uzun yıllardan beri nükleasyonu bastırıldığı bilinmektedir. Yüzey aktif maddelerin de kuvvetli etkileri vardır.  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  ün benzer etkileri bulunduğu bildirilmektedir. Katyonlar için değerlik artışıyla nükleasyon hızı üzerine etki artmaktadır ve basit bir sıralamayla  $Cr^{+3} < Fe^{+3} < Al^{+3} < Ni^{+2} < Na^{+}$  şeklinde yazılabilir. Aynı safsızlıkların farklı maddeler üzerine farklı etkileri bulunduğu dikkat çekicidir.

**b) Safsızlıkların Büyüme Üzerine Etkisi**

Büyüyen bir kristal üzerinde safsızlıkların etkisi, nükleasyon hızı üzerine de çok çeşitlidir. Safsızlıkların büyüme üzerine bu etkisini görmek için bazen 1 ppm safsızlık bazen de oldukça fazla miktarda safsızlığa ihtiyaç vardır.

Büyüme üzerine safsızlıkların etkisini şu ana başlıklarda toplayabiliriz:

1) Safsızlıklar çözeltilerin özelliklerini değiştirebilir.

2) Aynı şekilde çözeltilerin doygunluk konsantrasyonu ve dolayısıyla aşırı doygunluk miktarı üzerine etkileri olabilir.

3) En iyi bilinen etkileri, kristal çözelti ara yüzeyi adsorpsiyon tabakası üzerine entegre olmaları ve bunun sonucu büyüme hızı üzerinde değişikliğe neden olmalarıdır. Şu bilinmektedir ki, bazı safsızlıklar kristal yüzey üzerine tercihli olarak geçmekte ve bu yüzeyleri bloke edebilmektedir. Bu konudaki en etkileyici örnek kristal zehirlenmeleridir. Örneğin; kompleks inorganik iyonlardan  $FeF_6^{3-}$  ün  $10^{-6}$  mol/l konsantrasyonlarındaki bu etki kristalin büyüme ve çözünme hızlarını sıfırlar. Aynı safsızlıklar için nükleasyon ve büyüme etkileri arasında paralellik kurmak da genellikle yanlıştır (Konarı, 1991; Davey, 1981; Buckley, 1951; Botsaris, 1976 )

**c) Safsızlıkların Habit Değişimi Üzerine Etkisi**

Safsızlıkların en önemli etkilerinden biri de şüphesiz habit değişimidir. Habit kristal dış yüzeyinin tipi olarak basit bir şekilde ifade edebiliriz. Belli şartlar altında farklı dış görünüşe sahip kristallerin elde edilmesi mümkündür.

Habit üzerine etkili olan özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz:

- 1) Safsızlıkların etkisi
- 2) Çözeltinin pH'sı
- 3) Aşırı doymunluk miktarı ve soğutma hızı
- 4) Kristalizasyon sıcaklığı

Safsızlıkların habit değişimine bir örnek olarak şeker endüstrisinde kristalizasyonda raffinose ilavesiyle karakteristik kristallerin üretimini sağlarken, ilave edilen Pb(II) iyonu büyük ve sert kristallerin üretimini mümkün kılar. Özellikle yüzey aktif maddeler, son yıllarda artan bir şekilde endüstriyel olarak habit değişimi için kullanılmaktadır (Nyvlt and Ulrich, 1995).

### 2.1.5. Kristal büyütme teorileri

Kristal büyütme mekanizmasını açıklamak için bir çok görüş ileri sürülmüş olup, bunları birkaç başlık altında inceleyebiliriz. Yüzey enerji teorileri, büyüyen bir kristalin minimum yüzey enerjisine sahip olduğu temeline dayanmaktadır.

Difüzyon teorilerinde ise çözelti içerisindeki madde konsantrasyonu ile katı yüzeyindeki konsantrasyon farkından kaynaklandığı temeline dayanmaktadır. Difüzyon teorilerinde kullanılan matematiksel eşitlikler diğer difüzyon ve kütle transfer proseslerinde kullanılan eşitliklere benzerlik arz eder.

#### 2.1.5.1. Yüzey enerji teorileri

Bu teori ortaya atılan ilk teori olup Gibbs (1948) tarafından önerilmiştir. Gibbs, aşırı doymun çözeltide büyümekte olan bir kristalin, minimum yüzey enerjisine sahip olacak şekilde yüzeylerini geliştirerek "denge" şeklini aldığını ileri sürmüştür. Birim hacme düşen serbest enerjinin bütün kristal boyunca sabit olduğu düşünülürse;

$$\sum_{i=1}^n a_i \cdot g_i = \text{minimum} \quad (2.12)$$

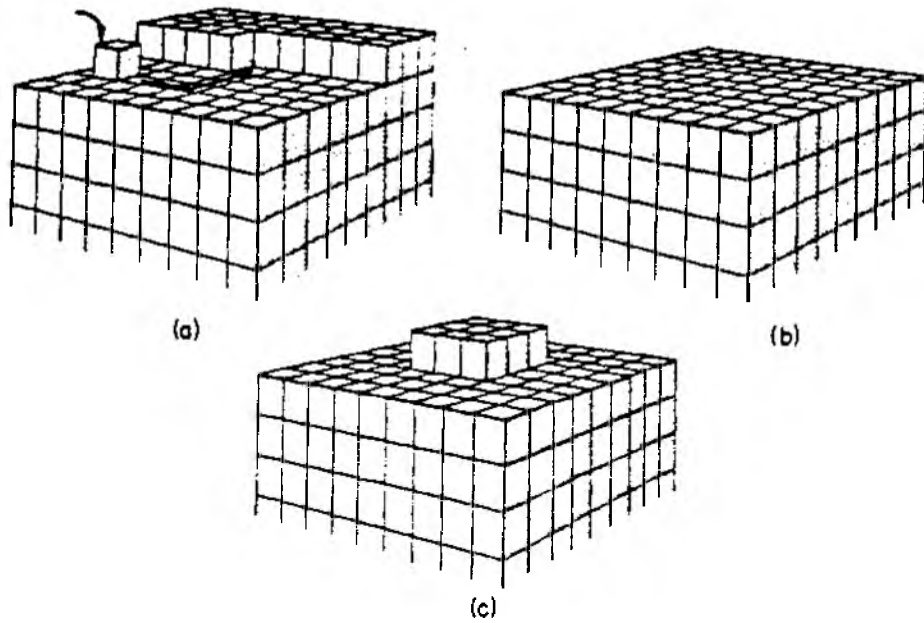
olmalıdır. Burada  $a_i$ : n yüzlü kristalde i yüzeyinin yüzey alanı,  $g_i$ : i yüzeyinin birim hacme düşen yüzey enerjisidir.

Daha sonraları Wulff (1901) büyüyen bir kristalin dengeye gelme şeklinin kristallerin yüzeylerindeki serbest enerjiye bağlı olduğunu ve kristal büyümesinin bu enerji ile orantılı olduğunu ileri sürmüştür.

Yüzey enerji yaklaşımları, aşırı doygunluk ile büyüme hızı arasındaki ilişkiyi açıklayamamaktadır. Bu sebepten dolayı bu teori etkinliğini kaybetmiştir (Wulff, 1901).

### 2.1.5.2. Adsorpsiyon tabaka teorisi

Yüzey enerji teorileri gibi bu teori de termodinamik temellere dayanmaktadır. Bu teoride, kristallerin şekil 2.3'te gösterildiği gibi katmanlar halinde büyüdüğü düşünülmüştür. Volmer (1939) teorisine göre, kristallenecek olan katı madde tanecikleri kristal yüzeyine vardıklarında hemen kristal kafesine yerleşmezler, sadece serbestlik derecelerinden birini kaybederler. Artık iki boyutta hareket söz konusudur. Son derece ince olan ( $<100\text{\AA}$ ) bu tabakaya üçüncü faz adı da verilir (Volmer, 1939).

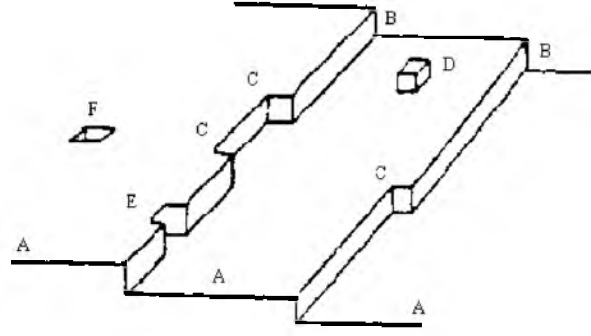


Şekil 2.3. Çıkmızsız kristal büyüme yöntemi a) İstenilen pozisyona hareket b) Tamamlanmış tabaka, c) Yüzey Nükleasyonu

Bir kristalin büyüme hızı, adsorpsiyon tabakasının oluşum hızı ile partiküllerin bu tabaka tarafından bu tabakadaki partiküllerin kristal sistemi tarafından yakalanma hızlarına bağlıdır. Bu ikinci aşama çok daha hızlı gerçekleşir. Bu sebepten dolayı olayda asıl etkin olan adsorpsiyon tabakasının oluşum hızıdır.

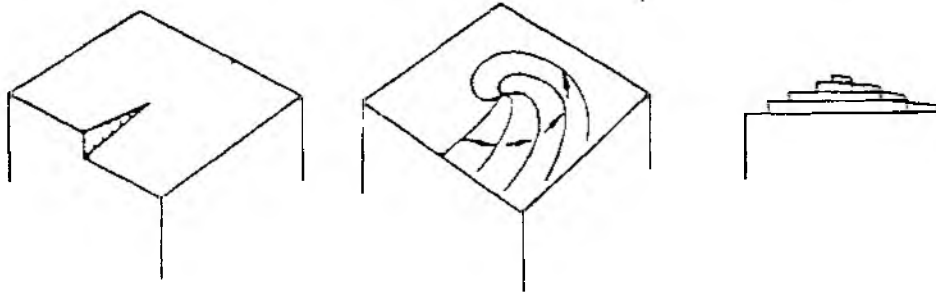
Bu teori daha sonra Kossel (1934) tarafından geliştirilmiştir. Kossel partikülün bir yüzeye bağlanması için Coulomb kuvvetlerini hesaba katar. Yüzeylerin çeşitli durumları için Kossel enerjileri hesaplanmıştır. Birleşme sonucu açığa çıkan enerji ne kadar büyükse kristal o noktalardan büyür (Kossel, 1934).





**Şekil 2.4.** Kosel modelinin bir kristal yüzeyinde büyümeyi gösteren düz yüzey(A) basamaklar(B), kırıklar(C), yüzeyde adsorpsiyonla büyüyen üniteler(D), kenar boşlukları(E), yüzey boşlukları(F)

Diğer bir teori olan Burton-Cabera-Frank (BCF) teorisine göre ise, kristaller nadir olarak, yüzeylerinde hiçbir bozukluk olmadan katman katman büyürler. Şekil 2.5'te görülen kusurlar her zaman söz konusudur. Ayrıca birçok yanlış yerleşmeler veya çıkıntılar mevcuttur. Kristal büyümesi için en önemli olanı burğu çıkıklarıdır. Burğu çıkıkları meydana geldikten sonra kristal yüzü, Şekil 2.5'te görüldüğü gibi spiral merdiven şeklinde büyür.



**Şekil 2.5.** Burğu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi

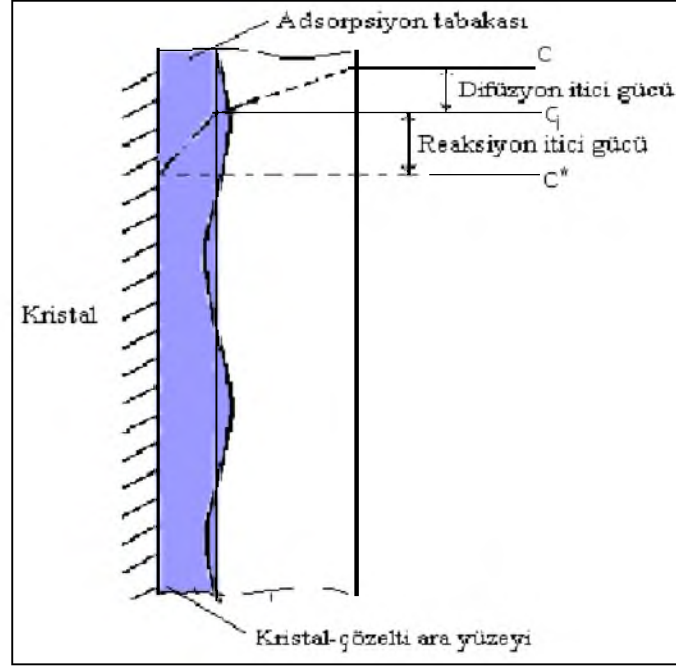
Burton, Cabrera ve Frank tarafından geliştirilen bu teoride kristal büyüme hızının, düşük aşırı doymunluklarda relatif aşırı doymunluk  $\delta$ 'nın karesi ile yüksek aşırı doymunluklarda ise  $\delta$  ile orantılı olduğu gösterilmiştir. Dolayısıyla BFC teorisi matematiksel olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$R = A\delta^2 \tanh\left(\frac{B}{\delta}\right) \quad (2.13)$$

Burada A ve B sıcaklığa bağlı sabitleri,  $\delta$  ise relatif aşırı doymunluğu göstermektedir (Burton et al., 1951).

### 2.1.5.3. Difüzyon teorileri

Noyes (1897) ve Whitney (1897), büyümekte olan bir kristalin yüzeyine katı madde birikimini, bir difüzyon prosesi olarak tanımlayan ilk kişilerdir. Bunlar, kristalizasyon olayını çözünme olayının tersi olarak görerek her iki prosesin katı madde yüzeyi ile çözelti arasındaki konsantrasyon farkı tarafından kontrol edildiğini bulmuşlar ve aşağıdaki denklemi ileri sürmüşlerdir (Noyes and Whitney, 1897).



Şekil 2.6. Kristalizasyon itici güçleri

$$R_G = \frac{dm}{dt} = k_m A (C - C^*) \quad (2.14)$$

Burada  $m$ ; kristal yüzeyinde  $t$  süresince biriken madde miktarı,  $A$ ; kristalin yüzey alanı,  $C$ ; çözeltideki katı konsantrasyonu,  $C^*$ ; denge konsantrasyonu değeri ve  $k_m$ ; kütle transfer katsayısıdır.

Daha sonraları Berthoud (1912) ve Valetton (1921) kristal yüzeyinde madde birikiminin iki adımda gerçekleştiğini ileri sürmüşler. Bunlardan birincisi; çözelti ortamında katı moleküllerin katı yüzeyine taşınımını ifade eden difüzyon adımı ve bunu takiben yüzeye gelen katı moleküllerin kristal şebekesine birinci derecedeki bir reaksiyonla yerleşmesini ifade eden reaksiyon adımıdır. Farklı konsantrasyon etkileri altında bulunan bu iki adım yukarıdaki şekilde gösterilebilir. Şekil 2.6'ya göre difüzyon ve reaksiyon adımı matematiksel olarak şu eşitliklerle ifade edebiliriz.

$$R_G = \frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) \text{ difüzyon kademesi} \quad (2.15)$$

$$R_g = \frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C^*) \text{ reaksiyon kademesi} \quad (2.16)$$

Burada;  $k_d$ ; difüzyon kütle transfer katsayısı,  $k_r$ ; hız sabiti,  $C$ ; kristal-çözelti ara fazındaki katı madde konsantrasyonudur.

Eşitlik 2.15 ve 2.16 pratikte uygulanması oldukça zordur. Çünkü ölçülmesi oldukça zor  $C_i$  ara yüzey konsantrasyonu terimini içerir. Dolayısıyla bu eşitlikler yerine toplam konsantrasyon terimi içeren toplam büyüme hızı şu şekilde yazılabilir.

$$R_g = \frac{dm}{dt} = K_g A (C - C^*)^g \quad (2.17)$$

Burada;  $K_g$ ; toplam büyüme hız katsayısı,  $g$ ; toplam büyüme hız derecesi olarak ifade edilir. Daha sonra yapılan deneysel çalışmalar eşitlik 2.16'da gösterilen reaksiyon adımının birinci dereceden değil de daha farklı derecelerde olabileceğini göstermiştir. Buna göre reaksiyon adımı;

$$R_g = \frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C^*)^r \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilmiştir.

Kararlı şartlarda çalışan bir sistemde eşitlik 2.15, 2.16, 2.17 birbirine eşit olmak zorundadır. Difüzyon ve reaksiyon adımlarının ortak etkisinin görüldüğü bir eşitlik türetmek için eşitlik 2.15 ve 2.18'de geçen  $C_i$  ara konsantrasyonunu elimine edilirse;

$$R_g = \frac{dm}{dt} = k_r (\Delta C - \frac{R_g}{k_d})^r \quad (2.19)$$

elde edilir.

$r=1$  alınırsa;

$$R_g = \int \frac{k_d k_r}{(k_d + k_r)} \Delta C \quad (2.20)$$

Aynı şekilde  $r \neq 1$  ise bu yüzey reaksiyonunun konsantrasyonla değişiminin lineer olmadığını gösterir. Örneğin;  $r=2$  için eşitlik 2.19

$$R_g = k_d \left[ \left( 1 + \frac{k_d}{2k_r} \Delta C \right) - \left\{ \left( 1 + \frac{k_d}{2k_r} \Delta C \right)^2 - 1 \right\} \right] \Delta C \quad (2.21)$$

şeklini alır.

Eşitlik 2.21’de geçen  $k_d$  ve  $k_r$  değerlerini bulmak oldukça zor olmasına rağmen Sobczack eşitlik 2.21’i  $r = 2$  olarak integral metodu ile lineer hale getirmiş  $k_d$  ile  $k_r$  değerlerini bulmuştur. Dolayısıyla bu metod  $r = 2$  kabulünü yapmıştır. En genel form olan eşitlik 2.19 Şahin ve arkadaşları (2000) ve Şahin (2000) tarafından bütün farklı  $r$  değerleri için herhangi bir kabul yapmadan hem genetik algoritma ile hem de basit bir bilgisayar programı ile  $k_d$ ,  $k_r$  ve  $r$  değerlerini yüksek hassasiyette bulmuşlardır (Şahin ve ark., 2000 ; Şahin, 2000).

## 2.2. Nükleasyon ve Nükleasyon Çeşitleri

En genel anlamda aşırı doymun çözelti içinde yeni kristallenme merkezlerinin oluşumu olarak adlandırılır.

Nükleasyonu temel olarak primer nükleasyon (birincil nükleasyon) ve sekonder nükleasyon (ikincil nükleasyon) olmak üzere iki kısma ayrılır:

### 2.2.1. Birincil nükleasyon

Berrak bir çözeltilde yeni kristal merkezlerinin oluşumu olarak bilinir. Birincil nükleasyon kendi arasında homojen ve heterojen nükleasyon olmak üzere ikiye ayrılır:

#### 2.2.1.1. Homojen nükleasyon

Saf ve berrak bir çözelti içinde gerekli şartların sağlanmasıyla yeni kristal merkezlerinin oluşmasına homojen nükleasyon denir. Bu gün bile homojen bir çözeltilde yeni kristal merkezlerinin oluşumu üzerine kesin bir fikir birliğine varılmış değildir. Fakat bimoleküler katılma ile kristalleri tek çekirdek boyutuna ulaşan homojen nükleasyonun başlangıcı olarak kabul edilmektedir (Nielsen, 1964; Volmer, 1939).

Homojen nükleasyonun hızı ise aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$J=k_n \cdot (\Delta C_{\max})^m \quad (2.22)$$

m: nükleasyon hız mertebesi

$k_n$ : nükleasyon hız sabiti

$\Delta C_{\max}$ : maksimum verilen aşırı doymunluk

### 2.2.1.2. Heterojen nükleasyon

Heterojen nükleasyon; yabancı bir katı yüzeyin sebep olduğu nükleasyondur. Heterojen nükleasyonun teorik olarak Volmer (1939) tarafından açıklanmıştır.

Yabancı yüzeylerin aşırı doymun çözeltilerde yüzey gerilimi üzerine olan etkisinden yola çıkarak;

$$G_{\text{heterojen}} = G_{\text{homojen}} \cdot \theta \quad (\theta < 1) \quad (2.23)$$

Bu eşitliğe göre aşırı doymun çözeltilerde yabancı yüzeylerin bulunması halinde düşük aşırı doymunluklarda nükleasyonu gerçekleştirmek mümkündür (Volmer, 1939).

### 2.2.2. İkincil nükleasyon

Aşırı doymun çözeltilerde ortamında kristallerin bulunması metastabil bölgeyi daraltır. Dolayısıyla nükleasyonu daha düşük aşırı doymunluklarda mümkün kılmaktadır. Ortamda bulunan bu kristallerin sebep olduğu yeni nüklelerin oluşumuna ikincil nükleasyon denir.

İkincil nükleasyonu açıklamak için birçok teori ortaya atılmıştır. Bu tip nükleasyonu şu mekanizmalar ile tanımlayabiliriz:

**1) Başlangıç Kırılması:** Çözeltide bulunan ana kristal yüzeyinde zayıf yapıli kritik çapı daha büyük kristallerin ayrılması sonucu oluşur.

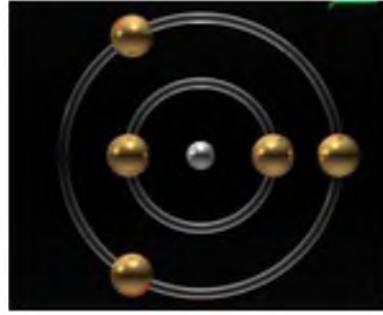
**2) İğne Kırılması:** Yüksek aşırı doymunluklarda kristaller iğnemi ve dentrik yapıda büyürler. Oldukça zayıf olan bu yapılar kırılarak çözelti içinde yeni kristal merkezi gibi davranırlar.

**3) Çarpışma Ufalanması:** Yüksek karıştırma hızlarında büyümekte olan kristallerin kenarlarından ve zayıf noktalarından kırılarak ana kristalden ayrılırlar. Bu tip kristaller de çekirdek gibi davranırlar (Ting, 1934; Strickland, 1968).

## 2.3. BOR VE BOR BİLEŞİKLERİ

### 2.3.1. Bor Elementi

Bor (B) elementi periyodik tablonun IIIA grubundaki tek ametaldir (Şekil 2.7). 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  $^{10}\text{B}$  ve % 79.69-80.90 oranında bulunan  $^{11}\text{B}$  olmak üzere iki kararlı bor izotopu vardır. Bu izotoplardan  $^{10}\text{B}$  maden cevherinin çoğu Türkiye’ den olmak üzere Türkiye ve Kaliforniya’ dan elde edilir.  $^8\text{B}$ ,  $^{12}\text{B}$  ve  $^{13}\text{B}$  izotopları ise bir saniyeden daha az yarılanma ömrüne sahiptir. Termal nötronların absorpsiyonu için gerekli geçiş bölgeler  $^{10}\text{B}$  izotopunda çok fazla bulunur ( $3.835 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2 (3835 \text{ barn})$ ). Bu nötron absorpsiyonu  $\alpha$ -partiküllerini oluşturur.



Şekil 2.7. Borun atomik yapısı

Borun evrensel bolluğu çok düşüktür. Ancak meydana gelişi 2 nedenden dolayı çok şaşırtıcıdır. İlki bor izotopları 1 yıldızın termonükleer reaksiyonlarının oluşum zincirinde bulunmaz. İkincisi ise B bir yıldızın aşırı termal koşullarında ortamda bulunamaz. Bu nedenle bor oluşumunun spallation denen bir proseste interstellar gazın kozmik ışın bombardımanında meydana geldiği önerilir (Greenwood and Earnshaw, 1984).

B ton başına 3 g’ lık bir konsantrasyonla yer kabuğunda bulunan en yaygın elli birinci elementtir. Yaygın B minerali tourmalindir. Bu yaklaşık %10 B içeren bir alüminyum borosilikat kompleksidir. Bununla beraber diğer maden cevherleri alkali ve toprak alkali boratlarıdır. Bunlar, B’ un 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 California ’nın Mojave çölünde bulunur.

### 2.3.2. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kristal B, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. B kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Kristal B kimyasal olarak inerttir. B hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş B, derişik nitrik asit ile yavaş oksitlenir. B' un fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

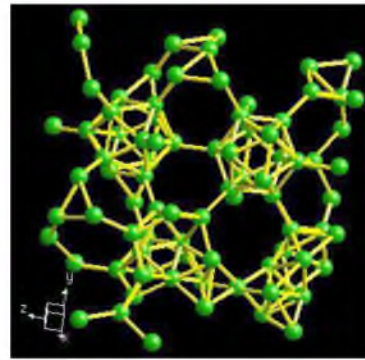
Çizelge 2.1. Borun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri

Atom ağırlığı	10.811±0.005g/mol
Kaynama noktası	2500°C
Yoğunluğu	2.34g/cm <sup>3</sup>
Oksidasyon sayısı	3
Elektro negatifliği	2.0
İyonlaşma enerjisi	191 kcal/g atom
Sertliği	9.3 Mohs
Atom yarıçapı	0.98
Fuson ısısı	5.3 kcal/g atom
Buharlaşma ısısı	128 kcal/g atom
Kristal yapısı	hexagonal

Elmaktan sonra en sert madendir. Stratejik değere sahip B mineralleri doğada yaklaşık 230 çeşittir. Bunlardan ticari değere sahip olanları ise boraks (tinkal), kemit (razorit), kolemanit, uleksit, propertit, pandemit ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> tir. B' un elementel ve kristal yapısı Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8.a.) Borun elementel yapısı



Şekil 2.8.b.) Borun kristal yapısı

B 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) oluştuğu saptanmıştır. En büyük borat yatakları kimyasal çökeltme

sonucu gölsey ortamlarda meydana gelmiştir. Bunlar genellikle kil, kil taşı, volkanik kül, kireçtaşı ve benzer gölsey tortul katmanlarıyla ara katmanlıdır. Volkanik etkinlikle eşzamanlı oluşan sıcak su kaynakları ve hidrotermal çözeltiler, B elementinin oluşması için en uygun ortamlardır (Greenwood and Earnshaw, 1984).

Borat yataklarının kimyasal çökelme sonucu gölsey 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 gölsey ortamlar dışında, deniz ortamında oluşan tuz yatakları içinde de rastlanmaktadır. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar çoğunlukla ekonomik değere sahip değildir. B mineralleri bundan başka, yeraltındaki magmanın yeryüzüne yükselirken kristalleşmesi sonucu oluşur. Magmanın yeraltından yükselirken sokulum yapması ve yüzeye yaklaşırken soğuması sırasında çevredeki farklı kayaçların yüksek ısı ve basınçtan etkilenmesi de B elementini oluşturur (Greenwood, Earnshaw, 1984).



### 2.3.3. Borat Mineralleri

Başlıca borat mineralleri Çizelge 2.2.' de listelenmiştir. Daha geniş liste literatürde mevcuttur. Bilinen borat bileşiklerinin kristal yapıları derlenmiştir.

Çizelge 2.2. Borat mineralleri

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

Çeşitli alkali ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki çözünürlükleri Çizelge 2.3'te verilmiştir (Greenwood and Earnshaw,1984).

**Çizelge 2.3.** 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	7.50
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	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 2.3' 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
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	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	

### 2.3.3.1. Sodyum Boratlar

#### 2.3.3.1.1. 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 g, kristal yapısı monoklinik, spesifik ısısı 1.611 kJ/(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 (Randolph and Puri, 1981). Boraks pentahidrat ile dekahidrat eğrileri 60.6 - 60.8 °C de çakışmaktadır. Bunun anlamı 60.6 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda hazırlanan doymuş boraks dekahidrat çözeltisi bu kritik sıcaklığın altına soğutulduğunda boraks pentahidrata ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) kristallenir.

#### 2.3.3.1.2. Sodyum Pentaborat Pentahidrat

Sodyum pentaborat pentahidrat  $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Na}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; formül ağırlığı 295.11 g, monoklinik yapılı, doğada sborgite minerali şeklinde bulunur. Isı kapasitesi, entropisi ve diğer termal ölçümleri 15- 45 K arasında yapılmıştır (Furukawa, 1964). Sodyum pentaborat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  mol oranı 0.2 olan bir çözeltide kristalizasyonla kolaylıkla elde edilebilir. Tek kristal X- Ray çalışmalar Sodyum pentaborat pentahidratın  $\text{Na}_2[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  yapısında olduğunu göstermiştir (Merlino and Sartori, 1972).

#### 2.3.3.1.3. 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 Si, C, Mg, Ca ve organik bileşikler gibi safsızlıklara karşı oldukça hassastırlar. Dünya ülkelerinin B 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 (Lyday, 1981). 1986 yılında Türkiye yaklaşık bir 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 (Williams, 1989). Bu sıcaklığın artmasıyla deterjandaki fosfat yerine perborat kullanımı artmıştır.

### 2.3.3.2. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar

#### 2.3.3.2.1. Dipotasyum Tetraborat Tetrahidrat

Dipotasyum tetraborat tetrahidrat, ( $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ), molekül ağırlığı 305.49 g, kristal yapısı ortorombik olup, borakstan daha çok suda çözünür. Potasyum tetraborat tetrahidrat 65 °C de hiçbir kristal suyunu kaybetmeden kurutulabilir. Potasyum tetraborat tetrahidratın bozunması 85 ve 115 °C'de atmosferdeki suyun kısmi buhar basıncına bağlı olarak başlar. Termogravimetrik çalışmalar göstermiştir ki iki mol su 112 ile 140 °C arasında kaybolurken bir mol su 200-230 °C ve en son kalan bir mol su ise 250-290 °C' de kaybolmaktadır (Haladjian and Carpeni, 1960). 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 (Marezio et al, 1963).

Kapalı formülü  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  şeklinde olan potasyum tetraborat tetrahidratın açık formülü  $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$  şeklinde olduğu belirlenmiştir (Mullin, 1970).  $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$  formülüne bakıldığında potasyum tetraborat tetrahidratın yapısında bulunan iki mol suyun iki molü yapı suyu (OH) gruplarında gelen kalan iki molü de kristal suyu olduğu kolaylıkla görülebilir. Potasyum tetraborat tetrahidrat yağlayıcı olarak (Kazuhiro and Takeo, 2004), cam aksamlarda (Toyoyuki and Hiroaki, 2003), dezenfektan olarak (Zhenze and Joseph, 2003), lenslerin bakımında (Xia and Simpson, 1999; Dchris and Joseph, 2000) ve deterjanlarda (Andrea and Guy, 1994) kullanım alanı bulmuştur.

#### 2.3.3.2.2. 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 g, 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 (Furukawa,1964).  $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$  normal şartlar altında stabildir. Dehidratasyon ısı 106-134 °C arasında 110.8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Haladjian and Carpeni, 1960). Potasyum pentaborat tetrahidratın termal stabilitesi bulunduğu ortamdaki suyun kısmi buhar basıncına oldukça bağlıdır.

Potasyum pentaborat tetrahidratın katı hal formülü sodyum pentaborat pentahidrata (Heller and Boschke,1984) benzer olarak  $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot H_2O$  şeklinde gösterilir (Andrea and Guy, 1994). Potasyum pentaborat tetrahidrat,  $H_3BO_3$  ve KOH' in sulu ortamda reaksiyonunun  $B_2O_3/K_2O$  mol oranının beş civarında tutulmasıyla elde edilebilir (Walton, 1967; Randolph and Puri, 1981). Bazı çalışmalarda ise KOH yerine  $K_2CO_3$  kullanılmıştır (Furukawa, 1964).



Potasyum pentaborat, endüstrinin birçok dalında kullanım alanı bulunur ve bu kullanım alanları günden güne artmaktadır. Potasyum pentaboratın kullanım alanlarının birçoğu patentleşmiş durumdadır. Potasyum pentaborat tetrahidratın yağlama yağlarında katkı maddesi olarak (Kazuhiro, 2006; Kazuhiro, 2004; Kazuhiro, 2000; Sano, 2007; Komatsubara, 2001), reçine ve killerde (Toyosumi, 2001; Aston, 2003; Christiansen, 2004), betonlarda, yangın geciktirici olarak (Chatterji and Heatman, 2006), sıvı deterjanlarda (Smith, 1965), metal boyalarında (Wolk, 2007), özel B camlarda (Alton, 1943), deodorantlar (Galleguillar, 1995) v.b. gibi birçok endüstri alanında kullanılmaktadır.

#### **2.3.3.2.3. Diamonyum Tetraborat Tetrahidrat**

Diamonyum tetraborat tetrahidrat,  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  veya  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  formülüyle gösterilmekte olup molekül ağırlığı 263.37 g, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 1.58 g/mL 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  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dur (Janda and Pickardt, 1981).

#### **2.3.3.2.4. Amonyum Pentaborat Tetrahidrat**

Amonyum pentaborat tetrahidrat,  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  veya  $(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , molekül ağırlığı 273.13 g, spesifik ağırlığı 1.567 g, 301.2 K'deki ısı kapasitesi 359.4 J/(K mol) ve ortorombik  $\alpha$ - formu, monoklinik  $\beta$ - formu olmak üzere iki ayrı kristal yapıya sahiptir.  $\alpha$ - form kristalizasyonla elde edilebilmekte olup, Amonyum pentaborat tetrahidratın ticari olarak satılan şeklidir.  $\beta$ - formu ise yavaş kristalizasyonla üretilmektedir. Amonyum pentaborat tetrahidratın geniş bir sıcaklık aralığındaki ısı kapasitesi literatürde verilmiştir (Furukawa, 1964). 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 (Strange and Clark, 1959). Pentaboratın X-Ray ile belirlenen yapısı Na ve K bileşiklerine benzemektedir olup  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$  şeklindedir (Dchris and Joseph, 2000).  $\alpha$ - formunun yapısal formülü  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta$ - formunun yapısal formülü ise  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir (Solans and Workers, 1983).

### 2.3.3.3. Lityum Boratlar

Lityum boratın iki bileşiği ticari öneme sahip olup bunlar tetraborat trihidrat ve metaborat hidratlardır. Dilyum tetraborat trihidrat,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  şeklinde gösterilip, 1.188 g/mL yoğunluğa sahiptir. Lityum Tetraborat Tetrahidrat,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile lityum hidroksitin aşırı doygun çözeltilerinde birkaç saat kaynatılıp ancak jelatinimsi 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  $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  yapısında olup kristal yapısı hekzagonal, yoğunluğu 1.825 g/mL dir. Yapısal formülü  $[\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$  şeklindedir. 70 °C'ye kadar ısıtıldığında altı mol suyunu, kalan iki mol suyunu ise 140-280 °C arasında kaybeder (Bouaziz, 1962).

#### 2.3.3.3.1. Lityum Metaborat Dihidrat

Lityum metaborat dihidratın katı haldeki kristal yapısı  $\text{LiB}(\text{OH})_4$  şeklinde olup, sodyum metaboratın yapısıyla benzerlik göstermektedir (Block and Perloff, 1963). Lityum metaborat dihidrat ortorombik yapıda kristallenmekte, kristal yoğunluğu 1.825 g/mL ve 36.9 0 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kendi çözeltilisinde lityum metaborat octahidrat ( $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) olarak kristallenmektedir. Lityum metaborat dihidratın 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 (Nabuyoshi and Takahide, 2006). Lityum metaborat dihidratın üretimi  $\text{LiOH}$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in sulu ortamdaki reaksiyonu  $\text{Li/B}$  mol oranı 1:1 civarında tutulmasıyla üretilebilir (Bouaziz, 1962).

Lityum metaborat dihidrat endüstrinin birçok dalında kullanım alanı bulmuş ve bu kullanım alanları günden güne artmaktadır. Kullanım alanlarının bazıları sıralayacak olursak; tekrar şarj edilebilen pillerin üretiminde (Zhang and Meijie, 2002), lityum iyon pillerinde (Appleby et al, 2008) cam ve seramik sanayinde (Appleby et al, 2008), silikat analizinde (Ingamells, 1970), ve inorganik polimerlerin hazırlanmasında (Levasseur, 2009) kullanılır.

Yukarıda verilen kaynaklar yüzlerce kaynaktan seçilmiş 9-10 tanesidir. Sonuç olarak bu kadar yaygın kullanım alanına sahip olan bu B bileşiklerinin üretim yöntemleri ve şartları hakkında literatürde bilgiler gizli tutulmakta, bu nedenle dünya B rezervlerinin yaklaşık % 70'ini elinde bulunduran ülkemiz için ticari değeri olan Lityum metaborat dihidratın 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.

#### **2.3.3.4. Kalsiyum İçeren Boratlar**

##### **2.3.3.4.1. 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 g, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.42 g/ml, 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 (Gurevich and Sokolov, 1976). 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 doymuş çözeltilerin yavaş soğutulmasıyla elde edilebilir. Kolemanit 480 °C'de hızlı bir şekilde bozunarak suyunu kaybeder ve düşük döküm yoğunluklu susuz bir yapıya dönüşür (Cipriani, 1958). Kolemanit kristal yapısındaki anyon kısmı  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$  şeklinde gösterilir.

##### **2.3.3.4.2. Sodyum Kalsiyum Pentaborat Oktahidrat**

Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat,  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  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 g, kristal triklinik, özgül ağırlığı 1.95 g/mL olup doğada üleksit minerali olarak bulunur. Bu bileşik 110 g  $\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{OH})_6$ , 40 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 100 g boraks, 450 g  $\text{CaCl}_2$  ve 2.5 litre su kullanılarak kristallendirmeyle elde edilir (Williams, 1989). Üleksit probertite,  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 80-100 °C arasındaki nemli numuneye aşı kristali ilave edildiğinde yavaşça dönüşür. Üleksit kristalleri ısıtıldığında 80-100 °C arasında dört 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 (Ghose and Clark, 1978)

##### **2.3.3.4.3. 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 g, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.14 g/mL olup doğada probertit şeklinde bulunur. Probertit 60 °C civarında bir kısım boraks ile iki kısım üleksitin karıştırılıp ısıtılmasıyla hazırlanabileceği gibi (Palache and Frondell, 1957) 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 iki mol suyun 100 °C'ye kadar, dört mol 100-180 °C arasında ve kalan dört mol suyun ise numunenin yavaş ısıtılmasıyla 400 °C'de kaybettiği belirlenmiştir.

### 2.3.3.5. Baryum Boratlar

Baryum boratlar, baryum metaboratın üç hidrati ( $BaO \cdot B_2O_3 \cdot XH_2O$ ) bilinmektedir. Hem tetrahidrat (Kravehenko, 1965), hem pentahidrat (Kutschabsky, 1969).  $B(OH)_4^-$  anyonu içermekte ve en iyi olarak  $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot XH_2O$  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 (Vimba, 1957; 1958). Daha yüksek miktarda sodyum metaborat kullanıldığında baryum metaboratların hidrat sayısı da artar. 25 °C'de doymuş çözelti 13.5 g/L  $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$  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 (Colton and Brooker, 1958). Baryum metaborat yanmayı geciktirici katkısı olarak ve lateks boyalarda, plastiklerde, tekstilde ve kağıt üretiminde küf önleyici olarak kullanılabilir (Will and Willhalm, 1990).

### 2.3.3.6. 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.

### 2.3.3.7. Çinko Boratlar

Bir kısım çinko boratlar polimer ve kaplamada ateş geciktirici olarak kullanım için geliştirilmiştir (Woods, 1970; 1975; Neumeyer, 1973; Sprague, 1979). 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 °C'den daha düşük sıcaklıklarda boraks ile suda çözünen her Zn tuzunun karışmasıyla oluşur. X ışınları ile belirlenen yapıda çinko borat bileşiğinin ortorombik olduğu ve çinko tri borat monohidrat,  $Zn[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$  yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (Shen, 1980). Çinko boratlar,  $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$  ve  $nO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ , 130- 250 °C arasında ısıtıldığında hidratasyon sularını kaybeder (Ozols, 1973; Nies, 1972). Bu ürün boraks, çinko klorür ve NaOH içeren çözeltilerin kristalizasyonu ile elde edilir (Woods and Nies, 1973) Bu Zn bileşiği olağanüstü bir hidratasyon suyunun kararlılığına sahiptir. Bu hidratasyon suları 290 °C'ye kadar bozulmadan kalabilir. Bu termal stabilite plastik ve kauçuk gibi yüksek sıcaklıkta işlenen ürünler için bir ateş geciktirici kullanılmasını teşvik etmektedir.

### 2.3.3.8. Boron Fosfat

Boron fosfat,  $BPO_4$ , 1450 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yavaş buharlaşabilen, erimeyen bir katıdır. Normal olarak  $H_3BO_3$  ile fosforik asidin 1200 °C'deki dehidratasyonu ile



Reaksiyonu gereğince üretilmektedir. Reaksiyonun tamamlanması 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Boron fosfat 5.07 GPa (50000 atm), 500 °C'ye kadar ısıtılarak kuvarsa benzer bir boron fosfat yapı elde edilebilir. Boron fosfat heterojen asit katalizör olarak kullanılmaktadır.

### 2.3.4. Boratların Kullanım Alanları

#### 2.3.4.1. Cam Endüstrisi

Boratların ana kullanım yeri cam endüstrisidir. Bütün dünyada B kullanımının % 42'si cam endüstrisindedir.  $B_2O_3$ ; borosilikat camlar, tekstil cam elyafı ve deterjan gibi sektörlerde genişçe kullanılır.  $B_2O_3$  bileşiği;

- 1) Cam,
- 2) Deterjanlar,
- 3) Alev geciktirici,
- 4) Tarım,
- 5) Seramik,
- 6) Diğer yalıtım cam elyafının önemli bir bileşiğidir.

Bu ürünler cam endüstrisinde B bileşiklerinin ana tüketim alanını oluşturur. Düz cam ve konteyner cam gibi birçok üründe az miktarda B bileşikleri bulunabilir.  $B_2O_3$ , susuz boraks,  $H_3BO_3$  gibi B bileşikleri halinde veya boraks ya da kolemanit gibi mineraller şeklinde cama katılır.  $B_2O_3$ , çok kuvvetli bir fluktur, cam yapıcıdır. Diğer bir ifade ile devitrifikasyonu önler. Genleşmeyi düşürdüğünden ısı şoklarına dayanımı artırır (Nyvlt, 1968; Roskill, 1999).

#### 2.3.4.1.1. Yalıtım Cam Elyafı

Yalıtım cam elyafı, düz camların bileşimi ile aynı bileşimde ve lifli şekilde üretilir. Camı eritmek için  $H_3BO_3$  veya  $B_2O_3$  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  $B_2O_3$ , % 64.5  $SiO_2$ , % 3.5  $Al_2O_3$ , % 8  $CaO$ , % 3  $MgO$ , % 16  $Na_2O$  içerir. Yalıtım cam elyafı üretiminde B bileşiği olan boraks pentahidrat yaygın olarak kullanılmaktadır. Yalıtım cam elyafı, inşaat endüstrisinde, bina yalıtımlarında kullanılarak,

rulo halinde duvara veya tavana uygulanır. Boru, kazan ve tank kaplama, yalıtım panelleri, otomobiller ve ses yalıtım uygulamalarında kullanılır (Smith and McBroom, 1992).

#### **2.3.4.1.2. Borosilikat Camlar**

Borosilikat camlar cama B bileşiklerinin eklenmesiyle üretilir.  $H_3BO_3$  camın ısıl genleşme katsayısını düşürür. Bu yüzden ısıya direnç artar. Camın devitrifikasyonunu önleyicidir. B bileşikleri çizilmeye, asite dayanıklılığı artırır. Yansımayı, renk ve parlaklığı artırır. Kimyasallara direnci artırır. Cam tipine göre  $B_2O_3$  içeriği % 0.5-23  $B_2O_3$  arasında değişir. Corning firması Pyrex camda % 13.5  $B_2O_3$  kullanmaktadır. B ilavesi, B bileşiklerinden  $H_3BO_3$  ve B 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 (Kirk O., 1963). Borosilikat camlar otomobil farları, çamaşır makinasının pencere camı, fırın kapları, mutfak seramikleri ısıya dayanıklı kaplar, endüstriyel cam seramikler, ısıya dirençli şeffaf 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 (Ozols,1973; Acarkan, 2002).

#### **2.3.4.1.3. 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 kontinü lif cam elyafı üretmek için kullanılabilir. Kolemanit minerali alkali içermez ve bu özelliği nedeniyle düşük alkali borosilikat cam (E-glass) üretiminde tercih edilir. B tekstil cam elyafına, kolemanit minerali veya B bileşiklerinden  $H_3BO_3$  olarak eklenir. Modern E-glas % 6-10 oranında  $B_2O_3$  içerir.  $B_2O_3$  cama kararlılık verir. Toplam alkali içeriği, yüksek elektrik direnci sağlamak için % 1 ile sınırlandırılmıştır. Na istenmediğinden boraks ve boraks bileşikleri kullanılmamaktadır.  $H_3BO_3$  pahalı olduğundan Na içermeyen kolemanit mineralinin kullanımı tercih edilmektedir. Düşük alkali camın erimesini zorlaştırır.  $B_2O_3$  ise camın erimesini kolaylaştırır. Kolemanit minerali harmana CaO olarak da katkıda bulunur. Böylece kireç katkısı için daha az gereksinim olur (Nies, 1972; Roskill, 1999) 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 (Nyvlt, 1968; Smith and McBroom, 1992).

#### 2.3.4.1.4. 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 yapılır. Üzerine borosilikat cam kaplanır. Fiber optik, % 22 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 61 SiO<sub>2</sub>, % 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 14 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O içerir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, optik özelliklerin gelişmesine yardımcı olur (Kirk O., 1963; Cowan, 2001).

#### 2.3.4.2. 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), sert sularda kullanıldığı zaman Ca ve Mg iyonlarını sudan uzaklaştırır. Böylece yüzey aktif maddesinin verimini artırır. Ağartıcılar (perborat ve hipoklorit), oksidasyon ile lekeleri uzaklaştırır. Ağartma aktivatörü Tetra Acetyl Ethylene Daimine (TAED) veya Na 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 ağartıcı deterjanlar, ABD'de ise hipoklorit ağartıcı 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.

Bu konudaki araştırmalar devam etmektedir. Bu ağartıcıların karşılaştırılması Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4.Sodyum perborat ve sodyum hipoklorit ağartıcıların karşılaştırması

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

Ağartıcı özelliği olan sodyum perborat; boraks ve hidrojen peroksitin birlikte reaksiyonu sonucu elde edilen beyaz, katı, kararlı bir B 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 (Nyvlt, 1968). Perboratlar aktif oksijen taşıır. Perborat monohidrat deterjan üretiminde perborat tetrahidratın yerini almıştır. Çünkü monohidrat, soğuk suda tetrahidrattan daha fazla çözünmektedir (Smith and McBroom, 1992). 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 çözündür. 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.

#### **2.3.4.3. 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 B katkısı düşük sıcaklıkta cam oluşumunu sağlar. Borosilikat camlar kimyasal şoklara dayanıklıdır. Bu yüzden yüksek sıcaklık seramiklerinde değerlidir. Az bir miktar B 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 (Ulrich, 1985; Kartal ve Gürtekin, 2002).

#### **2.3.4.3.1. Seramik Sırları**

Sırlar yer karosu, duvar karosu, sofraya eşyası, sıhhi tesisat seramiği, kemik porseleni ve porselen gibi seramiklerde kullanılır. Boratların sırda kullanımını suda çözünürlüğüne göre değişir. Suda yüksek oranda çözünen B minerali boraks ve B bileşiklerinden  $H_3BO_3$ , 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  $B_2O_3$  kaynakları (boraks ve  $H_3BO_3$ ) 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,  $B_2O_3$  kaynağı olup suda çözünmez, bu yüzden bazı sırlarda çok popüler hale gelmiştir (Lyday, 1996). 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 sıra  $CaO$  ve  $B_2O_3$  katkısı sağlar. Seramik sırlarında kurşun kullanımı son yıllarda araştırılmaktadır. Kurşun zehirli olduğundan sofraya eşyalarında kullanımı yasaklanmıştır. Bazı sırların  $B_2O_3$  içeriği incelendiğinde bu oranın, kurşunlu akçinide % 10-24, kurşunsuz akçinide % 8, kurşunsuz opakta % 13, kristalinde % 19 olduğu görülmektedir (Roskill, 1999; Kartal ve Gürtekin, 2002)

#### 2.3.4.3.2. 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  $B_2O_3$  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 ürünündeki hammaddeler kuvars, feldspat ve boraktır. Emaye friti püskürtme, daldırma veya elektrostatik püskürtme ile uygulanır.  $B_2O_3$ , boraks, boraks dekahidrat veya boraks pentahidrat olarak hammaddeye % 17-32  $B_2O_3$  katılır. Bazı durumlarda  $B_2O_3$  susuz boraks veya  $H_3BO_3$  olarak katılır (Nyvlt, 1968).

#### 2.3.4.4. 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 (Bayça, 2001) 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. Çinko borat,  $H_3BO_3$  ile çinko oksidin reaksiyonu sonucu üretilen bir B bileşimidir. Çinko boratın, 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 üzerine kaplar ve oksijenle alevin temasını keserek alev almayı önler. Çinko boratlar, plastiklerde kullanılır. Çinko boratlar,  $H_3BO_3$ , boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi çözünen boratlar selülozik malzemelerde işlenerek kullanılır. Çinko boratın en yaygını  $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ 'dur (Roskill, 1999; Rhodes, 1958). 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 vinil plastiklerdir. Vinil plastiklerde çinko boratlar tek başlarına kullanılmakta veya plastiğe antimon oksit gibi diğer alev geciktiricilerle birlikte eklenmektedir.

#### 2.3.4.5. Tarım

$B_2O_3$  düşük konsantrasyonlarda gübrelere mikrobesein olarak ve yüksek konsantrasyonlarda bitki öldürücü olarak iki zıt yerde kullanılmaktadır. Dökme gübrelere B, bakır, demir, mangan, molibden ve çinko bazen kobalt elementleri mikrobesein olarak eklenir. B, granüller halinde dökme gübrenin harman bileşimine ve püskürtme işleminden önce sıvı gübreye eklenir. B eksikliğinde bitkilerde gövde kısa, yapraklar şekilsiz, kalın, kırılğan ve küçüktür. B eksikliği meyve ağaçlarında, kahve, tütün ve zeytin ağaçlarında bulunur. Elma ve armut ağaçları B eksikliğinde mantar oluşturur. Mikrobeseinli süper cins gübreler en az 200 ppm B içerir. Tarımda B kaynağı olarak en yaygın kullanılanlar  $H_3BO_3$ , sodyum oktaborat, boraks pentahidrat ve boraktır (Çizelge 2.5.). Fakat kolemanit kumlu topraklarda sıkça kullanılır. Çünkü burada aşırı çözünme problemi oluşur.

Çizelge 2.5. Tarımda kullanılan bor ürünlerinin içeriği ve gerekli miktarları

Malzeme	% $B_2O_3$	%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

B' un 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. B bileşikleri özellikle kanatlı böcekler için zehirlidir. Bu böcekler keresteyi bozarlar. Bazı böcekler kontrplağa saldırırlar. Ağacın kabuğu soyulduktan sonra her bir kontrplak kaplanma, tek tek sıcak bir konsantre B çözeltilisine derhal daldırılmalıdır.  $H_3BO_3$  ve boraks pentahidrat veya benzer formülasyon, B içeren bileşimlerdir. İşlem keresteye ne koku ne de renk verir (Nyvlt, 1968; Roskill, 1999).

#### **2.3.4.6. 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,  $B_2O_3$  yüksek sıcaklıkta C ile redüksiyonu sağlanarak yapılır. Alüminotermik yöntemi ile ferrobör üretiminde, borat konsantresi, alümina ve hematit fırında eritilir ve ferrobör alaşımı elde edilir. Alümina ile indirgenmiş B, demir ile reaksiyona girer ve % 0.25-24 B, yaklaşık % 0.5 Al ve % 2.5 Si içeren bir alaşım oluşur (Lyday, 1996; Rhodes, 1958). Bor karbür aşındırıcı zımpara taneleri veya tozu olarak kullanılır. Ticari zımpara taneleri 1-1000  $\mu m$  boyutlarındadır (Ulrich,1985). Bor karbür tozları çelik ve diğer demir malzemelerin yüzeyini sertleştirmek için kullanılır. Bu işlem borun metal yüzeyine difüzyonu ile olmaktadır. Böylece 10-1000  $\mu m$  ferrobör tabaka kalınlığı oluşur. Bu tabaka sert olması dolayısı ile aşınmaya dayanıklı bir  $Fe_2B$  tabakasıdır. Ticari ekabor tozu bu amaçla kullanılmaktadır. Ekabor % 90 SiC, % 5  $B_4C$  ve % 5  $NaBF_4$  içermektedir (Bolger, 1996)

#### **2.3.4.7. Araçlarda Yakıt**

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

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



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak özel olarak yapılmış cam hücreler, vakum erleni, muhtelif ebatlarda beherler,
- 5 litrelik cam kavanoz ve geri soğutucular
- Çeşitli ebatlarda silikon borular
- Dijital termometre
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Kağıt filtre ve huni
- Farklı boyutlardaki elek kapları

##### 3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Lityum hidroksit mono hidrat ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )
- Borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )
- Kalsiyum asetat ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ )
- Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )
- Sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ )

Kullanılan bütün kimyasallar Tekkim kimya ve Kimetsan firmalarından alınmış olup, herhangi bir işleme tabi tutulmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

##### 3.1.3. Kullanılan cihazlar

- Kriyostat
- Termostat
- Peristaltik pompa
- pH Metre
- Terazı
- Vakum pompası
- Etüv
- Elek makinesi

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Çözeltilerin hazırlanması

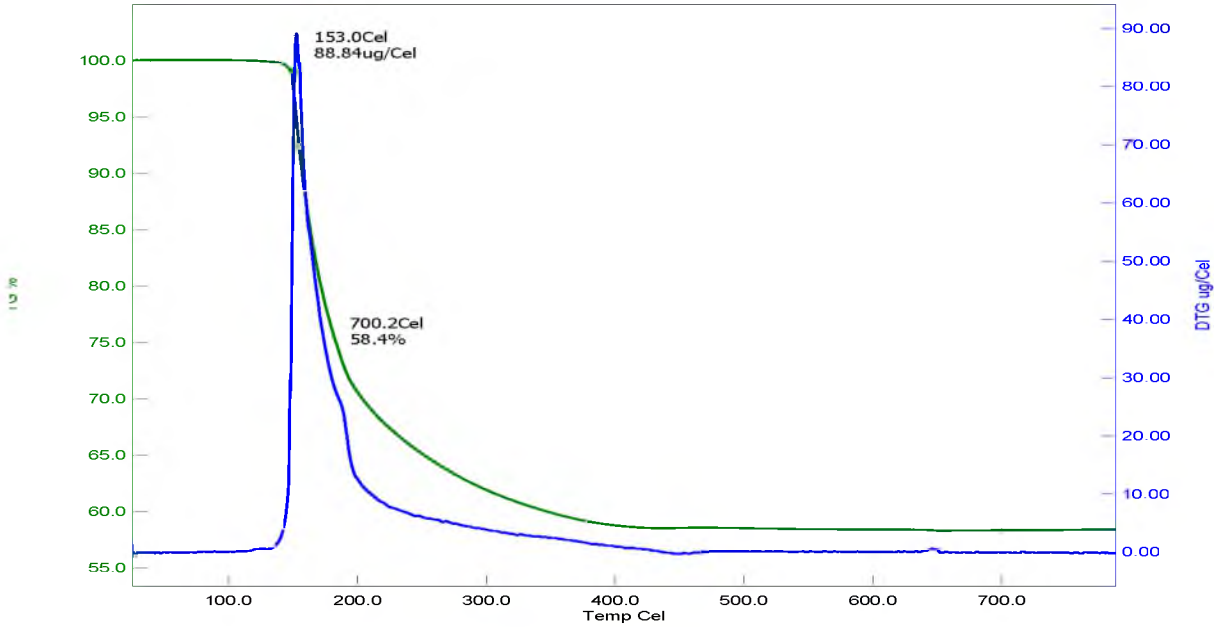
#### 3.2.1.1. Lityum metaborat dihidrat taneciklerin sentezi

Lityum metaborat dihidrat aşağıdaki eşitliğe göre sentezlenmektedir.



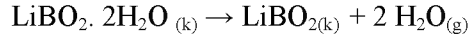
Üretilen lityum metaborat dihidratın analizi literatürde yaygın olarak kullanılan titrimetrik metotla gerçekleştirilmiştir. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği bor'un manitol ile yaptığı kompleksleşme yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Snell, 1968). Yapılan analiz sonucunda lityum metaborat dihidratın % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı, % 40.56 olarak bulunmuştur.

Ayrıca deneysel çalışmalarda elde edilen lityum metaborat dihidratın termal bozunma davranışını incelemek amacıyla TG/DTG analizi yapılmıştır. Bu amaçla 5 °C/dk. ısıtma hızıyla 800 °C' ye kadar lityum metaborat dihidrat numunesi N<sub>2</sub> ortamında ısıtıldığında elde edilen termal bozunma davranışı Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



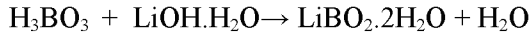
Şekil 3.1. Lityum metaborat dihidratın TG/DTG eğrisi grafiği

Şekilden görüleceği gibi lityum metaborat dihidratın yapısında bulunan 2 mol suyu tek adımda vermekte olup termal bozunma 140 °C de başlayıp 450 °C de sona ermektedir. Bu sıcaklık aralığında bozunma reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



Şekil 3.1 de DTG eğrisinden görüleceği gibi maximum bozunma 153 °C de gerçekleşmektedir. Kütledeki toplam kayıp ile literatürde verilen susuz lityum metaborat dihidratın değerleri birbiriyle eşleşmektedir. Grafikten çıkarılacak diğer bir sonuç ise TG ve DTG eğrilerinin birbirini desteklemesidir.

864.96 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 8296.1 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 586.99 g LiOH.H<sub>2</sub>O eklenerek 90 °C'de, 10 litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti, mekanik karıştırıcıyla bir gün boyunca karıştırılarak kristallendirilmesi sağlandı. Daha sonra elde edilen kristaller kurutulup elendikten sonra farklı partikül boyutlarına göre sınıflandırıldı.

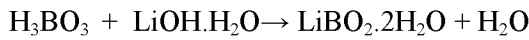


Lityum meta borat dihidratın çözünürlük değerleri aşağıdaki gibidir ([www.fmclithium.com](http://www.fmclithium.com)).

Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g/100mLsu)
30	4.6
40	7.4
60	8.4
90	12.0

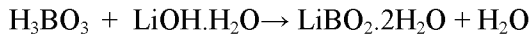
### 3.2.1.2. 45 °C Doymuş lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g LiOH.H<sub>2</sub>O eklenerek 45 °C'de 5 litrelik doymuş çözelti hazırlandı.



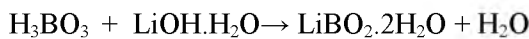
### 3.2.1.3. 50 °C Doymuş Lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

290.12 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 4428.48 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 196.89 g LiOH.H<sub>2</sub>O eklenerek 50 °C'de 5 litrelik doymuş çözelti hazırlandı.



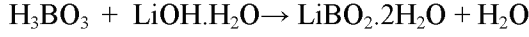
### 3.2.1.4. 60 °C Doymuş lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

302.73 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 4403.66 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 205.44 g LiOH.H<sub>2</sub>O eklenerek 60 °C'de 5 litrelik doymuş çözelti hazırlandı.



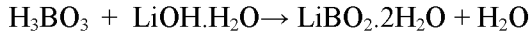
### 3.2.1.5. 500 ppm Etanol içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g  $H_3BO_3$  4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g  $LiOH.H_2O$  eklenerek 45 °C'de 5 litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 3.30 mL etanol eklenerek 500 ppm içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisi elde edildi.



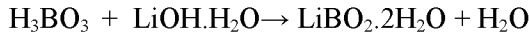
### 3.2.1.6. 1000 ppm Etanol içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g  $H_3BO_3$  4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g  $LiOH.H_2O$  eklenerek 45 °C'de 5 litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 6.60 mL etanol eklenerek 1000 ppm içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisi elde edildi.



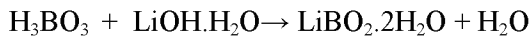
### 3.2.1.7. 2000 ppm Etanol içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g  $H_3BO_3$  4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g  $LiOH.H_2O$  eklenerek 45 °C'de 5 L doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 13.20 mL etanol eklenerek 2000 ppm içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisi elde edildi.



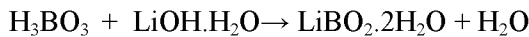
### 3.2.1.8. 50 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g  $H_3BO_3$  4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g  $LiOH.H_2O$  eklenerek 45 °C'de 5 L doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 0.263 g  $Ca(CH_3COO)_2.H_2O$  eklenerek 50 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisi elde edildi.



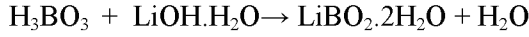
### 3.2.1.9. 100 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g  $H_3BO_3$  4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g  $LiOH.H_2O$  eklenerek 45 °C'de 5 L doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 0.555 g  $Ca(CH_3COO)_2.H_2O$  eklenerek 100 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisi elde edildi.



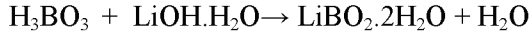
### 3.2.1.10. 200 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g  $H_3BO_3$  4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g  $LiOH.H_2O$  eklenerek 45 °C'de 5 L doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 1.25 g  $Ca(CH_3COO)_2.H_2O$  eklenerek 200 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisi elde edildi.



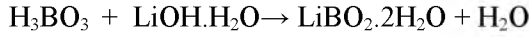
### 3.2.1.11. pH=8.50 olan lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  eklenerek 45 °C'de 5 L doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 7.54 olarak ölçüldü ve pH=8.50 oluncaya kadar ortama NaOH eklendi.



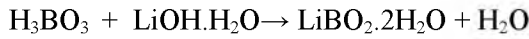
### 3.2.1.12. pH=10.20 olan lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  eklenerek 45 °C'de 5 L doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 7.54 olarak ölçüldü ve pH=10.20 oluncaya kadar ortama NaOH eklendi.



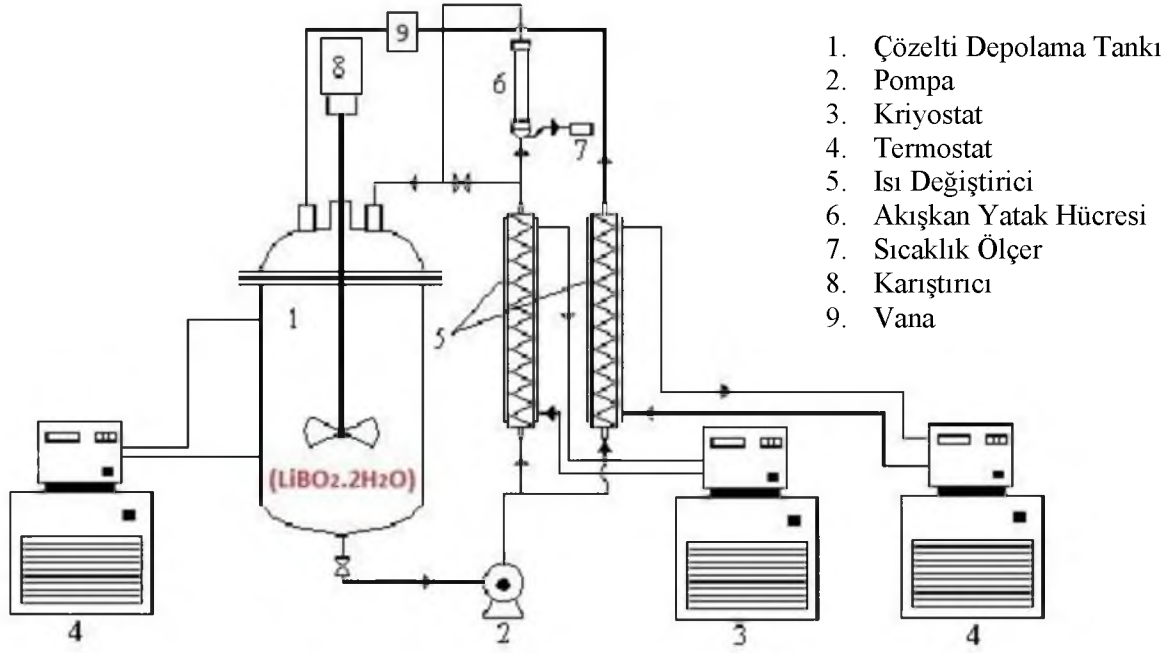
### 3.2.1.13. pH=11.00 olan lityum metaborat dihidrat çözeltisinin hazırlanışı

266.33 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  4475.39 mL saf suda çözündürülüp, daha sonra üzerine 180.74 g  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  eklenerek 45 °C'de 5 L doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 7.54 olarak ölçüldü ve pH=11.00 oluncaya kadar ortama NaOH eklendi.



## 3.2.2. Deneylerin yapılışı

Toplam büyüme hızının ölçümü için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1.'de gösterilmektedir. Tüm düzenek camdan imal edilmiş olup toplam çözelti kapasitesi 5 L civarındadır. 5 L civarındaki çözelti hacmi magnetik bir pompa vasıtasıyla sürekli olarak sistemde sirküle etmektedir. Söz konusu deney düzeneğinde sıcaklık yatağın girişine konulan termometre ile  $\pm 0.1$  °C hassasiyetle ölçülmüştür.



Şekil 3.2. Deneysel çalışmalarda Kullanılan Akışkan Yatak Sistemi

Her bir deney için yatak içerisine 1500 mg  $\pm$ 10 mg ağırlıklı incelenecek elek fraksiyonuna sahip maddenin kristalleri konularak sabit bir akışkanlaştırma hızında deneyler yürütülmüştür. Sistemde aşırı doymuluğun yaratılması soğutucuya bağlı soğutmalı termostat vasıtasıyla sağlanmıştır. Deneyler sırasında sistemde nükleasyon oluşmaması için sabit sıcaklıktaki bir termostat yardımıyla tanktaki çözelti sıcaklığının, doymuluk sıcaklığının üstünde tutulması sağlanmıştır. Düzenek üzerinde iki adet by-pass hattı mevcut olup sistemde deney süresince sirkülasyon sağlanarak sıcaklığın sabit tutulması sağlanmıştır. Deneyler 12 dakika ve bu süre boyunca her dakika başı yatak sıcaklığı termo elemanda okunarak kaydedilmiş ve bu sıcaklıkların ortalama değeri hesaplamalarda esas alınmıştır. Deney sonunda hücreye konulan kristaller by-pass hattı açılarak uzaklaştırılır oda şartlarında kurutularak tartılır. Akışkan yatakta büyütülen herhangi bir maddenin lineer büyüme hızı,

$$G = \frac{\Delta L}{t} \left[ \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (3.1)$$

formundaki bir eşitlikle verilmiştir. Burada  $m_1$  yaklaşık 1500 mg  $\pm$ 10 mg olarak alınan lityum metaborat dihidrat kristallerinin miktarı,  $m_2$  ise aynı kristallerin akışkan yatak hücresinde 12 dakika boyunca akışkanlaştırılıp çıkarıldıktan sonra bir gün hava ortamına kurutmaya bırakılıp tartılan miktarını göstermektedir.  $\Delta L$  ortalama partikül boyutunu,  $t$  ise akışkanlaştırma süresini göstermektedir. Lineer büyüme hızı ile aşırı doymuluk arasında ise

$$G = K_g \cdot \Delta C^g \quad (3.2)$$

Eşitliği mevcuttur.

Burada,  $K_g$  lineer büyüme hız sabiti,  $g$  lineer büyüme hız derecesini göstermektedir.

Deneylerde kullanılan hücreler 20 cm yükseklikte ve 1.6 cm çapında olup camdan imal edilmişlerdir.

Hücreler alt ve üst kısımlarına  $100 \mu\text{m}^2$  lik elek telleri konularak kristal kaybolması engellenmiştir.

Deney düzeneği hücreler kolayca değiştirilecek şekilde tasarlanmıştır. İçerisine kristal konulan bir hücrenin bir önceki hücreyle yer değiştirilmesi için önce by-pass hattı açılarak çözeltinin oradan akması sağlanır. Daha sonra hücreler yer değiştirilerek çözeltinin kristallerin üzerine akması sağlanır. Gerekli akışkanlaştırma debisi vanayla hassas bir şekilde ayarlanır.

Toplam büyüme hızlarının ölçülmesinde kullanılan ve gerçek kristalizör şartlarına yakın koşullar altında çalışıldığı için oldukça tercih edilen yöntemlerden biri olan akışkan yataklı ölçüm yöntemi, iki farklı şekildedir. Bunlar, diferansiyel ve entegral yöntemlerdir. Bu çalışmada diferansiyel yöntem kullanılmıştır.

### 3.2.2.1 Diferansiyel Yöntem

Akışkan yatak sisteminde en yaygın kullanılan ölçüm yöntemidir. Bu yöntem uygulanırken aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

- Yatağa konan aşı kristal adedi yataktan alınan kristal adedine eşittir.
- Sistemde nükleasyon yoktur.
- Bütün kristaller aynı boyuta ve hacim şekil faktörüne sahiptir.
- Bütün kristaller aynı çözelti ile karşılaşmaktadır.
- Kristallerin tümü aynı oranda büyümektedir.

Yapılan bu kabuller dâhilinde, akışkan yatak büyüme hücresine konulan  $N$  adet kristalin miktarı  $m_1$  ve tane boyutu  $L_1$  olarak gösterilirse kristal büyüme hızı aşağıdaki şekilde hesaplanır

Büyüme hücresine konan kristal miktarı

$$m_1 = \alpha \cdot \rho \cdot L_1^3 \cdot N \quad (3.3)$$

Büyüme hücresinden alınan kristal miktarı ise

$$m_2 = \alpha \cdot \rho \cdot L_2^3 \cdot N \quad (3.4)$$

olarak alınırsa

$$L_2 - L_1 = L_1 \cdot \left[ \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (3.5)$$

Büyüme hızı ifadesi

$$G = \frac{\Delta L}{dt} = \frac{L_1}{t} \left[ \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (3.6)$$

şeklinde elde edilir. Bu son eşitlik aynı zamanda çözünme hızı için de geçerlidir.

### **3.2.2.2. Farklı sıcaklık etkisi**

#### **3.2.2.2.1. 45 °C çözeltildeki akışkanlaşma**

45 °C’de doymuş 5 L lityum metaborat dihidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -770+375 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

#### **3.2.2.2.2. 50 °C çözeltildeki akışkanlaşma**

50 °C’de doymuş 5 L lityum metaborat dihidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -770+375 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

#### **3.2.2.2.3. 60 °C Çözeltildeki akışkanlaşma**

60 °C’de doymuş 5 L lityum metaborat dihidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -770+375 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

#### **3.2.2.2.4. Farklı partikül boyutu etkisi**

#### **3.2.2.2.5. -770 +630 Partikül boyutu**

45 °C’de doymuş 5 L lityum metaborat dihidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -770+630 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

#### **3.2.2.2.6. -630 +500 Partikül boyutu**

45 °C’de doymuş 5 L lityum metaborat dihidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+500 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum



metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

#### **3.2.2.2.7. -500 +375 Partikül boyutu**

45 °C'de doymuş 5 L lityum metaborat dihidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -500+375 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

#### **3.2.2.2.8. -375 +250 Partikül boyutu**

45 °C'de doymuş 5 L lityum metaborat dihidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -375+250 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

#### **3.2.2.3. Safsızlıkların etkisi**

##### **3.2.2.3.1. Etanol safsızlığı**

45 °C'de doymuş 5 L 500 ppm etanol, 1000 ppm etanol, 2000 ppm etanol, içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -770+375 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı. Her bir alkol ppm için ayrı bir deney yapıldı.

##### **3.2.2.3.2. Ca(II) safsızlığı**

45 °C'de doymuş 5 L 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm Ca(II) içeren lityum metaborat dihidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -770+375 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı. Her bir Ca(II) safsızlığı için ayrı bir deney yapıldı.

### 3.2.2.3.3. pH etkisi

45 °C'de doymun 5 L lityum metaborat dihidrat çözültisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözülti depolama kabına bırakılıp, başlangıç pH=7.54 olarak ölçüldü ve pH değerini 8.50, 10.20 ve 11.0'e yükseltmek için NaOH kullanıldı, hücelere de -770+375 µm boyutlarında, 1500 mg ±10 mg lityum metaborat dihidrat kristalleri konulup, 12 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı. Her bir pH değeri için ayrı ayrı deney yapıldı.

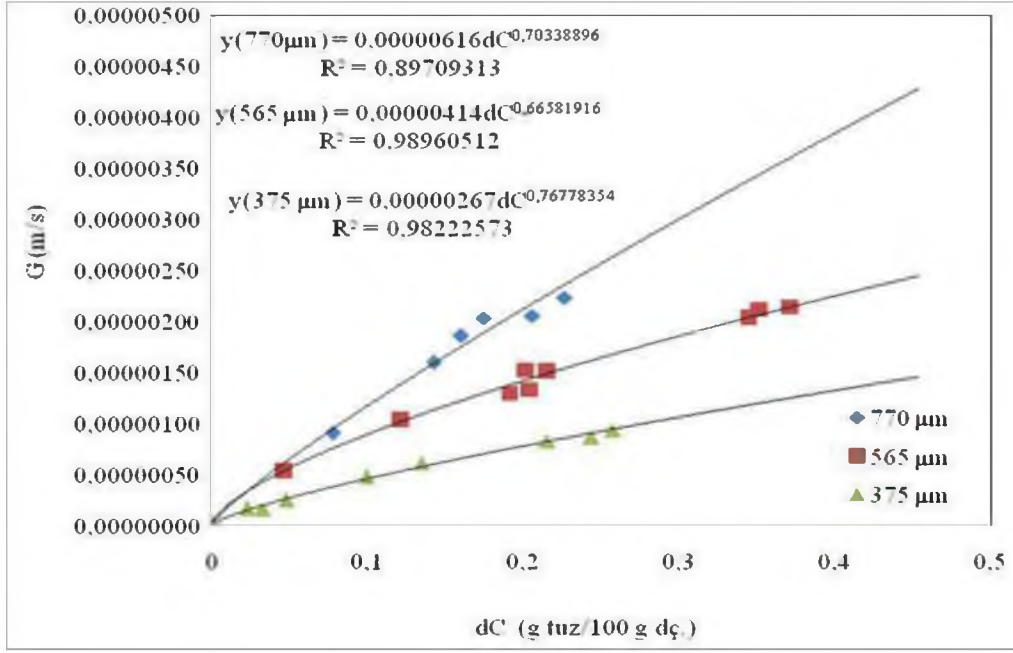
#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Lityum metaborat dihidratın kristalizasyonuna etki eden sıcaklık, partikül boyutu, çözeltinin pH ve safsızlık gibi faktörlerin incelenmesi, endüstriyel üretim için büyük önem arz etmektedir. Fakat bu etkilerin nükleasyon dahil, hepsini tek bir sistemde incelemek ve sonuca bağlamak oldukça karmaşık ve zordur. Bu nedenle, sözü edilen bu parametrelerin, farklı sistemlerde incelendikten sonra, alınan sonuçlar doğrultusunda, endüstriyel şartlarda belirlemek yerinde olur. Bu nedenle çözeltilerde metastabil bölge belirlenirken hem saf ortamın, hem de safsızlık varlığında ayrı bir sistemin kullanılması daha doğru olur. Kristal yüzeyindeki habit değişiminin hem saf ortam hem de safsızlıklar varlığında incelenmesi durumunda; tek kristal sisteminin, hidrodinamik şartların, ortamda bulunan kristallerin habit değişimine etkileri ise en iyi, akışkan yatak sisteminde incelenmektedir.

Akışkan yatakta lityum metaborat dihidrat ile ilgili çalışmaları yapılırken farklı partikül boyutunun farklı aşırı doymuluk varlığında büyüme hızlarının değişimi, farklı sıcaklıklarda aşırı doymuluk çözeltiler büyüme hızlarına etkinliği, çeşitli safsızlıklar varlığında aşırı doymulukların lityum metaborat dihidratın büyüme hızlarına etkileri ve son olarak çözelti ortamındaki pH değişiminin lityum metaborat dihidrat partiküllerinin farklı aşırı doymuluk varlığında büyüme hızlarına etkileri ayrı ayrı incelendi. Bu etkiler sırasıyla:

##### **4.1.Lityum metaborat dihidratın farklı partikül boyutundaki kristallerini büyüme hızlarına etkisi**

Bu amaçla kullanılan akışkan yatak sistemine farklı aşırı doymuluklara sahip çözeltiler geçirilerek lityum metaborat dihidratın farklı partikül boyutuna sahip kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi Şekil 4.1. de verilmiştir.

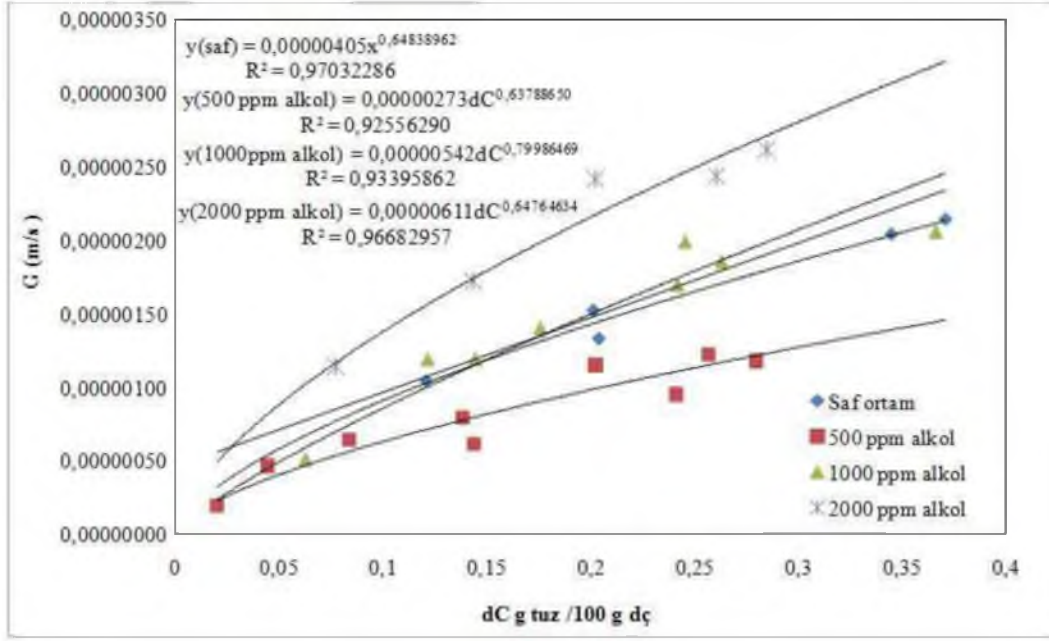


Şekil 4.1. Farklı partikül boyutuna sahip lityum metaborat dihidrat kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi

Aynı şekil üzerinde lineer büyüme hızlarının aşırı doygunluğun üstel bir fonksiyonu olarak ifadesi yer almıştır. Lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişiminin bir üs fonksiyonu ile ifade edilmesi büyümenin hem reaksiyon hem de difüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Ayrıca partikül boyutu arttıkça lineer büyüme hızları da artmakta olup bunun muhtemel nedenleri; partikül boyutunun artması ile minimum akışkanlaştırma debisinin artması ve partikül boyutu arttıkça yüzey alanının artması ile açıklanabilir. Ayrıca Şekil 4.1 üzerinde verilen farklı partikül boyutlarına ait büyüme hızların denklemlerine bakıldığında toplam büyüme hız derecesinin 0.67 – 0.77 arasında değiştiği ve toplam büyüme hız sabitlerinin de partikül boyutu arttıkça arttığı görülebilir.

#### 4.1.1. Alkol Safsızlığı

Lityum metaborat dihidratın lineer büyüme hızlarını etkileyen diğer bir parametre ise alkol safsızlığıdır. Lityum metaborat dihidrat çözeltisinde farklı alkol safsızlığı varlığında lineer büyüme hızlarının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi Şekil 4.2’ de verilmiştir.

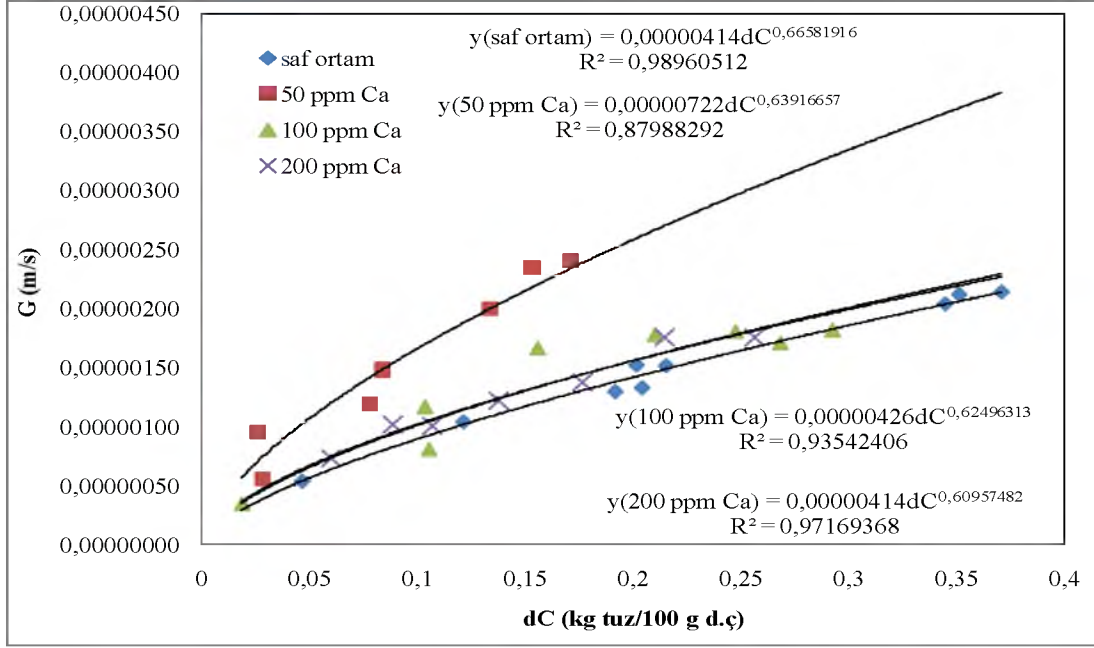


Şekil 4.2. Farklı konsantrasyonlarda alkol safsızlığı içeren lityum metaborat dihidrat çözeltileri varlığında kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi

Şekilde görüldüğü gibi 500 ppm alkol varlığında kristallerin büyüme hızları saf ortama göre azalmakta fakat bu alkol konsantrasyonlarının üzerindeki konsantrasyonlarda ise lityum metaborat dihidrat kristallerinin lineer büyüme hızları aşırı doymulukla artmaktadır. Bilindiği gibi safsızlıkların kristal büyüme hızları üzerinde farklı etkileri olmaktadır. Safsızlıklar kristallerin yüzeyine yakın adsorpsiyon tabakasına etki ederek çözeltideki iyonik dengeyi değiştirebilir veya adsorpsiyon tabakasının kalınlığına etki ederek büyüme hızlarını etkileyebilir. Diğer bir etkisi ise bazı safsızlıklar kristal yüzeyine adsorbe olmakta ve yine büyüme hızlarına etki edebilmektedir. Farklı konsantrasyonlarda alkol varlığında lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimini ifade eden formülasyon aynı şekil üzerinde verilmiştir. Şekil üzerindeki eşitliklerde görüleceği gibi toplam lineer büyüme hız derecesi 0.66 - 0.79 arasında değişmektedir. Buda tıpkı saf ortamda olduğu gibi lityum metaborat dihidratın lineer büyüme hızları hem difüzyon hemde reaksiyon kontrollü olduğunu gösterir.

#### 4.1.2. Ca(II) safsızlığı etkinliği

Kristalizasyon ortamında Ca safsızlığının bulunması oldukça önem arz etmektedir. Zira kristalizasyonda kullanılan suların çoğunda az veya çok miktarda da olsa Ca safsızlığı bulunur. Bu nedenle Ca safsızlığının kristalizasyona etkinliğinin incelenmesi oldukça önemlidir. Şekil 4.3'te de çeşitli konsantrasyonlarda Ca içeren lityum metaborat dihidrat çözeltileri varlığında kristallerin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi verilmiştir.

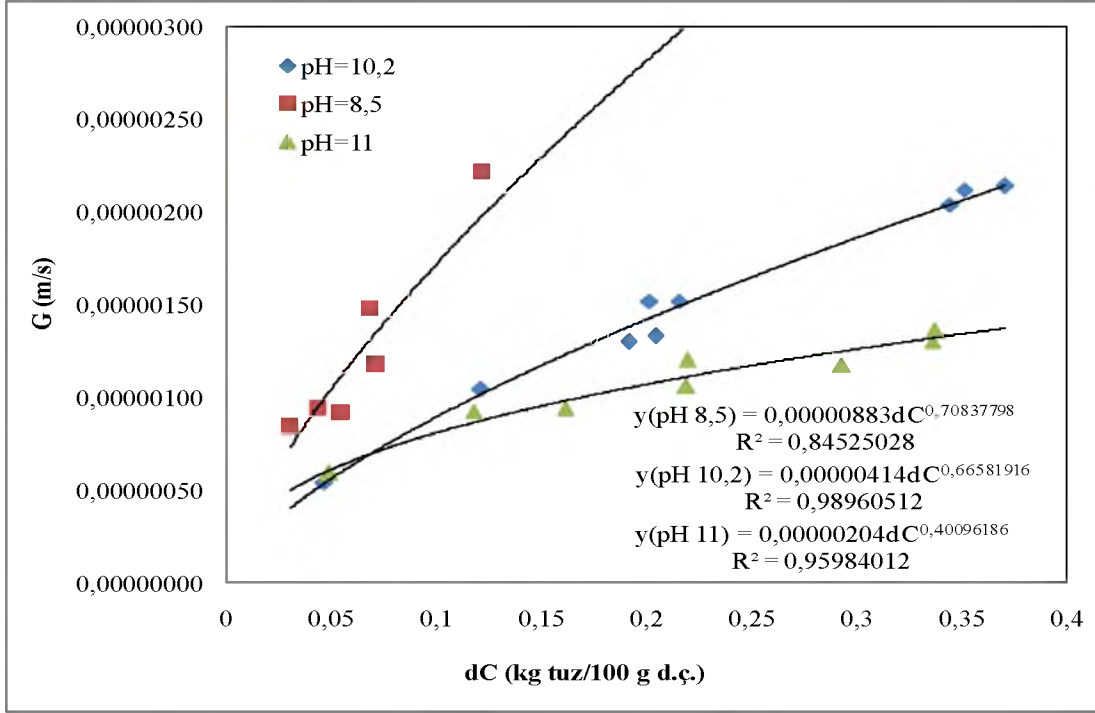


**Şekil 4.3.** Farklı konsantrasyonlarda kalsiyum safsızlığı içeren lityum metaborat dihidrat çözeltileri varlığında kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi

Şekilde görüleceği gibi çözelti ortamında Ca safsızlığı konsantrasyonu arttıkça kristallerin lineer büyüme hızları da artmaktadır. Buna bağlı olarak toplam büyüme hız sabiti değerleri de artmaktadır. Ca safsızlığının bu etkisi normalden büyük kristal üretmek için istenen bir etkidir. Bu etki düzgün kristal üretimi sağlarsa bu iyidir. Bunun için akışkan yatakta Ca safsızlığı varlığında büyütülen kristallerin mikroskopik fotoğraflarına bakacak olursak; şekillerde görüleceği gibi aşırı doymuluğun artması ile birlikte her ne kadar kristal büyüme hızları artmış gibi görünse de kristallerin Ca safsızlığı varlığındaki büyümesi zayıf bir yapıda oluşmakta ve bunun sonucu olarak kristaller elenmiş olmasına rağmen kolaylıkla kırılabilir. Bu kırılabilir kristaller endüstriyel üretimde yeni kristallerin ana yapısını oluşturabilirler.

#### 4.1.3. pH Etkinliği

Safsızlıklarda olduğu gibi çözelti ortamının pH değeri de kristal büyümesinde önemli bir faktördür. Endüstriyel üretimlerde belirli partikül boyut dağılımına sahip kristallerin üretilmesi istenir. Bu amaçla çözelti ortamının pH değerlerinin ayarlanması iyi kristal üretmek için çok yaygın kullanılan bir durumdur. Çözeltinin pH değerinin ayarlanması iyi kristal üretmek için çeşitli safsızlıkların konulmasında daha iyi ve istenen bir durumdur. Şekil 4.4'te çeşitli pH değerlerine sahip lityum metaborat dihidratın lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi verilmiştir.

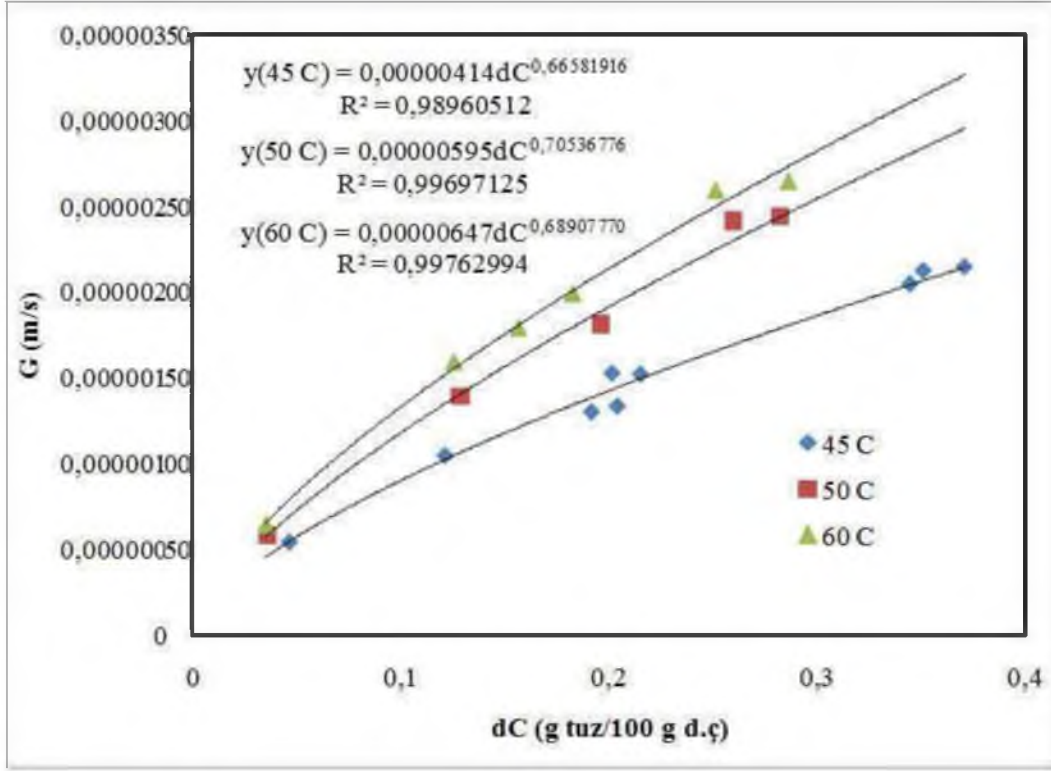


**Şekil 4.4.**Farklı pH değerlerine sahip lityum metaborat dihidrat çözeltileri varlığında kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi

Şekil 4.4'te de görüldüğü gibi çözelti ortamının pH değeri düştükçe kristallerin lineer büyüme hızlarında artmaktadır. Tıpkı alkol safsızlığında olduğu gibi bu büyüme kristal yüzeyinin düzgün büyümesi ile oluşuyorsa istenen bir durumdur. Eğer kırılğan yapıların oluşmasına neden olursa bunun için MSMPR davranışına bakılması gerekir. Şekil 4.4'te aynı şekilde lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi farklı pH değerlerine sahip çözeltiler için verilmiştir. Bunu muhtemel nedeni çözeltinin iyonik dengesi değiştiğinde kristalizasyon mekanizmasının da değişmesidir.

#### 4.1.4.Sıcaklık Etkinliği

Akışkan yatak sisteminde büyütülen bir kristale etki eden diğer bir önemli parametre ise kristalin aşırı doymun çözelti ortamında büyütüldüğü ortamın sıcaklığı olup Şekil 4.5'te farklı sıcaklıklarda doymun lityum metaborat dihidrat çözeltilerinde büyütülen kristallerin lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi verilmiştir.



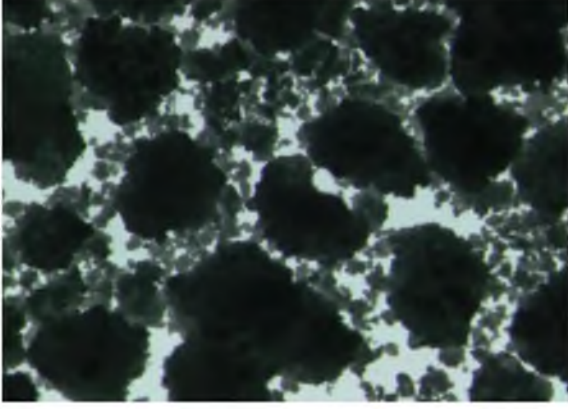
**Şekil 4.5.** Farklı sıcaklıklarda doymun lityum metaborat dihidrat çözeltileri varlığında kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi.

Aynı şekil üzerinde lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimini veren eşitlikler farklı sıcaklıklarda doymun çözeltiler için verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi hemen hemen bütün sıcaklıklarda lineer büyüme hız derecesi 0.7 civarında olup bu da sıcaklığa bağlı olarak büyüme hız mekanizmasını değişmediğini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça lineer büyüme hız sabitinin artması kristal büyümesinde difüzyon adımının etkinliğinin arttığını göstermektedir. Diğer taraftan elde edilen mikroskopik fotoğraflarda yüksek aşırı doymunluklarda kristallerde kırılğan yapıların oluştuğu aşağıdaki şekillerden de açıkça görülebilir.

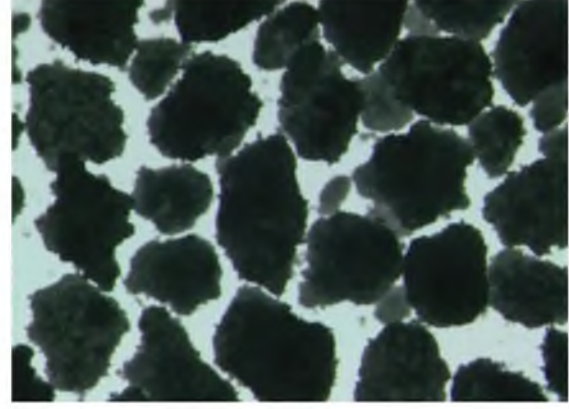


#### 4.1.5. Akışkan yatak fotoğrafları

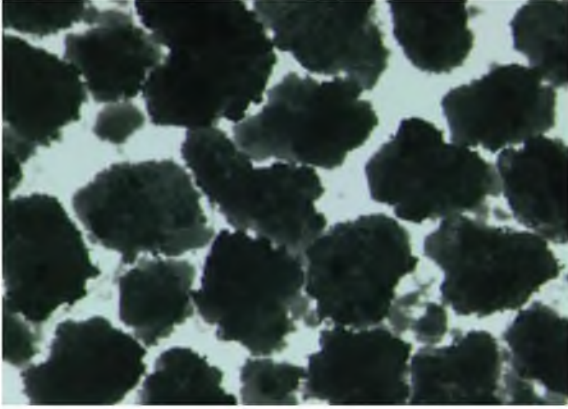
Çizelge 4.1. Akışkan yatakta yapılan deneylerin mikroskobik fotoğrafları



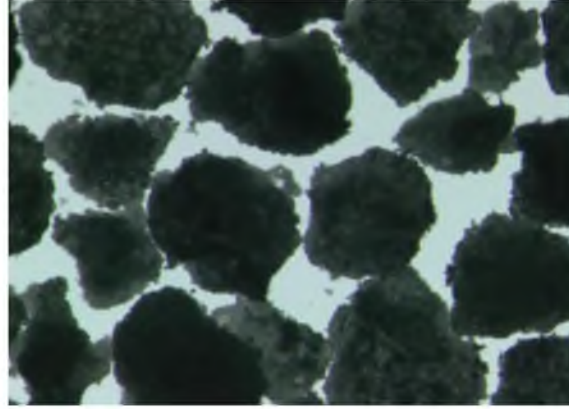
250-500  $\mu\text{m}$  Saf 45  $^{\circ}\text{C}$  d.Ç.=0,2434



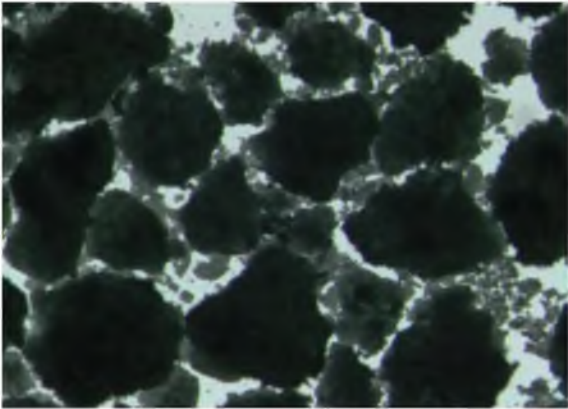
500-250  $\mu\text{m}$  Saf 45  $^{\circ}\text{C}$  d.Ç.=0,047



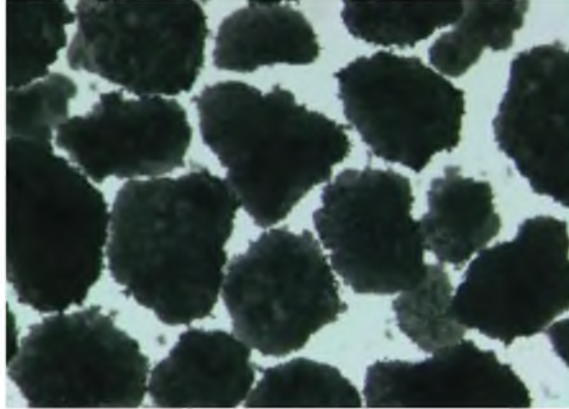
250-500  $\mu\text{m}$  Saf 45  $^{\circ}\text{C}$  d.Ç.=0,2434



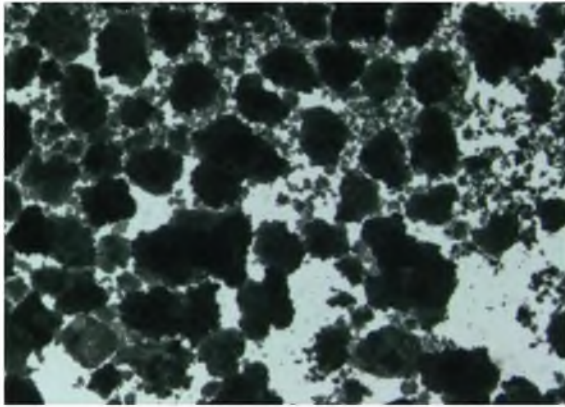
500-630  $\mu\text{m}$  Saf 50 $^{\circ}\text{C}$  d.Ç.=0,2598



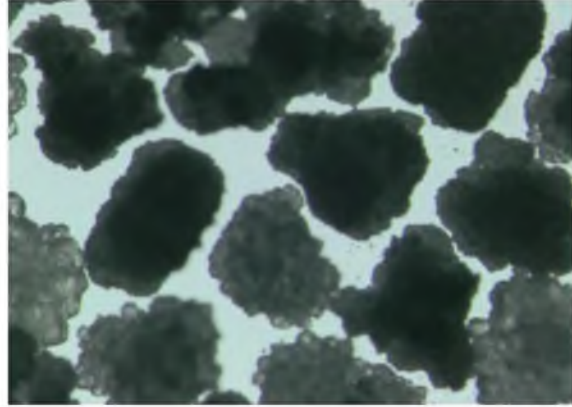
500-630  $\mu\text{m}$  45  $^{\circ}\text{C}$  Saf d.Ç.=0,3051



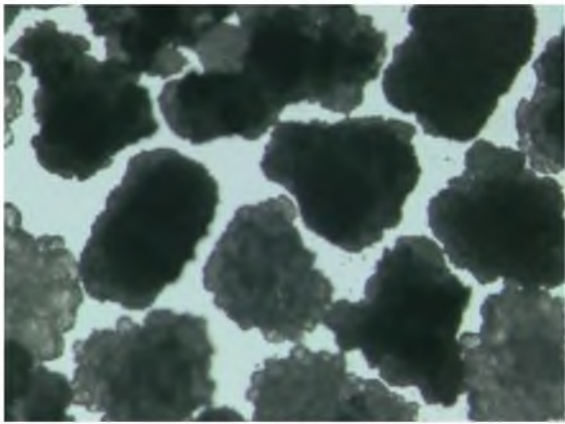
500-630  $\mu\text{m}$  45  $^{\circ}\text{C}$  Saf d.Ç.=0,2407



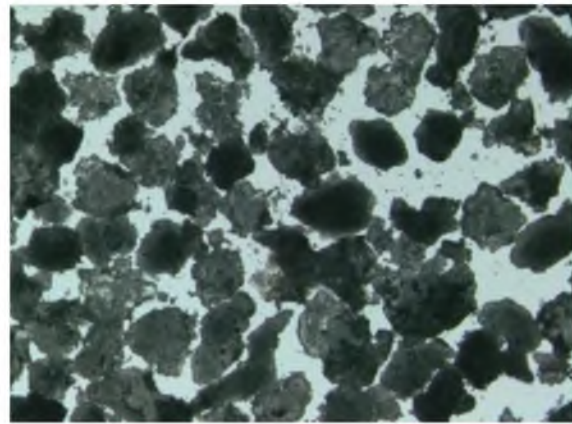
250-500  $\mu\text{m}$  Saf d.C.=0,2575



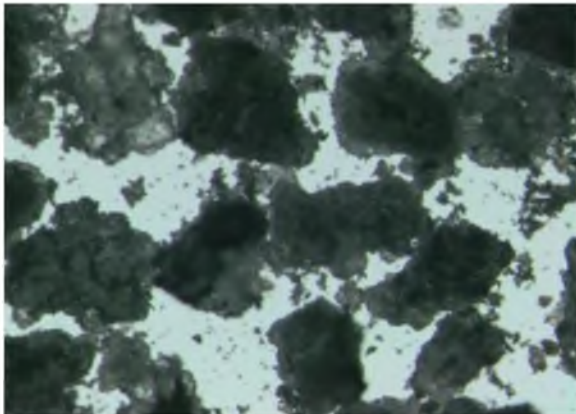
Saf 1500-630  $\mu\text{m}$



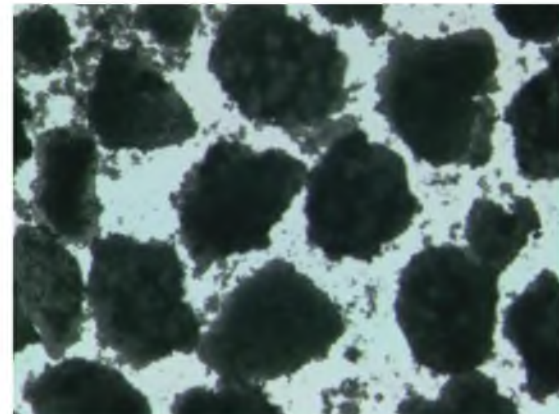
Saf 630-500 $\mu\text{m}$



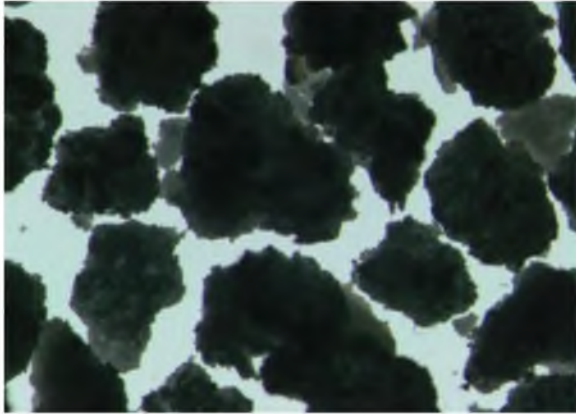
500-630  $\mu\text{m}$  200 ppm Ca d.C.=0,2566



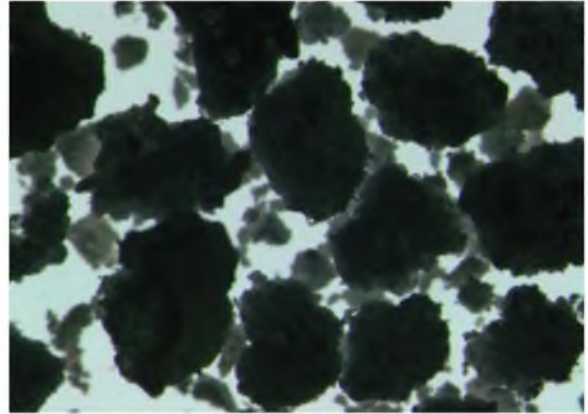
500-600  $\mu\text{m}$  200 ppm Ca d.C. =0,2566



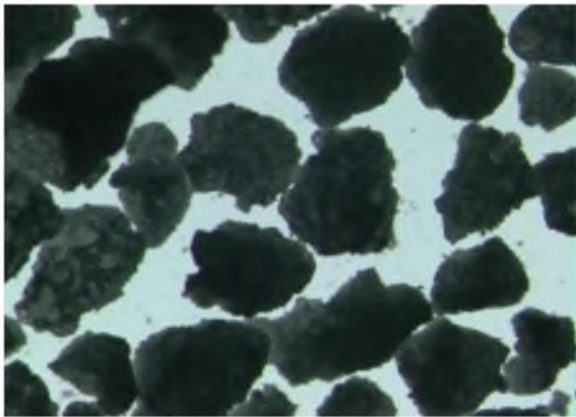
500-630  $\mu\text{m}$  100 ppm Ca d.C.=0,1066,



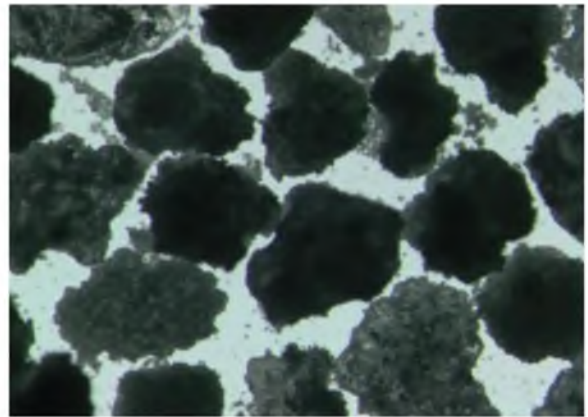
500-630  $\mu\text{m}$  50 ppm Ca d.Ç.=0,0835



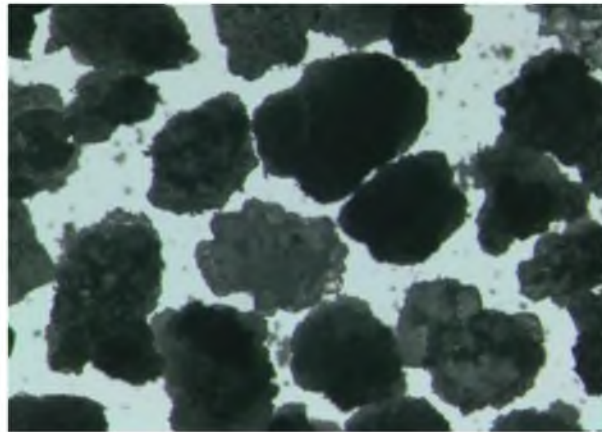
500-630  $\mu\text{m}$  50 ppm Ca d.Ç.=0,1338



500-630  $\mu\text{m}$  500 ppm alkol d.Ç.=0,2796



500-630  $\mu\text{m}$  1000 ppm alkol d.Ç.=0,1443



500-630  $\mu\text{m}$  500 alkol ppm d.Ç.=0,1387

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada en önemli lityum bor bileşiklerinden olan ve endüstriyel alanda bir çok kullanıma sahip olan lityum metborat dihidrat kristallerinin katı-sıvı akışkan yatak sisteminde, kristallerin akışkan yatakta büyümesine etki eden; partikül boyutu aşırı doygunluk ve safsızlık gibi çeşitli faktörler hem saf ortamda hem de çeşitli safsızlıklar varlığında incelendi. Elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

- 1) Lityum metaborat dihidrat, farklı boyutlara sahip kristallerinin aşırı doygunluğa bağlı olarak elde edilen büyüme hızlarındaki sonuçlara göre kristallerin partikül boyutu arttıkça kristallerin lineer büyüme hızları artmaktadır. Bunun muhtemel nedeni kristallerin yüzey alanının artmasıyla ilişkilidir. Literatürde de kristal büyüme hızlarını aşırı doygunluğa bağlı olarak akışkan yatakta inceleyen çok sayıda çalışma mevcut (Cliford, 1999; Ceyhan, 2007; Şahin,2003) olup genellikle elde edilen sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçları desteklemektedir. Bu çalışmaların bazılarında lineer kristal büyüme hızları aşırı doygunluk, yabancı iyon konsantrasyonuna, pH ve çözelti hızına bağlı olarak incelenmiştir. Fakat literatürde verilen diğer bazı çalışmalarda ise kristal lineer büyüme hızları partikül boyutunun üstel fonksiyonu olarak verilmiş olup çeşitli safsızlık etkileride incelenmiş ve geniş bilgi literatürde verilen (Gerald, 1978; Tai,1987; 1992) kaynaklarında bulunabilir.
- 2) Çözelti ortamında ise; 50-200 ppm arasında Ca (II) safsızlığının bulunması durumunda, lityum metaborat dihidrat kristalleri düşük konsantrasyonlarda (50 ppm) Ca (II) varlığındaki lineer büyüme hızı artmakta fakat daha yüksek konsantrasyonlardaki Ca (II) varlığında lityum metaborat dihidrat kristallerinin lineer büyüme hızları 50 ppm varlığının altına düşmekte ve 200 ppm Ca(II) safsızlığı varlığında saf ortamdaki büyüme hızlarına kadar düştüğü belirlenmiştir. Çözelti ortamında bulunan Ca(II) safsızlığı varlığı katı-çözelti arayüzey tabakasının yüküne etki ederek kristal büyüme hızlarını etkilemektedir. Literatürde aynı davranış çeşitli B bileşileri için ülkemizden yapılan akışkan yatak sisteminde denenmiş ve elde edilen sonuçlar yaptığımız çalışmaları desteklemektedir (Demir, 2010). Aynı şekilde katı-çözelti arayüzey tabakasını etki etme ihtimali olan Mg(II), Fe(III) ve Pb(II) gibi safsızlıkların kristal büyüme hızları üzerine etkilerinin incelenmesinin ilginç olacağı kanaatindeyiz.
- 3) Lityum metaborat dihidrat çözelti ortamında alkol safsızlığının bulunması durumunda 2000 ppm alkol safsızlığı varlığında kristallerin lineer büyüme hızları artarken daha düşük konsantrasyonlarda azaldığı belirlendi. Bu durumda ise kristal büyüme hızlarına ikinci çözücü varlığının etkinliği incelendi. Burda elde edilen sonuçlar literatürdeki değerlerden farklı olup

literatürde elde edilen sonuçlara göre çözeltideki alkol yüzdesi arttıkça aşırı doymunluğa bağı olarak kristal büyüme hızları azaldığı belirlenmiştir (Lopes, 2006). Yapılan başka bir çalışmada ise çözelti ortamında alkolden başka aseton, farklı alkollerin varlığı gibi diğer çeşitli çözeltilerinin etkileri de ayrıca incelenmesi yerinde olur.

- 4) Kristal büyümesine etki eden önemli parametrelerden birisi de katı çözelti arasındaki yük denklidir. Bu bağlamda farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre düşük pH'a (8.5) sahip bölgede lityum metaborat dihidrat kristallerinin daha hızlı büyüdüğü, daha bazik bölgede ise lityum metaborat dihidrat kristallerin saf ortama göre büyüme hızlarının bastırıldığı belirlendi. Benzer şekilde literatürde de çözelti ortamında pH'ın artması ile birlikte kristal büyüme hızı kalsiyum diflorid içinde elde edilmiştir. Aynı şekilde çeşitli safsızlıkların ve çözelti pH 'nın  $MgSO_4$  kristal büyüme hızlarına etkileri aşırı doymunluğa bağı olarak incelenmiş (Clifford, 2006; Sattar A., 2002) ve her iki çalışmada da elde edilen sonuçlarda pH değerinin düşmesiyle kristal büyüme hızlarının düştüğü belirlenmiştir.
- 5) Aynı zamanda farklı sıcaklıklarda ve farklı aşırı doymunluk ortamlarında büyütülen lityum metaborat dihidrat kristallerinin toplam büyüme hızlarının aşırı doymunluğa bağı olarak değişimi, sıcaklığın artmasıyla birlikte toplam büyüme hızları artmakta ve kristallizasyon büyüme hızlarına difüzyon adımın etkinliği sıcaklıkla artmaktadır. Aynı davranış çeşitli B bileşileri için ülkemizden yapılan akışkan yatak sisteminde denenmiş ve elde edilen sonuçlar yaptığımız çalışmaları desteklemektedir (Şahin, 2003; 2004; 2004; Ceyhan, 2007; Gürbüz, 2005 ).
- 6) Akışkan yatakta lityum metaborat dihidratın kristal büyüme hızlarına etki eden ve incelenen parametrelerden başka incelenecek önemli parametrelerden bir tanesi de hidrodinamik şartlardan olan akışkanlaştırma debisinin etkinliği de incelenmesi yerinde olur. Ayrıca elektriksel alan, manyetik alan ve ultrasonik sesler gibi metastabil bölge genişliğini etkileyen çeşitli parametrelerinde başka çalışmalarda incelenmesi de bu eksiklikleri de gidereceği kanaatindeyiz.

## 6.KAYNAKLAR

- Acarkan, N., 2002. Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, I. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya.
- Alton, R. H., 1943. USA Patent Office, US2336227.
- Andrea, M. and Guy, B., 1994. Automatic Dishwashing Detergent. Patent no: WO9404655.
- Appleby, G.A., Vontobel, P., 2008. 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.
- Aston, M., 2003. Method of stabilizing clay or Shok, WO03052023.
- Bayça, S., U., 2001. Seramik ve Üretim Teknolojisi, ders notu, CBÜ, Manisa.
- Berthoud, A., 1912. Theorie de la formation des faces d'un crystal, journal de chimie physique, 10.
- Block, S. and Perloff, A., 1963. Acta Crystallography (Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology). 16, 1223.
- Bolger, R., 1996. Specialty Glass Minerals, Industrial Minerals, London, England.
- Botsaris, G.D., 1976. Secondary Nucleation-A Review, in, Industrial Crystallization, pp.3-23, Eds.
- Bouaziz, R., 1962. Bull. Soc. Chim. Fr., 1451.
- Buckley, 1951. H.E., Crystal Growth, Wiley, New York.
- Burton, W.K., Cabber, N., Frank, F.C., 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, philosophical transactions, a243, 299-358.
- Ceyhan, A.A., Şahin, Ö., 2007. Journal of Crystal Growth, 300(2):440-447.
- Ceyhan, A.A., Şahin Ö. and Bulutçu A.N., 2007. Crystallization kinetics of the borax decahydrate, Journal of Crystal Growth, 300 (2), 15 440-447.
- Chatterji, J., Heatman J.F., Gray, D.W., Waugh, B.K., 2006. Set retarder composition, cement composition and associated method, USA patent, , US 0060081155.
- Christiansen W., Corley , H., Larry, S., 2004. US PatentOffice, US 200401477111.
- Cipriani, C., 1958. Atti. Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa Mem. P.V. Ser. A 65, 284.
- Clifford, Y., Tai, C.Y., Chen, P.C., Tsao, T.M., 2006. Growth kinetics of CaF<sub>2</sub> in a pH-stat fluidized-bed crystallizer, Journal of Crystal Growth 290, 576-584.
- Cliford, Y., Tai, C.Y., 1999. Crystal growth kinetics of two-step growth process in liquid fluidized-bed crystallizers, Journal of Crystal Growth 206,109 118.
- Colton, E. and Brooker, R.E., 1958. J. Phys. Chem. Vol. 62, 1595p.
- Cowan, G., 2001. İnternet Sitesi.[http://www.eagle.ca/~gcowan/Paper\\_for\\_11th\\_CHC.html](http://www.eagle.ca/~gcowan/Paper_for_11th_CHC.html) .Erişim tarihi: 15.06.2014.

- Davey, R.J., 1981. The role of additives in precipitation processes, 8th Symposium on Industrial Crystallization, 28-30. 110, Budapest, Hungary.
- Dchris, D.B., Richard, C.F., Anthony, J.D. and Joseph, V., 2000. Contact Lens And Ophthalmic Solutions. Patent No: US6162393.
- Demir, H., Şahin, Ö., 2010. Potasyum Pentaborat Tetrahidrat ve Lityum Tetraborat Trihidratın Üretimi ve Üretim Şartlarının Belirlenmesi.Siirt.
- Freundlich, H., 1920. Kapillarchemie, akad. Verlag, leipzig, P:143.
- Furukawa, G.T., Reilly, M.L. and Piccirelli,1964. J. H. J. Res. Nat. Bur. Stand. 68A, 381.
- Galleguillar, R., Panitch, M.M., Jadan, A.K., 1995. European Patent Application, EP676196 Antispirant deodorant compositions.
- Gerald, C.F., 1978. Applied Numerical Analysis, First ed. Addison-Wesley, Reading, MA, p. 473
- Ghose, S., Wan, C. and Clark, J.R., 1978. Am. Mineral. Vol. 63, 160p.
- Gibbs, J.W., 1948. Collected works thermodynamics, vol.I, yale univ. Press new haven.
- Greenwood, N.N. and Earnshaw, 1984. A. Chemistry of the elements, pergamon press, oxford, uk, 16p.
- Gurevich, V.M. and Sokolov, V.A., 1976. Geokhimiya Vol. 3, 455p.
- Gürbüz, H., Badem, G., Bulutçu, A.N., 2005. Determination of crystal growth kinetics of potassium pentaborate in a fluidized bed crystallizer, Journal of Crystal Growth 283, 222– 229.
- Haladjian, J. and Carpeni, G., 1960. Bull. Soc. Chim. Fr., 1629.
- Heller G. and Boschke, F.L.,1984. Topics in Current Chemistry, Vol. 131, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 39p.
- Ingamells, C.O., 1970. Lithium metaborate flux in silicate analysis Analytica Chimica Acta, 52(2), p, 323.
- İnternet Sitesi.<http://www.fmclithium.com/Portals/FMCLithium/content/docs/DataSheet/QS-PDS-1034%20r0.pdf>. Erişim tarihi: 27.10.2014
- Janda, R., Heller, G. and Pickardt, J.,1981. Z. Kristallogr. Vol. 154, 1p.
- Kartal, A. ve Gürtekin, H., 2002. Çeşitli bor hammaddelerinin sırım erime davranışlarına etkileri, I.Uluslar arası Bor Sempozyumu, Kütahya.
- Kazuhiro, K., Konishi, S., 2006. US. Patent No: 20060172900 Lubricating oil additive and lubricating oil composition.
- Kazuhiro, Y., Jinichi, I. and Takeo, K., 2004. Lubricating Oil Composition For Internal Combustion Engine. Patent no: EP1439217.

- Kazuhiro, Y., Jinichi, I., Korzumi, T., 2004 US patent No: 20040242434, Lubricating oil composition for internal combustion engine.
- Kazuhiro, Y., Yoho, M., Kurosama, O., 2000. Lubricating oil composition, European patent Application, pat no: Ep995789.
- Kirk O., 1963. Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley, Canada.
- Komatsubara, H., 2001. Boron containing lubricant oil composition United Kingdom Patent Application GB2362389.
- Konarı, T., 1991. Borik asit büyüme kinetiğine elektriksel alan ve safsızlıkların etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kossel. W., 1934. Ann. Physik 21 457.
- Kravehenko, N.B., 1965. Zh. Strukt. Khim. Vol. 6, 724p.
- Kutschabsky, L., 1969. Acta Crystallogr. B25, 1181.
- Levasseur, A., Pecquenard, A., 2009. Brigitte Method for the manufacturing of sputtering targets using an inorganic polymer (Centre National de la Recherche Scientifique), European Patent Application.
- Lopes, A., Farelo, F., 2006. Growth kinetics of potassium chloride II- water- ethanol systems, Journal of Crystal Growth 290, 220–224.
- Lyday, P., A., 1996. Boron, US Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington.
- Lyday, P. A., 1991. The Interior of Boron in Bureau, Department of Mines, U.S. Washington D.C., 8p.
- Marezio, M., Plettinger, H.A., and Zachariasen, W.H., 1963. The crystal structure of potassium tetraborate tetrahydrate, Acta Crystallogr. Vol 16-975.
- Matusevich, L.N., 1968. Crystallization from solution in Russian, Moscow.
- Merlino, S. and Sartori, F., 1972. Acta Crystallogr. B28, 3559.
- Mullin J. W., Amatavivadhana, A. and Chakkraborty, M., 1970. Crystal Habit Modification Studies with Ammonium and Potassium Dihydrogen Phosphate, J. Appl. Chem. 20 153-158.
- Mullin, J.W., 1972. Crystallization, 2nd edn. Butterworths, London. Plenum Press, New York.
- Mullin, J.W., 1993. Crystallization, third ed. Butterworth-Heinemann, London, p.81-124
- Myerson, A.S., 1993. Handbook of industrial crystallization, Butterworth-Heinemann, Ltd. New York pp:117.
- Nabuyoshi, K., Takahide, U., 2006. Thermal dehydration of lithium metaborate dihydrate and phase transitions of anhydrous produced. Thermochemica Acta, volume 443, Issue 2 p.197-205.
- Neumeyer, J.P., Koenig, P. A. and Knoepfler, N. B., 1973. U.S. Agric. Res. Serv. South Reg., ARS-S-64, 70. New York.



- Nielsen, A.E., 1964. Kinetics of Precipitation, Pergamon, Oxford.
- Nies, N.P. and Hulbert, R.W., 1972. U.S. Pat. 3,649,172 (to United States Borax & Chemical Corp.).
- Noyes, A.A., Whitney, W.R., 1897. Rate of solution of solid substances in their own solution, journal of the American Chemical Society, 19, 930-934.
- Nyvtl J., 1968. Kinetics of Crystallization in Solution, Journal of Crystal Growth, 377.
- Nyvtl, J. and Ulrich, J., 1995. Admixtures in Crystallization, 1st ed. VCH Publisher, New York.
- Nyvtl, J., Sohnel, O., Matuchova, M. and Broul, M., 1985. The Kinetics of Industrial Crystallization elsevier science publishing company, inc., new york, pp: 47.
- Ostwald, W., 1900. Über die vermeintliche isomerie des roten und gelben und Diequecksilberoxyds oberflächen spannung fester körper zeitschrift die für Physikalische chemie. Zeitschrift für physikalische chemie, germany 34: 495-503
- Ozols, J., Tetere, I. and Ievins, A., 1973. Latv. Psr Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser. (1), 3.
- Palache, C., Berman, H. and Frondell, C., 1957. Dana's System of Mineralogy, John Wiley & Sons, Inc., New York, 347p.
- Randolph, A.D. and Puri, A.D., Aiche J., 1981. 27, 92, 113.
- Rhodes, D., 1958. Clay and Glazes for the Potter, Greenberg, Newyork.
- Roskill, 1999. The Economics of Boron, Roskill Information Services Ltd, London England.
- Sano, T., Komatsubara, H., Wade, H., Kurosama, O., Itou, M., Matsui, S., Takhashi, M., Konishi, S., 2007. Lubricant base oil, lubricant composition for internal combustion engine and lubricant composition for driving force transmitting device. European patent Application, EP1845151.
- Sattar, A. J., Strege, C., Ulrich, J., 2002. Crystallization Kinetics of Epsomite Influenced by pH-value and impurities, Journal of Crystal Growth 236 400–406.
- Shen, K.K., 1980. J. Therm. Insul. Vol. 3, 190p.
- Smith, R., 1965. Liquid detergent composition, USA patent Office, US3192166.
- Smith, R. and McBroom R., 1992. Boron Compounds, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley, Canada.
- Snell, D.F., Hilton, C.L., 1968. Encyclopaedia of Industrial Chemical Analysis, vol. 7, Wiley.
- Solans, X., and Workers, C., 1983. J. Appl. Crystallogr. Vol. 16, 637p.
- Sprague, R.W. and Shen, K.K., 1979. J. Therm. Insul. Vol. 2, 161p.
- Strange, H. and Clark, S.L., 1959 U.S. Pat. 2,867,502 (to Olin Mathieson Chemical).
- Strickland, R.F., Constable, R.F., 1968. Kinetics and Mechanism of Crystallization, Academic Press, London.

- Şahin, Ö., Aslan, F., Özdemir M., Durgun M., 2004. Determination of kinetic parameters of crystal growth rate of borax in aqueous solution by using the rotating disc technique, *Journal of Crystal Growth* 270 (3-4), 604-614.
- Şahin, Ö., Genli, N., Özdemir, M., 2003. The role of transport process in crystallization kinetics of ammonium pentaborate, *Journal of Crystal Growth* 253, 488-495.
- Şahin, Ö., Özdemir, M., Genli, N., 2004. Effect of impurities on crystal growth rate of ammonium pentaborate, *Journal of Crystal Growth* 260, 223-231.
- Şahin, Ö., Özdemir, M., Kendirci, H. and Bulutcu, N., 2000. Determination of growth and dissolution mass rate of boric acid crystals by a simple computer program. *Journal of crystal growth*, 219: 75-85.
- Tai, C.Y., Lin, C.H., 1987. *J. Crystal Growth* 82, 377.
- Tai, C.Y., Cheng, C.S., Huang, Y.C., 1992. *J. Crystal Growth* 123, 236.
- Thomson, W., 1881. On the equilibrium of a vapour at a curved surface of a liquid. *Philosophical magazine usa.*, 4: 448-452.
- Ting, H.H. and Cabe, W.L., 1934. Supersaturation and crystal formation in seeded solutions of MgSO<sub>4</sub>. *Industrial Engineering Chemistry*, 26, 1201-1207.
- Toyosumi, M., Ninomiya, K., 2001. Resin composition and layered product, EP1152031.
- Toyoyuki, T., Hisashi, O., Hiroaki, K., Jun, H., Kazuhiro, D. and Hiroaki, Y., 2003. Glass Article, Method For Handling Glass Article And Handling Tool For Glass Article. European Patent, Patent No: US6503630.
- Ulrich B., 1985. Boron and Boron Alloys, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Volume A4, Germany.
- Valeton, J.J.P., 1924. Wachstum und auflösung der kristalle, *zeitschrift für kristallographie*, 59, 483.
- Vimba, S., Ievins, A. and Ozols, J., 1957. *Zh. Neorg. Khim.* Vol. 2, 2423p.
- Vimba, S., Ievins, A. and Ozols, J., 1958. *Zh. Neorg. Khim.* Vol. 3, 325p.
- Volmer M., 1939. *Kinetic der phasenbildung*, Steinkopff, Leipzig, Germany.
- Walton, A.G., 1967. *The Formation and Properties of Preprecitates*, Interscience, New York.
- Wilcox, W.R., 1971. *Preparation and properties of solid state materials*. Lefever, 60: 12-23, Newyork.
- Will, R., Sakuma, Y. and Willhalm, R., 1990. Boron Minerals and Chemicals Report' in *Chemical Economics Handbook*, SRI International, Menlo Park, Calif., 1000A, 717p.
- Williams, S., 1989. *Chem. Mark. Rep.* 235(5): 22.
- Wolk, J.J., Wolak, W. A., 2007. USA Patent Office, US20070218692.
- Woods, W.G. and Bower, J.G., 1970. *Mod. Plast.* Vol. 47, 140p.

Woods, W.G. and Bhatnager, V.M., 1975. Advances in Fire Retardants, Part 2, Technomic, Pa., pp. 120-153.

Woods, W.G., Whiten, J.C. and Nies, N.P., 1973. U.S. Pat. 3,718,615 (to U.S. Borax & Chemical Corp.)

Wulff, G., 1901. Velocity of growth and dissolution of crystal faces. Z.Kritallogr. 34: 449-530

Xia, E., Simpson, L.C. and Denick, J.J.R., 1999. Treatment of Contact Lenses With Aqueous Solution Comprising An Alkali Carbonate. Patent no: WO9943363.

Zhang, M., 2002. E-One Moli Energy Canada Limited, Use of lithium borate on non-aqueous rechargeable lithium batteries, EUROPEAN PATENT, PatNo. EP1237212.

Zhenze, H. and Joseph, C.S., 2004. Antimicrobial compositions containing ethanolamine buffer and biguanide disinfectant. Patent no: US2004185028.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ramazan GÜVEN

Doğum Yeri ve Yılı: Adıyaman 16/08/1978

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans: Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,2001

Yüksek Lisans: Bitlis Eren Üniversitesi (Devam ediyor)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

1-Bitlis Said Nursi Anadolu İmam Hatip Lisesi(2004-2009)

2-Bitlis Cemil Özgür Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi(2009-2013)

3-Bitlis Şehit Tahsin Barutçu Anadolu Lisesi(2013)

4-Bitlis Hikmet Kiler Fen Lisesi (2014 halen devam ediyor)