

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POTASYUM TETRABORAT TETRAHİDRATIN  
KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ**

**Mehmet GÖÇMEN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2005**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POTASYUM TETRABORAT TETRAHİDRATIN  
KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ**

**Mehmet GÖÇMEN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2005**

Doç. Dr. Ömer ŞAHİN danışmanlığında, Mehmet GÖÇMEN'in hazırladığı “Potasyum Tetraborat Tetrahidratın Kristalizasyon Kinetiği” konulu çalışma **15/12/2005** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ömer ŞAHİN

Üye: Yrd.Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Üye: Yrd.Doç. Dr. Feridun DEMİR

**Bu tezin Kimya Anabilim Dalı'nda yapıldığını ve enstitümüz kurallarına göre düzenlendiğini onaylarım.**

**Prof. Dr. İbrahim BOLAT**

**Enstitü müdürü**

**Bu proje HÜBAK tarafından desteklenmiştir.  
Proje No : 482**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	3
2.1. Potasyum Tetraborat Tetrahidrat.....	3
2.2. Kristal Büyümesinde Saçılma.....	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM .....	11
3.1. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler .....	11
3.1.1. Doymun çözelti ve çözünürlüğe etki eden faktörler .....	12
3.1.2. Aşırı doymunluk ve doymunluğa etki eden faktörler .....	13
3.1.2.1. Aşırı doymunluk ölçüm yöntemleri .....	15
3.2. Nükleasyon .....	16
3.2.1. Birincil nükleasyon .....	17
3.2.1.1. Homojen nükleasyon .....	17
3.2.1.2. Heterojen nükleasyon .....	18
3.2.2. İkincil nükleasyon .....	19
3.3. Kristal Büyümesi .....	20
3.3.1. Yüzey büyüme hızı .....	20
3.3.2. Toplam büyüme hızı .....	21
3.3.3. Kristal büyütme hızı eşitlikleri.....	21
3.3.4. Kristal büyüme hızının ölçüm yöntemleri .....	22
3.3.4.1. Tek kristalin yüzey büyüme hızının ölçülmesi .....	22
3.3.4.2. Toplam büyüme hızının ölçülmesi .....	23
3.4. Kristalizasyon Kinetiği Üzerine Etki Eden Faktörler .....	24
3.4.1. Sıcaklığın etkisi .....	25
3.4.2. Kristalizasyonda çözücülerin ve safsızlıkların etkisi .....	26
3.4.3. Kristalin şeklini belirleyen faktörler .....	27
3.4.4. Katı halin şekil gelişimindeki rolü .....	28
3.4.5. Çözücülerin hacim ve yüzey difüzyon basamakları üzerindeki etkisi.....	30
3.5. Materyal .....	32
3.5.1. Deneysel kullanılan materyaller .....	32
3.6. Yöntem .....	32
3.6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistemler.....	33
3.6.1.1. Durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi .....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....	35
4.1. Potasyum Tetraborat Tetrahidrat Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızlarının Tek Kristal Hücrelerinde İncelenmesi .....	35
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	53
ÖZET.....	54
SUMMARY.....	55

## ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

### POTASYUM TETRABORAT TETRAHİDRATIN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ

Mehmet GÖÇMEN

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr . Ömer ŞAHİN  
Yıl: 2005, Sayfa: 55

Potasyum tetraborat tetrahidratın büyüme ve çözünme hızları, tek kristal image-analyser sistemi kullanılarak aşırı doygunluğa bağlı olarak 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda incelendi. Aynı zamanda, etil alkol, kurşun (II) nitrat, potasyum siyanür ve demir (II) sülfat gibi safsızlıkların potasyum tetraborat tetrahidratın nükleasyonu oluşumu üzerine etkisi, mikroskop-kamera ve bilgisayara sahip olan durgun tip tek kristal sisteminde gözlemlendi. Potasyum tetraborat tetrahidratın 30 °C ve 40 °C sıcaklıklardaki büyüme ve çözünme hızlarında saçılım gösterdiği, büyüme ve çözünme hızlarında belirlendi. 30 °C' deki büyüme hızlarındaki saçılım 40 °C' dekinden daha fazladır. Fakat, 40 °C' deki çözünme hızlarındaki saçılım 30 °C' dekinden daha fazladır. %20 etil alkol safsızlığı varlığında, potasyum tetraborat tetrahidratın büyüme hızı ve nükleasyon oluşum hızı artmaktadır. Oysa, etil alkol safsızlığı varlığında büyüme hızlarındaki saçılım bastırılmamaktadır. Aynı şekilde, potasyum tetraborat tetrahidratın nükleasyon hızı, kurşun (II) nitrat ve demir (II) sülfat safsızlıkları varlığında da artmaktadır. Nükleasyon ortamında safsızlıkların bulunması, ortamda oluşan potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin şekillerini de etkilemektedir.

**ANAHTAR KELİMELER** : Potasyum Tetraborat Tetrahidrat, Kütle transferi, Boratlar, Çekirdek Kristaller

## **ABSTRACT**

**MSc Thesis**

### **CRYSTALLIZATION KINETICS OF POTASSIUM TETRABORATE TETRAHYDRATE**

**Mehmet GÖÇMEN**

**Harran University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer ŞAHİN  
Year: 2005, Page: 55**

Growth and dissolution rates of potassium tetraborate tetrahydrate have been investigated at the temperature range of 30 °C to 40 °C as a function of impurities by using image analyzer single crystal system. Also, the effect of various impurities such as ethyl alcohol, lead (II) nitrate, potassium cyanide and iron (II) sulfate on nuclei formation of potassium tetraborate tetrahydrate have been observed in the batch type single crystal system having a microscope-camera and computer. It was determined from both growth and dissolution rates that potassium tetraborate tetrahydrate shows growth and dissolution rates dispersion at the temperature of 30 °C and 40 °C. The growth rate dispersion at 30 °C is higher than that obtained at 40 °C. But, the dissolution rate dispersion at 40 °C is higher than that obtained at 30 °C. The growth rate and nucleation formation rate of potassium tetraborate tetrahydrate increase in the presence of %20 ethyl alcohol impurities. Whereas, the growth rate dispersion can not be depressed in the presence of alcohol as impurities. Nucleation formation of potassium tetraborate tetrahydrate is also increased in the presence of lead (II) nitrate and iron (II) sulfate. The presence of impurities in nucleation media was changed the shape of formed crystals of potassium tetraborate tetrahydrate.

**KEY WORDS:** Potassium Tetraborate Tetrahydrate, Mass transfer, Borates, Seed Crystals

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın yürütülmesi esnasında bana her türlü desteği sağlayan, görüş ve düşünceleriyle beni yönlendiren sayın Doç. Dr. Ömer ŞAHİN' e yakın ilgi ve alakasından dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Kimya Bölüm Başkanı Doç. Dr. Eşref TAŞ'a ve deneysel çalışmalarım esnasında yoğun ilgi ve yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Mustafa DURGUN' a Arş. Gör. Ahmet KILIÇ' a, Nasrettin GENLİ' ye, Arş. Gör. Eyüp Sabri CENNETKUŞU' na, Arş. Gör. Hacer DOLAŞ' a, arkadaşım Berna KURNAZ' a, kardeşim Aynur GÖÇMEN' e ve tüm Kimya Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca yaşantımın her safhasında olduğu gibi, öğrenim hayatımın bu safhasında da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem ve babam başta olmak üzere tüm aileme teşekkürlerimi sunarım.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerleri.....	6
Şekil 3.1. Kristalizasyon işleminde karşılaşılan bölgeler.....	14
Şekil 3.2. Tek kristal büyütme hücresi.....	22
Şekil 3.3. Safsızlıkların kristal büyüme şekli üzerindeki etkisi.....	28
Şekil 3.4. Kristal büyümesini etkileyen önemli difüzyonal süreçler.....	30
Şekil 3.5. Deneylerde kullanılan durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi.....	34
Şekil 4.1. 30°C’ de doymun çözeltilerde potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin büyüme hızının metastabil bölgede sıcaklıkla değişimi .....	36
Şekil 4.2. 30°C’ de çeşitli aşırı doymamışlıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi .....	37
Şekil 4.3. 40°C’ de çeşitli aşırı doymunlukta potasyum tetraborat tetrahidratın büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi .....	39
Şekil 4.4. 40°C’ de çeşitli aşırı doymamışlıkların potasyum tetraborat tetrahidratın çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi .....	40
Şekil 4.5. 40°C’ de doymun çözeltide, çeşitli aşırı doymamışlıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın çözünme hızlarının zamanla değişimi .....	41
Şekil 4.6. %5 etil alkol etkinliği .....	42
Şekil 4.7. %20 etil alkol etkinliği.....	43
Şekil 4.8. 100 ppm Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> varlığında .....	44
Şekil 4.9. 100 ppm Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> varlığında.....	45
Şekil 4.10. 100 ppm KCN varlığında .....	46
Şekil 4.11. 500 ppm FeSO <sub>4</sub> varlığında.....	47



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 2.1. Potasyum tetraborat tetrahidratın kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerde pH değerleri .....	5
Çizelge 2.3. Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerleri.....	5
Çizelge 2.4. Büyümede saçılma gösteren maddelerle ilgili çalışmalar .....	7

## SİMGELER DİZİNİ

C:	Çözelti konsantrasyonu(kg/kg çözelti)
C*:	Denge halindeki çözelti konsantrasyonu(kg/kg çözelti)
r:	Nüklei çapı(m)
$\gamma$ :	Katı-çözelti ara yüzey gerilimi(jm <sup>-2</sup> )
$\rho$ :	Katının yoğunluğu(kg/m <sup>3</sup> )
T:	Mutlak sıcaklık(K)
R:	İdeal gaz sabiti(j/molK)
M:	Mol ağırlığı(kg/mol)
S:	Aşırı doymuluk oranı(-)
$\Delta C$ :	Aşırı doymuluk miktarı(kg/kg çözelti)
C <sub>0</sub> :	Denge halindeki çözelti konsantrasyonu(kg/kg çözelti)
$\sigma$ :	Relatif aşırı doymuluk(-)
$\Delta C_{max}$ :	Maksimum verilen aşırı doymuluk miktarı(kg/kg çözelti)
k <sub>n</sub> :	Nükleasyon hız sabiti
m:	Nükleasyon hız merebesi
$\Delta G_{heterojen}$ :	Kristal boyutu
$\rho_c$ :	Krisal yoğunluğu(kg/m <sup>3</sup> )
$\alpha$ :	Hacim şekil faktörü
$\beta$ :	Yüzey şekil faktörü
G:	Kristal büyüme hızı(m/s)
K <sub>G</sub> :	Büyüme için kütle transfer katsayısı
Sh:	Sherolt sayısı
Re:	Reynolt sayısı
Sc:	Schmidt sayısı
V:	Çözelti hızı(m/s)
R <sub>G</sub> :	Büyüme hızı(m/s)
t:	Zaman(saat)
E:	Aktivasyon enerjisi(kj/mol)
k <sub>r</sub> :	Reaksiyon hız sabiti
k <sub>d</sub> :	Difüzyon hız sabiti
A:	Arrhenius sabiti
E <sub>d</sub> :	Difüzyon için gereken aktivasyon enerjisi(kj/mol)
E <sub>r</sub> :	Reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisi(kj/mol)
a <sub>i</sub> :	n yüzlü kristalde i yüzeyinin yüzü alanı(m <sup>2</sup> )
g <sub>i</sub> :	i yüzeyinin birim hacme düşen yüzey enerjisi
m:	Kristal yüzeyinde t sürede biriken madde miktarı(kg)
A:	Kristal yüzey alanı(m <sup>2</sup> )
k <sub>m</sub> :	Kütle transfer katsayısı
C <sub>i</sub> :	Kristal-çözelti ara fazındaki katı madde konsantrasyonu(mol/l)
g:	Toplam büyüme hız derecesi
$\Omega$ :	Açısal hız
J <sub>A</sub> :	Fick eşitliğini ifade eden terim(kg/m <sup>2</sup> sn)
$\rho$ :	Çözelti konsantrasyonu
$\rho_i$ :	Ara yüzey konsantrasyonu
$\rho^*$ :	Denge halindeki çözelti konsantrasyonu

## 1. GİRİŞ

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

Kimya teknolojisinde kristalizasyon tekniği ile elde edilen bir üründen beklenen teknik özellikler; oldukça saf, uygun boyutta, homojen ve düzgün dış görünümlü kristallerin üretimidir. Bahsi geçen saf kristalleri elde etmek oldukça kolaydır. Ancak uygun büyüklükte ve homojen yapılı kristallerin üretimi, kristalizasyonu gerçekleştirilen maddenin nükleasyonunun gerçekleşeceği koşulların ve büyüme kinetiğinin bilinmesiyle mümkündür.

Kristalizasyon işleminin maksimum verimlilikte yürütülebilmesi için çalışma koşullarının kristalizasyonu gerçekleştirilecek maddeye göre optimize edilmesi gerekir. Bunun yanı sıra kristalizör tipinin de çalışma koşullarına uygunluğu önemli bir etkeni teşkil etmektedir. Günümüzde kristalizasyona ait kinematik parametrelerin belirlenmesinde pek çok ve değişik türde kristalizör mevcut olmakla birlikte akışkan yatak sistemi bu amaç için yeni olup bu sistemde yapılan çok az sayıda çalışma mevcuttur.

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

piyasasının kabul edebileceği kalite ve görünümde ürünlerin üretimini zorunlu kılmıştır.

Yeni bor tuzlarının yeni kullanım alanlarının bulunması ülkemiz için oldukça önemlidir. 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. Bunlardan birincisi reaksiyon, ikincisi kristalizasyondur.

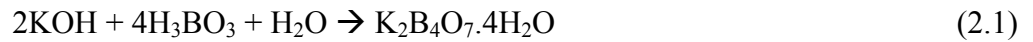
Bu çalışmada potasyum tetraborat tetrahidratın üretim aşaması olan kristalizasyonu ve onu etkileyen parametreler incelenecektir. Kristalizasyonu etkileyen iki temel parametre vardır. Bunlar; sıcaklık ve safsızlık etkisidir. Farklı sıcaklıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın kristallerin büyüme hızları incelenerek üretimin yapılacağı en uygun çalışma sıcaklığı belirlenecektir. Eğer saf ortamda istenen büyüme hızı elde edilmezse bu durumda kristalizasyon hızını artıran çeşitli safsızlıklar (ppm seviyesine) kullanılarak istenen üretim, ortamın hangi safsızlık tarafından sağlanacağı belirlenecektir.

Bu tip bir çalışma yeni ürünlerin üretilmesini kolaylaştırırken, bunların kullanacağı yeni kullanım alanlarının da önünü açmaktadır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Potasyum Tetraborat Tetrahidrat

Potasyum tetraborat tetrahidrat ( $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ) borik asit ve potasyum hidroksitin aşağıda denklemi verilen reaksiyona göre kontrollü bir şekilde üretilmektedir.



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.  $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$  formülüne bakıldığında potasyum tetraborat tetrahidratın yapısında bulunan 4 mol suyun 2 molü yapı suyu (OH) gruplarında gelen kalan 2 molü de kristal suyu olduğu kolaylıkla görülebilir. Potasyum tetraborat tetrahidrat yağlayıcı olarak (Kazuhiro ve ark., 2004), cam aksamalarda (Toyoyuki ve ark., 2003), dezenfektant olarak (Zhenze ve Joseph, 2004), lenslerin bakımında (Xial ve ark., 1999) ve deterjanlarda (Andrea ve ark., 1994) kullanım alanı bulmuştur.

Bu uygulamalarda bazılarını ve diğer bazı uygulama alanlarını kısaca açıklayacak olursak:

**Kaynak yapımında:** Potasyum tetraborat yüksek sıcaklıklarda metal oksitler için mükemmel bir katıdır. Sodyum boratların kullanılmadığı çelik ve demir dışı kaynakların hazırlanmasında uygulama alanı bulmuştur.

**Yağlayıcı Olarak:** Potasyum tetraborat çok küçük parçacıklar halinde dağılabildiğinde, yük taşıyıcıların kuvvetlendirilmesinde, antioksidant olarak ve endüstriyel aşınmayı önleyici olarak kullanılabilir. Olağanüstü şartlarda, potasyum boratlar yük binen metal yüzeylerinde ince bir film oluşturmaktadır.

Bu, film yüzeyinde olduğu parçanın yük taşıma kapasitesini artırmakta ve aşınmasına engel olmaktadır.

**Buffer Çözeltisi Olarak:** Potasyum tetraborat tetrahidrat suda hidroliz olmakta ve alkali bir çözelti oluşturmaktadır. Bu nedenle asitleri nötralize etme kabiliyetine sahiptir. Kendi pH'ında daha küçük olan alkalilerle birleşebilmektedir. %2 (ağırlık olarak) potasyum tetraborat tetrahidrat içeren çözeltinin pH'ı 9.2 dir. Bu pH değeri potasyum tetraborat tetrahidratın çözeltideki konsantrasyonu hızla artmasına karşın oldukça yavaş artmakta ve sıcaklığın artmasıyla hızlı bir şekilde düşmektedir. Potasyum tetraborat tetrahidratın bu kararlılığı onu mükemmel bir buffer hazırlayıcı yapmakta ve analitikte standart hazırlamakta sık sık kullanılmaktadır.

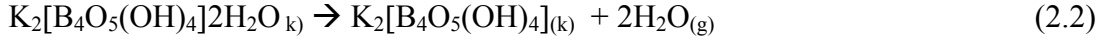
**Nükleer:** Potasyum tetraborat tetrahidrat iyi bir nötron yakalayıcı olduğundan nükleer santrallerde kalkan olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.1. Potasyum tetraborat tetrahidratın kimyasal ve fiziksel özellikleri

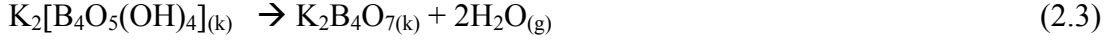
Teorik Bileşimi	
Borik oksit, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.58 %
Potasyum oksit	30.83 %
Krital suyu, H <sub>2</sub> O	23.59 %
Susuz bileşimi, K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	76.41 %
Karakteristikleri	
Molekül ağırlığı	303.53
Spesifik yoğunluğu	1.92
Erime sıcaklığı	100 °C

**Stabilitesi:** Potasyum tetraborat yağmurlu ve sulu ortamlarda uzun süre saklanırsa az miktarda kekleşme eğilimi vardır. Fakat normal sıcaklık ve nem koşullarında saklanıldığı takdirde kekleşme ve kimyasal yapısında kolay kolay bir değişiklik olmaz.

**Erime Noktası:** Vakum ortamında ısıtıldığında, potasyum tetraborat tetrahidrat kristalleri 100 °C' de 2 mol kristal suyunu kaybederek kendi kristal suyunda erimektedir. Susuz yapıya yaklaşık 400 °C' de gelmekte ve 815 °C' de berrak camsı bir yapıya gelmektedir. Potasyum tetraborat tetrahidratın sıcaklıkla bozunma reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



(100 °C, vakum ortamında)



**Hidrojen İyon Konsantrasyonu:** Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerinde konsantrasyonu arttıkça pH değeri oldukça yavaş artmaktadır. Bu değişim aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 2.2. Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerde pH değerleri

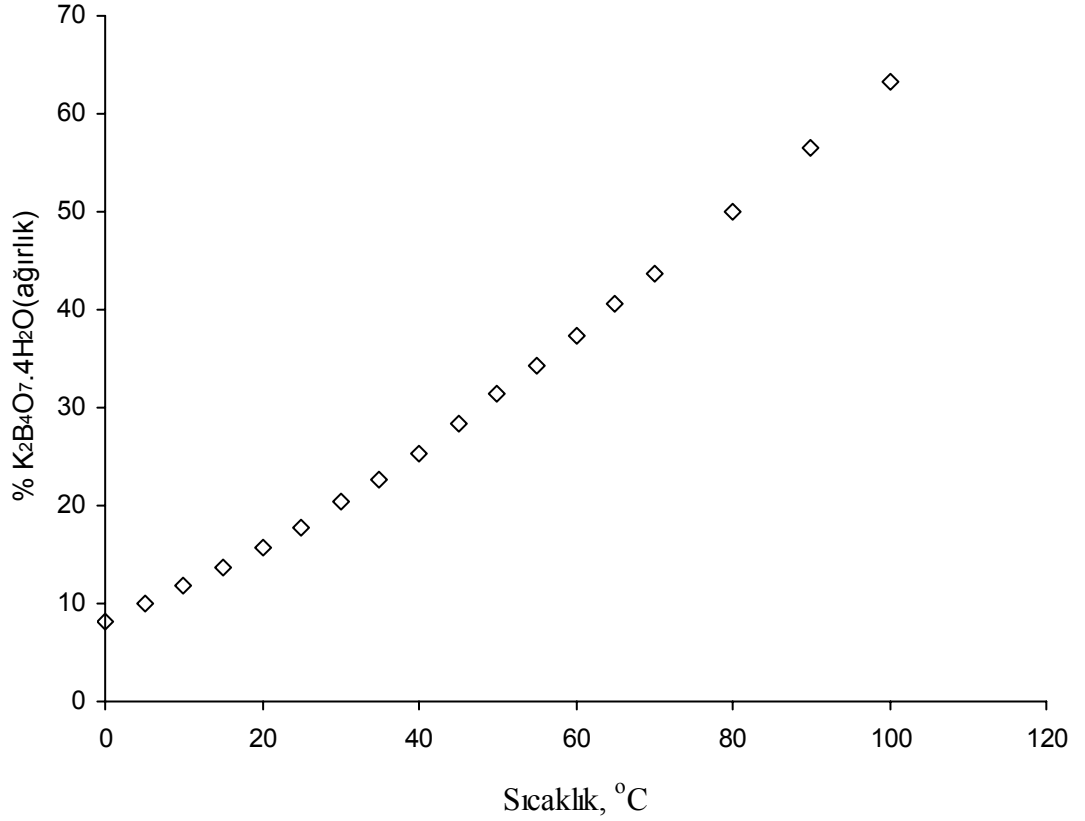
Potasyum tetraborat( ağırlık)	pH, 20 °C
%0.1	9.18
%0.5	9.14
%1.0	9.15
%2.0	9.20
%5.0	9.20

Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi aşağıdaki gibidir:

Çizelge 2.3. Potasyum tetraborat tetrahidratın suda çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi

T, °C	% ağırlık (K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O)
0	8.2
5	10.0
10	11.8
15	13.6
20	15.8
25	17.8
30	20.4
35	22.7
40	25.4
45	28.4
50	31.4
55	34.3
60	37.3
65	40.6
70	43.6
80	50.0
90	56.6
100	63.3

Çizelgede verilen değerlerin grafiksel olarak gösterimi aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 2.1. Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi

## 2.2. Kristal Büyümesinde Saçılma

Büyüme hızlarında saçılma olayı, büyüme olayı başladığında yani deneyin başlangıcında aynı boyuta sahip kristallerin aynı deneysel şartlar altında (sıcaklık, aşırı doygunluk, çözelti) farklı hızlarda büyüme olarak ifade edilmektedir. Bu saçılma tek kristal hücrelerinde yapılan ölçümlerde rahatlıkla gözlenebilmektedir. 1970-80 yılları arasında bu sapmaların etkisini ortada kaldırabilmek için çok fazla sayıda partikül boyutuna bağlı büyüme modelleri geliştirilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda bu sapmaların fiziksel nedenleri üzerinde durulmuş ve kinetik modeller yeniden düzenlenmiştir.

Gerçekte büyümedeki saçılmanın varlığının görülmesi 1949 yılına kadar uzanmaktadır. Bunn (1949), bir kristali iki eşit parçaya böldüğünde her bir parçanın



farklı hızlarda büyüdüğünü deneysel olarak göstermiştir. Daha sonraki yıllarda birçok araştırmacı farklı maddeler için kristal büyümesindeki saçılmaları göstermiştir. Bu konuda oldukça detaylı bir derleme Ulrich (1989), tarafından sunulmuştur. Çizelge 2.4’ de kristal büyümesi sırasında saçılma gösteren maddelerle yapılan çalışmaları göstermektedir.

Çizelge 2.4. Büyümede saçılma gösteren maddelerle ilgili çalışmalar

YAZAR	MADDE	DENEYSEL SİSTEM
BUNN (1949)		Tek kristal hücresi
WRIGHT ve WHITE (1969)	Şeker	Kesikli kristalizör
BERGLUND ve LARSON (1982)	Sitrik asit monohidrat	Tek kristal hücresi
RAMANARAYANAN (1982)	Amonyum dihidrojen fosfat	Kesikli kristalizör
BERGLUND ve K.A. (1983)	Potasyum nitrat	Tek kristal hücresi
GARSIDE ve RISTIC (1983)	Amonyum dihidrojen fosfat	Tek kristal hücresi
BERGLUND ve LARSON (1984)	Sitrik asit monohidrat	Tek kristal hücresi
RAMANARAYANAN, BERGLUND ve LARSON (1985)	Amonyum dihidrojen fosfat	Tek kristal hücresi
GIROLAMI, ROUSSEAU (1985)	Potasyum şapı	Kesikli kristalizör
HEFFELS (1986)	Şeker	Kesikli kristalizör
LIANG, HARTEL ve BERGLUND (1987)	Şeker	Tek kristal hücresi
TEODOSSIEV (1987)	Amonyum şapı	Tek kristal hücresi- Kesikli kristalizör
KLUG ve PIGFORD (1989)	Sodyum sülfat	Tek kristal hücresi- Kesikli kristalizör
GARSIDE (1979)	Potasyum şapı	Tek kristal hücresi
JANCIC, VAN ROSMALEN ve PEETERS (1984)	Potasyum şapı	Akışkan yatak
JANSE ve JONG (1979)	Potasyum dikromat Potasyum şapı	Akışkan yatak - Kesikli kristalizör
TAVARE ve GARSIDE (1982)	Potasyum sülfat Potasyum şapı	Akışkan yatak
KELES, SAYAN ve BULUTCU (1997)	Borik asit	Tek kristal hücresi
MITROVIC, ZEKIC ve PETRUSEVSKI (1999)	KDP	Tek kristal hücresi
JONES ve LARSON (1999)	Sodyum nitrat, potasyum sülfat	Tek kristal hücresi
SAHİN ve BULUTCU (2003)	Borik asit	Tek kristal hücresi
SAHİN ve BULUTCU (2002)	Sodyum perborat tetrahidrat	Tek kristal hücresi
SAHİN ve BULUTCU (2001)	Potasyum sülfat	Tek kristal hücresi

Çizelge 2.4' de büyüme hızlarındaki saçılma ile ilgili verilen bütün çalışmalarda kullanılan maddelerin ortak davranışı: a) aynı boyuta sahip ve aynı koşullarda bulunan kristaller farklı büyüme hızlarına sahip, b) Zamana bağlı olarak partikül boyutundaki değişim lineer olması ve bunun boyuta bağlı büyümenin olmadığını göstermesi.

Büyüme hızlarındaki saçılım sadece küçük ve kusurlu kristaller için geçerli olmayıp aynı zamanda aynı boyuta sahip mükemmel görünüşlü ve büyük boyutlu kristaller için de geçerlidir.

Büyüme hızlarında saçılmanın nedenleri ile ilgili ilk görüş Janse ve De Jong (1978), tarafından yapıldı. Janse ve De Jong, büyüme hızlarındaki saçılmanın, kristallerin büyüdüğü ortamdaki çözeltinin hızına bağlı olmayıp kristal yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon adımıyla kaynaklandığını ileri sürdüler. Daha sonra bu konuda bir çok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda; büyümedeki saçılmanın nedeninin yüzey reaksiyonu ile ilgili olması gerektiğini göstermiştir (Janse ve De Jong, 1979). Bu saçılmaların açıklanmasında kullanılabilinecek en eski teori Burton, Cabrera ve Frank tarafından geliştirilen BCF teorisidir (Burton ve ark., 1951). Bu teori kristal yüzeyindeki dislokasyon noktalarının dağılımına bağlı olarak farklı büyüme hızlarının olabileceğini göstermektedir.

Garside ve Taware (1984), büyüme hızlarında saçılıma sebep olabilecek iki önemli temel neden öne sürmüştür. Bunlar; kristallerin büyüdüğü ortamda bulunan safsızlıkların etkisi ve aynı maddenin aynı kristallerinin farklı yüzeylerinin büyümelerindeki saçılımdır.

Kristal büyüme ortamında safsızlıkların bulunması büyüyen spirallere başlangıç noktası oluşturabilmekte ve aynı zamanda kristal yüzeyinde bulunan spiralleri bloke edebilmektedir. Garside tarafından büyüme hızlarında saçılıma etki eden diğer olay ise kristal yüzeyinin farklı hızlarda büyümesidir. Bu olay kristal yüzeylerinin farklı sertliklere sahip olmasından kaynaklandığı ileri sürülmüş ve bu farklılık her bir yüzeyin yüzey yapısını yani farklı hatalara sahip olmasını sağlamakta

ve bunların sonucu olarak büyüme hızlarında saçılıma sebebiyet vermektedir. Büyüme hızlarındaki saçılımın kristal sertliğine bağlayan bu görüş Budz ve ark. (1987), ve Ulrich ve Kruse (1989), tarafından deneysel olarak desteklenmiştir.

Botsaris (1982), ise, yaptığı çalışmalarda aynı kristallerin farklı yüzeylerinin farklı hızlarda büyümesinin kristalizasyon ortamındaki safsızlıklara ve safsızlıkların adsorpsiyonuna bağlı olduğunu gösterdi.

Tüm araştırmacılar büyümedeki saçılmanın kristal büyüme aşamasında yüzeye difüzyonla gelen parçacıkların yüzeye entegrasyonu nedeniyle oluştuğu konusunda aynı fikri paylaşmaktadırlar. Kristalizasyon bir yüzey olayı olduğu için yüzey özelliklerinin bu olayı etkilemesi doğaldır. Buna karşılık kristal büyümesinin tam tersi olarak kabul edilen çözünme olayının tamamen difüzyon nedeniyle oluştuğu kabul edilmekteydi. Oysa Fabian ve Ulrich (1993),  $K_2SO_4$  ile yaptıkları çözünme deneylerinde tıpkı büyümedeki gibi bir saçılım olayını belirlemişlerdir. Çözünme bölgesindeki saçılım varlığı Şahin ve Bulutcu (2002 ve 2003), tarafından borik asit ve sodyum perborat tetrahidrat için de deneysel olarak belirlendi. Şahin ve Bulutcu (2002 ve 2003), bu çalışmalarında büyüme ve çözünme hızlarındaki saçılıma kristal yüzeyinde bulunan statik yükün sebep olduğunu öne sürmüş ve deneysel olarak bunu ispatlamışlardır. Bu olgu, çözünmenin de yüzeyine kendine özgü özelliklerinden etkilendiğini göstermektedir.

Bu tip özellik gösteren maddelerin özellikle kristalizasyon dizaynı aşamasında değerlendirilmesi için iki temel model geliştirilmiştir. Bunlar;

- Gelişi güzel saçılma (Randolph Fluctuation ) ya da kısaca RF modeli (Tavara ve Garside, 1982).

- Sabit kristal büyümesi (Constant Crystal Growth ) yada kısaca CCG modelidir.

(Larson ve White, 1985; Berglund, 1986)

CCG modelinde herbir kristalin kendine özgü büyüme hızı olduğu varsayımı geliştirilmiş olup, bu durum aynı ortamda büyüyen iki insanın farklı uzama hızları sonucu farklı boylara sahip olmasına benzemektedir.

Tüm araştırıcılar büyümedeki saçılmanın kristal büyüme aşamasında yüzeye difüzyonla gelen parçacıkların yüzeyle entegrasyonu nedeniyle oluştuğu konusunda aynı fikri paylaşmaktadırlar. Kristalizasyon bir yüzey olayı olduğu için yüzey özelliklerinin bu olayı etkilemesi doğaldır. Buna karşılık kristal büyümesinin tam tersi olarak kabul edilen çözünme olayının tamamen difüzyon nedeniyle oluştuğu kabul edilmekteydi. Oysa Fabian ve Ulrich (1993), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yaptıkları çözünme deneylerinde tıpkı büyümedeki gibi bir saçılım olayını belirlemişlerdir. Önceki bilgilerin tamamen doğru olmadığını gösteren bu olgu, çözünmenin de yüzeyin kendine özgü özelliklerinden etkilendiğini göstermektedir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. 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 doymun 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 nükleilerin 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.

### 3.1.1. Doygun çözelti ve çözünürlüğe etki eden faktörler

Kendi katı fazı ile dengede olan çözeltiliye doymuş çözelti denir. Bu denge 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 çözünürlüğün birinci dereceden sadece sıcaklığa bağlı olduğunu söyleyebiliriz.

Doygunluğun 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) tarafından katı-sıvı sistemlerine uygulanmıştır. Elde edilen eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$\ln[C(r)/C^*] = 2M\gamma/RTpr \quad (3.1)$$

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

### 3.1.2. Aşırı doymuluk ve aşırı doymuluğa etki eden faktörler

Belli bir sıcaklıktaki doymuluk konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlu çözeltilere aşırı doym çözeltiler denilmektedir. Termodinamik olarak dengesiz durumdaki bu çözeltilerin denge durumuna dönme eğilimi vardır. Bu eğilim çözeltiler konsantrasyonu ile doymuluk konsantrasyonu arasındaki fark olan “ $\Delta C$ ” ile orantılı olarak gelişir. Kısaca konsantrasyon itici gücü olarak adlandırılan  $\Delta C$  hem nükleasyonun oluşmasında hem de ortamda mevcut kristallerin büyümesinde ana etkiyi oluşturur.

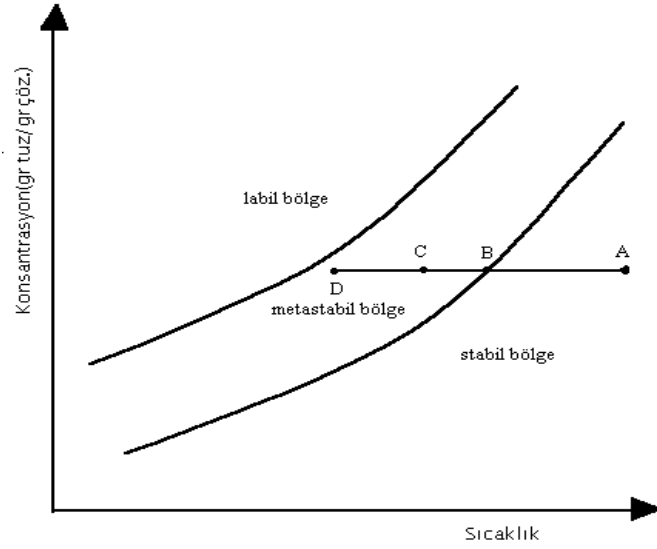
Aşırı doymuluk genelde üç farklı şekilde tanımlanmaktadır. Bunlar;

- a) Konsantrasyon itici gücü:  $\Delta C = C - C_0$
- b) Aşırı doymuluk oranı:  $S = C/C_0$
- c) Bağlı aşırı doymuluk:  $\sigma = \Delta C/C_0 = S - 1$

Aşırı doymuluğun 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 doymuluk hidrodinamik şartlara ve sıcaklığa bağlıdır. Bunun yanında bir çözeltiye verilebilecek maksimum aşırı doymuluk çözünen maddenin kimyasal yapısıyla da ilişkilidir. Belirli hidrodinamik şartlar altında o maddenin değişik sıcaklıklarda erişebileceği en yüksek konsantrasyon değerleri ile doymuluk değerleri arasında kalan bölgeye metastabilite bölgesi denir. Metastabil bölgenin kristalizasyon üzerine etkinliğini şöyle bir örnekle açıklayabiliriz. Şekil 3.1’ de görüldüğü gibi; A noktasında bulunan seyreltik bir çözelti düşünelim. Bu çözeltiyi B noktasına kadar soğutacak olursak çözelti doym, C noktasına kadar soğutacak olursak çözelti aşırı doym olur. C noktasındaki berrak bir çözeltilde nükleilerin oluşması için günlerce beklemek gerekebilir. Aynı çözeltiyi D noktasına kadar soğutacak olursak çözeltilerin aşırı doymuluğu C’ye göre daha fazla ve bu tipik çözeltilerde nükleilerin oluşması saatlerce sürebilir. Bu sonuçlara göre

aşırı doymunluk arttıkça çözeltinin metastabilitesinin azalmış olduğuna karar verebiliriz (Myerson, 1993). 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 nükle oluşturmaz da metastabil olarak davranır? şeklinde bir soru aklımıza gelebilir. Bu durum nükleasyon başlığı altında ayrıca incelenecektir.



Şekil 3.1. Kristalizasyon işleminde karşılaşılan bölgeler

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

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

**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.



**Aşırı Doymuluk Verme Hızı:** Aşırı doymuluğun soğutma ile verildiğini düşünecek olursak, soğutma hızının artması metastabil bölgeyi genişletirken, yavaşlaması metastabil bölgeyi daraltır.

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

### 3.1.2.1. Aşırı doymuluk ölçüm yöntemleri

Aşırı doymuluk, kimyasal analiz yöntemiyle yada fiziksel analiz yöntemiyle yapılır. Kimyasal analiz yöntemi, çözelti bileşiminin analitik yoldan tespitidir. Bu yöntem laboratuvar çalışmaları için uygun olmasına karşılık endüstride gerekli olan sürekli ölçümler için uygun değildir. Bu nedenle endüstride sürekli ölçüme olanak sağlayan fiziksel ölçüm yöntemleri kullanılır.

Bu yöntemler;

- 1) Yoğunluk ölçümü
- 2) Kırılma indisi ölçümü
- 3) İletkenlik ölçümü
- 4) Viskozite ölçümü
- 5) Kaynama noktası ölçümü

olarak sayılabilir.

Aşırı doymuluğun ölçülmesinde, sıcaklığa az bağlı olması nedeniyle en çok kullanılan yöntemler, yoğunluk ve kırılma indisi ölçüm yöntemleridir. Kompleks sistemlerde örneğin; iki tuz ve sudan oluşan sistemlerde iki özelliğin birden ölçülmesi gerekmektedir.

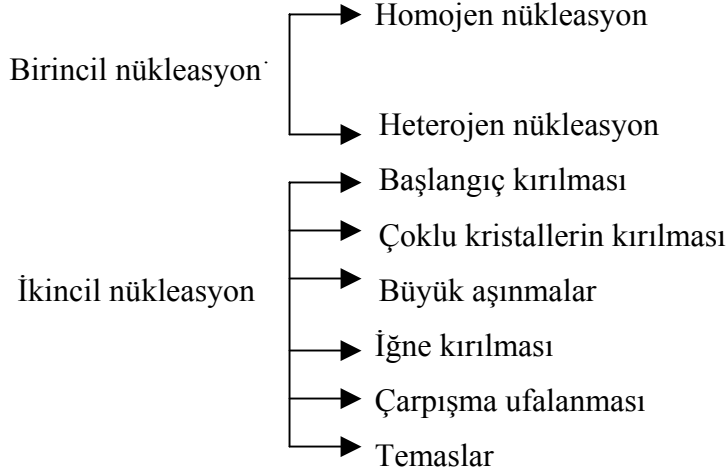
Aşırı doymuluğun bir kristalizasyon olayında gerekli ön şart olduğunu, fakat yeterli şart olmadığını söylemiştik. Şimdi aşırı doymuluğun başarılması ile ortaya çıkan iki önemli mekanizma olan; nükleasyon ve büyüme mekanizmalarını inceleyelim.

### 3.2. Nükleasyon

En genel anlamda nükleasyon; aşırı doygun çözeltiler içinde yeni kristallenme merkezlerinin oluşumu olarak ifade edilir. Oluşan nükleiler, kristalizasyon merkezi görevi görmesi bakımından önemlidir. Çözeltide oluşan kristalizasyon iki farklı adımla gerçekleşir. İlk adım yeni nükleilerin oluşumu veya faz ayırımıdır. İkinci adım bu nükleilerin daha büyük boyutta büyümesidir.

Endüstriyel kristalizasyon proseslerinin analizinde hem nükleasyon hem de kristal büyüme kinetik bilgilerine ihtiyaç vardır. Kristal boyutu ve kristal boyutu dağılımı nükleasyon ve kristal büyüme ile ilişkilidir. Aşırı doygun çözeltiler nükleasyonun sürekli oluşmadığı metastabil bir bölgede bulunurlar. Aşırı doygunluğun artırılması sonucu sürekli nükleasyonun oluştuğu bir dereceye varır. Bu dereceye metastabil limit adı verilir. Her madde için farklı olan etkin metastabil bölge genellikle laboratuvar şartlarında ölçülür ve endüstriyel kristalizasyon prosesleri için çalışma bölgesi olarak kullanılır. Metastabil bölge ile ilgili bilgiler kristalizasyon işlemlerinde oldukça önemlidir. Çünkü metastabil bölge her bir sistemin nükleasyon davranışının anlaşılmasına yardımcı eder. Ancak metastabil bölge genişliği, çözeltilerin hazırlanma şekline, soğutma hızına, nasıl uygulandığına ve safsızlıklara bağlı olarak değişir.

Çeşitli nükleasyon mekanizmaları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:



Birincil nükleasyon herhangi bir yüzeyin var olmadığı durumlarda ancak ikinci nükleasyon kristal yüzeylerin aktif kısımlarının katılımı ile oluşur.

Homojen nükleasyon pratikte nadir olarak oluşur, fakat çeşitli nükleasyon teorilerinin temelini oluşturur. Heterojen nükleasyon çözeltide çözünmüş safsızlıkların varlığı ile oluşur. İkincil nükleasyon kristallerin varlığı ve onların çevresi ile etkileşmesinden (kristalizör duvarları, karıştırıcı, akışkan v.b. ile) oluşur. Bunları ayrı ayrı açıklayacak olursak;

### 3.2.1. Birincil nükleasyon

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

#### 3.2.1.1. Homojen nükleasyon

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

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

Homojen nükleasyonun mekanizması aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$a + a = a_2$$

$$a_2 + a = a_3$$

$$a_2 + a_2 = a_4$$

.....

bu birleşme yapı kritik partikül boyuta ulaşıncaya kadar devam eder.

Homojen nükleasyon hızı endüstride kullanımdaki kolaylık nedeniyle şu aşağıdaki bir ampirik eşitlikle ifade edilmektedir.

$$J = k_n (\Delta C_{\max})^m \quad (3.2)$$

$J_A$ : nükleasyon hızı

$m$ : nükleasyon hız mertebesi

$k_n$ : nükleasyon hız sabiti

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

### 3.2.1.2. Heterojen nükleasyon

Heterojen nükleasyon; çözelti ortamında yabancı bir katı yüzeyin sebep olduğu nükleasyona heterojen nükleasyon denir. Yabancı katı yüzeyler aşırı doygun çözeltilerde nükleasyon için gerekli olan enerjiyi düşürürler. Dolayısıyla heterojen sistemlerde nükleasyon homojen nükleasyona göre daha düşük aşırı doygunluklarda gerçekleşir.

Heterojen nükleasyonun teorik olarak Volmer tarafından serbest enerjideki düşme katı fazın temas açısına bağlanmıştır. Yabancı yüzeylerin aşırı doymun çözeltilerde yüzey gerilimi üzerine olan etkisinden yola çıkarak;

$$\Delta G_{\text{heterojen}} = \Delta G_{\text{homojen}} * \theta \quad (\theta < 1) \quad (3.3)$$

eşitliği önerilmiştir.

Eşitlik 3.3' de geçen  $\theta$  ise;

$$\theta = 1/4(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \text{ olarak tanımlanmaktadır.}$$

Bu eşitliğe göre heterojen ortamda nükleasyonun olması için daha düşük bir aşırı doymunluğa ihtiyaç vardır ve sürekli nükleasyonun oluşması ancak sıfır derecelik temas açısıyla gerçekleşir.

### 3.2.2. İkincil nükleasyon

Aşırı doymun çözeltilerinde ortamında kristallerin bulunması metastabil bölgeyi daralttığından dolayı nükleasyonun daha düşük aşırı doymunluklarda gerçekleşmesini mümkün kılmaktadır. Ortamda bulunan bu kristallerin sebep olduğu bu yeni nükleasyonun oluşumuna ikincil nükleasyon denir. İkincil nükleasyon mekanizmasını açıklamak için birçok teori ortaya atılmıştır. Bu tip bir nükleasyonu temel olarak şu mekanizmalarla açıklayabiliriz.

- **Başlangıç kırılması:** Çözeltide bulunan ana kristal yüzeyinde zayıf yapıdaki kritik çapı daha büyük kristallerin ayrılması sonucu oluşur.
- **İğne kırılması:** Yüksek aşırı doymunluklarda kristaller iğnemi ve dentritik yapıda büyürler. Oldukça zayıf olan bu yapılar kırılarak çözelti içinde yeni kristal merkezi gibi davranırlar.

- **Çarpışma ufalanması:** Yüksek karıştırma hızlarında büyümekte olan kristallerin kenarlarından ve zayıf noktalarından kırılan nükleiler ana kristalden ayrılırlar. Bu tip kristaller de nüklei gibi davranırlar.

İkincil nükleasyon üç ayrı adımda gerçekleşir. Bunlar;

- 1) Katı yüzeyinde veya yüzeye yakın ikincil nükleasyonun oluşması
- 2) Oluşan nükleilerin kristal yüzeyinden uzaklaştırılması
- 3) Nükleilerin yeni bir katı faz oluşturmak için büyümesi adımlarıdır.

İkincil nükleasyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar; aşırı doymuluk, karıştırma hızı ve safsızlıkların miktarıdır.

Aşırı doymuluğun derecesi ikincil nükleasyon hızını kontrol eden en önemli parametredir. Yüksek aşırı doymuluklarda adsorpsiyon tabakası incilir ve bunun sonucunda daha çok sayıda nüklei elde edilir. Bu nedenle oluşan nükleilerin kristal oluşturma olasılığı artar. Aynı zamanda aşırı doymuluğun artırılması ile nüklei yüzeylerinin pürüzlülüğü artar ve bunun sonucu olarak nükleasyon popülasyonu artar.

### 3.3. Kristal Büyümesi

Enerji bariyerinin aşılması ve kristal nükleilerinin oluşumu ile beraber sistem bir kararlılık kazanır. Bundan sonra sistemde bulunan aşırı doymuluk, nükleilerin ve kristallerin büyümesine harcanır (Mullin, 1972; Jancic, 1984). Bu kademeye kristal büyüme kademesi adı verilir. Kristal büyüme hızı iki farklı şekilde ifade edilebilmektedir. Bunlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

#### 3.3.1. Yüzey büyüme hızı

Kristalin belli bir yüzeyinin yüzeye dik doğrultudaki büyümesi yüzey büyüme hızı olarak ifade edilir. Her bir kristalin farklı yüzeyleri farklı hızlarda büyüyeceği için bu tip bir büyüme hızında tek bir kristalin mikroskop altında incelenmesini

zorunlu kılar (Gasca, 1967). Bu tip bir büyüme hızının mühendislik açısından büyük önemi olmamakla beraber habit (kristal dış yüzeyinin görünümü) değişimi açısından oldukça önemlidir.

### 3.3.2. Toplam büyüme hızı

Bir kristal topluluğundaki kütleli artışın kristal yüzeyinin kendisine dik doğrultuda ortalama ilerleme hızı olarak ifade edilir. Bu tip bir büyüme hızı habit değişimi açısından önemsiz olmakla beraber mühendislik açısından oldukça önemlidir. Bu büyüme hızı diğer bir ifade ile birim zamanda birim alanda biriken madde miktarı olarak ta tarif edilebilir.

### 3.3.3. Kristal büyütme hızı eşitlikleri

Kristal büyüme hızına etki eden sıcaklık, kristal yüzey kalitesi, partikül boyutu, kristal çözelti ara yüzey hızı gibi parametreleri içeren genel ve basit herhangi bir eşitlik yoktur. Çünkü kristalizasyon; sıcaklığa, aşırı doygunluğa, habit değişimi(kristal dış yapısı) ve çözelti hızı gibi faktörlere bağlıdır. Fakat yukarıdaki şartların bazılarını kontrol ederek kütleli büyüme hızı;  $R_G$  ( $\text{kg/m}^2\text{sn}^{-1}$ ), toplam lineer büyüme hızı  $G$  ( $\text{m/s}^{-1}$ ) olarak ta ifade edilebilir.

Toplam büyüme hızı ile lineer büyüme hızı arasındaki bağıntılar aşağıdaki gibidir.

$$R_G = K_G \cdot \Delta C^g = \left(\frac{1}{A}\right) \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right) = \left(\frac{3a}{\beta}\right) \rho_c \cdot G = \left(\frac{3a}{\beta}\right) \rho_c \left(\frac{dL}{dt}\right) = \left(\frac{6a}{\beta}\right) \rho_c \left(\frac{dr}{dt}\right) \quad (3.4)$$

Bu eşitliklerde;

$L$ ; kristal boyutunu,

$r$ ; küresel eşdeğer çapı,

$\rho_c$ ; kristal yoğunluğunu,

$\alpha$  ve  $\beta$  hacim ve yüzey şekil faktörlerini tanımlamaktadır.

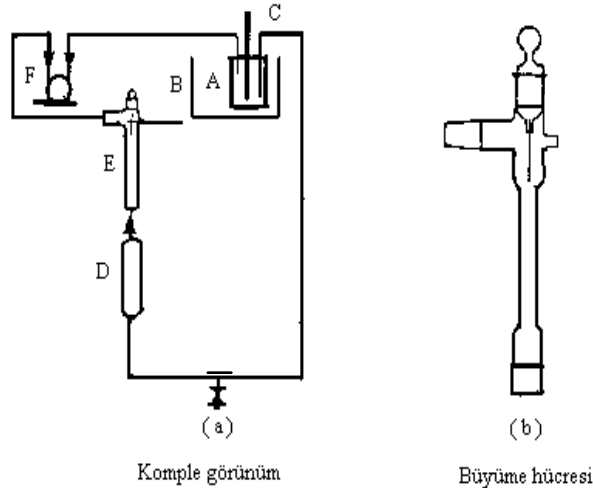
### 3.3.4. Kristal büyüme hızının ölçüm yöntemleri

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.

#### 3.3.4.1. 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 3.2, yüzey büyüme hızlarının ölçüldüğü hareketli tek kristal ölçüm sistemlerini göstermektedir.

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



A : Çözelti Deposu B : Termostat Banyo C : Termometre D : Flow metre(Akış ölçer)  
E : Hücre F : Pompa

Şekil 3.2. Tek kristal büyüme hızının ölçülmesi



### 3.3.4.2. 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 karıştırılmalı kaplarda yada 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 karıştırılmalı sürekli çekişli kristalizör) tipi kristalizörler kullanılır.

Laboratuvar ölçüsünde bir akışkan yataklı kristalizörde kristal büyüme hızı, Mullin tarafından geliştirilen iki farklı yöntem ile ölçülmektedir. Bunlardan birincisi diferensiyel yöntem olup, 5 gr 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;

$$G = k_G \Delta C^m \quad (3.5)$$

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

$$Sh = \frac{KrL}{\rho D} = \xi (Re)^\beta (Sc)^\gamma \quad (3.6)$$

Burada  $\xi$ ; bir katsayıdır.

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

$$k_G = \Phi V^\beta L^{\beta-1} \quad (3.7)$$

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 (3.7)' deki denkleme bu basitleştirme de eklenirse,

$$k_G = KL^n \quad (3.8)$$

bağıntısı elde edilir.

Sonuç olarak akışkan yataklı kristalizördeki büyüme hızı;

$$R_G = K \Delta C^m L^n \quad (3.9)$$

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 aşırı kristal miktarının 10-30 kat fazla oluşudur. Bu aşırı doyumluk sürekli olarak değişmektedir. Bu aşırı doyumluk sürekli olarak takip edilebilirse tek bir deneyle belli bir partikülün çeşitli aşırı doyumluklardaki büyüme hızları ölçülebilmektedir.

### 3.4. Kristalizasyon Kinetiği Üzerine Etki Eden Faktörler

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

### 3.4.1. 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,

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Eğer bu eşitlik integre edilirse,

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.11)$$

şeklini alır. Eşitlik 3.11'in ln'i alınıp aşağıdaki şekilde lineer hale getirilebilir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (3.12)$$

lnk 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,

$$k_d = k_{d0} e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (\text{difüzyon adımı}) \quad (3.13)$$

ve

$$k_r = k_{r0} e^{-\frac{E_r}{RT}} \quad (\text{reaksiyon adımı}) \quad (3.14)$$

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 ve ark., 1985).

#### 3.4.2. Kristalizasyonda çözücülerin ve safsızlıkların etkisi

Az miktardaki safsızlıklar kristalin büyümesi, şekli ve nükleasyonu üzerinde kuvvetli bir etki gösterir. Özel endüstriyel kristalizasyon işlemlerinde safsızlıkların varlığı, ürünlerin sentezlenmesine ve korozyona uğraması kristalizasyon işlemlerini etkilerken; sıcaklık, aşırı doygunluk, ortamda kalma zamanı gibi normal işlem parametreleri de olumsuz yönde etkileyebilir. Safsızlıkların ve çözücünün kristalizasyon üzerine etkisini belirlemek için çok sayıda formüsel yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Çözelti ortamında oluşan kristallerin ürünlerinin kalitesini geliştirmek için safsızlıkların etkisi, çözelti etkisi ve çözelti termodinamiği teorik olarak göz önüne alınacaktır. Çözücülerin ve safsızlıkların ara yüzeyde etkileşimleri yapı ve çevre ortamında nitelendirilen ve kristalin boyu, şekli ve saflığı üzerindeki etkisi kristalizasyonun oluşumunda ve büyümesinde merkezi bir rol oynar. Bu görüşler, endüstriyel kristalizasyon yöntemlerinin tasarlanması ve geliştirilmesinin uygulanmasında kavramsal ve nicel olarak yapılan ilk araştırmadır. Özellikle endüstriyel işlemlerde kaliteli kristalleri elde etmek için safsızlıklarını ve çözücülerin büyüme işlerine nasıl etki ettiğini anlamak amacıyla kristal büyütme ve adsorpsiyon teorilerinden yararlanmak yerinde olur.

Yüksek saflıkla kristallenme ürünlerine ihtiyaçtan dolayı çözücünün saflaştırmadaki etkisinin iyi anlaşılması gerekir. Buda gösteriyor ki, çözücünün kristalizasyon kinetiği, çözücü termodinamiği ve kristal ara yüzeyini etkileyebilir.

Kristalizasyonda safsızlığın ve çözücünün etkisi hesaba katıldığında büyüme ve etkileşim işlemleri temel katı hal, ara yüzey ve sıvı (çözünen, çözücü, safsızlık)

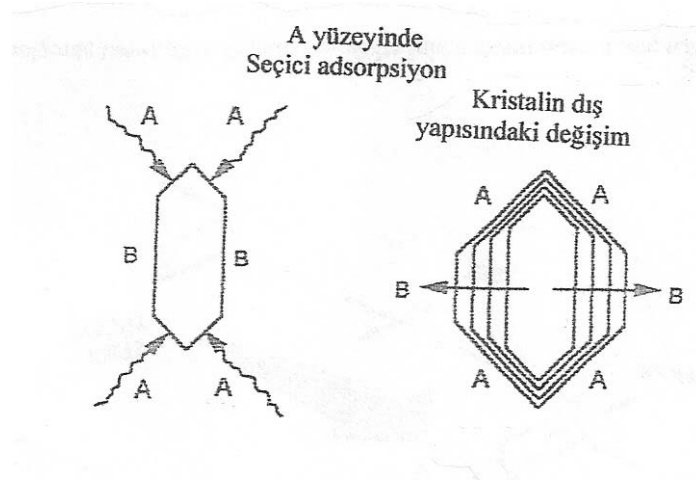
kimyasında incelenir. Katı hal kimyası kristal şebekelerini bir arada tutan bağların türünü (iyonik, kovalent, van der wals vb.) ve kristal maddeleri inceler (Ladd, 1979).

### 3.4.3. Kristalin şeklini belirleyen faktörler

Bir kristalin şekli, kristalin her bir yüzeyinin değişken büyüme hızıyla alakalıdır. Safsızlıkların ve hatta çözücünün etkisi oldukça fazladır. Kristal yüzeyinin büyüme hızı oranının kristal şekli üzerine etkisi Şekil 3.3’ de iki boyutlu olarak gösterilmektedir. Kristalleşme sırasında hızlı büyüyen yüzeyler kristali en küçük büyüyen yüzeyle sınırlı bırakarak kristalin dışına taşar. Adsorbe olan yada kristal yüzeyi ile etkileşimde bulunan safsızlık veya çözücüler büyüme hızını yavaşlatarak bu değişken ortamı daha da artırabilirler.

Büyüme yavaş bir şekilde gerçekleştiğinde kristal şeklinin en son hali termodinamikte tam anlamıyla belirlenir. Bu koşullar altında kristalin görünen yüzeyleri minimum serbest enerji ile en küçük dış bükey dış yüzü şekle tekabül eder. Gibbs (1948), kristalin çevresi ile dengede olması durumunda  $\sum, (\sigma, A)$  durumunun minimum olduğunu ( $\sigma_1$  kristal yüzeyinin serbest enerjisi ve A da onun alanı) göstermiştir. Bununla beraber kristalizörlerdeki kristal büyümesinin hızı denge durumundan belirgin bir şekilde uzaklaştığı için, Gibbs şartlarına pratikte o kadar rastlanmaz.

Çoğu koşullar altında bir kristalin dış yapısı termodinamikten çok kinetik ile belirlenir ve sonuçtaki oluşum “denge” oluşumunun tam tersine “büyüme” olarak adlandırılır. Kristalin her bir yüzeyinin kinetiği aşırı doygunluk, sıcaklık ve karışım gibi dış faktörler tarafından etkilenebilir. Fakat kristalleşme operasyonunun karmaşıklığı en büyük yüzeyin genelde büyüme oranı belirleyicisi olmasının tersine kütle transferinin kristalin ara yüzeyinde olmasından kaynaklanır. Bu yüzden kristalleşme esnasında ara yüzeyin rolünü göz önünde bulundurmadan çözücülerin ya da safsızlıkların kristalleşme üzerindeki etkisini kestirmek veya böylesine farklı süreçlere ikincil nükleasyon ve inklüzyon oluşumunu açıklamak imkansızdır.



Şekil 3.3. Safsızlıkların kristal büyüme şekli üzerindeki etkisi

#### 3.4.4. Katı halin şekil gelişimindeki rolü

Kristal maddelerin kafes yapıları her bir yüzeyinin büyüme kinetiği üzerinde ki etkisi ile kristal şeklinin gelişiminde rol oynar. Kristalografinin ilk dönemlerinde kristal şeklini kafes yapısının görünümü ile alakalandırarak formüsel korelasyonları geliştirmek için girişimlerde bulunuldu. Bunlar, her büyüme yönündeki “kimyasal” ve “bağsal” ilişkileri göz önünde bulundurmamıştır. Böylece katı halin sadece yapısal, bağsal olmayan yönleri daha önceki çalışmalarda göz önünde bulundurulmuş oldu. Daha sonraki çalışmalar hem yapısal hem de bağsal durumları içermiş ve genel olarak deneysel sonuçlara da yaklaşmıştır.

Yapı ve bağ arasındaki farkı anlamak için ilk önce bir kristal maddenin farklı yüzeylerinin farklı kimyasal özellikler sergileyebileceğini kabul etmek gerekir. Bu özellikler kafesteki moleküllerin spesifik dizimine ve her bir yüzeyde bulunan molekül miktarına göre değişebilir sonuç olarak kristalden yüzeyler spesifik yapısal ve kimyasal niteliklere sahiptirler. Diğer etmenlerle beraber, bu özellikler kristallerin safsızlıkları ve çözücüleri ile olan ilişkilerini belirler. Mesela, kristal yüzeyleri zeminde bulunan atomlara bağlı olarak, polarlıkta belirgin bir fark gösterebilir; mesela karbon ve sülfür göreceli olarak apolar; azot ve oksijen polardır. Kistal büyümesini etkileyen faktörlerden sonra ikinci adım olarak çözücü ve safsızlıkların

etkinliğinin modetlenmesindeki karışıklık tartışılacaktır. Buna rağmen kristallerin büyümesinde, çözücüler ve safsızlıklarla olan ilişkilerindeki kristal kafesinin temeli rol oynar. “Havy Kanunu” adlı en ilkel yapısal bazlı yaklaşım, en basit dizimli kristal yüzeylerin kristal zeminlerde baskın olacağını belirtir. İçsel kafes yapısıyla kristalin şeklini açıklamaya çalışan daha sonraki çalışmalarda Donnay Harker (1937), iyi bir yaklaşım elde ettiler. Bu iki model de iki boyutlu kristal kafes sunumuyla Şekil 3.3’de gösterilmektedir. Bu ideal kafesteki moleküllerin yoğunluğu ve düzlemler arasındaki göreceli boşluklara  $d_{hkl}$  yüzeyden yüzeye değişebilir. Donnay ve Harker bu fikirlerini verilen yüzün büyüme oranı ile düzlemlerin tersi  $d_{hkl}$  arasındaki ilişkiyi göstererek ilerletmişlerdir. Bu modeller sadece geometrik kurallara dayanmalarına ve ara yüzeyin kimyasını göz önünde bulundurmamalarına rağmen kristal şekle hakim olası yüzeyleri (hkl) tanımlamada iyi bir başlangıç yaklaşımı sağlarlar (Docherty ve Roberts, 1988).

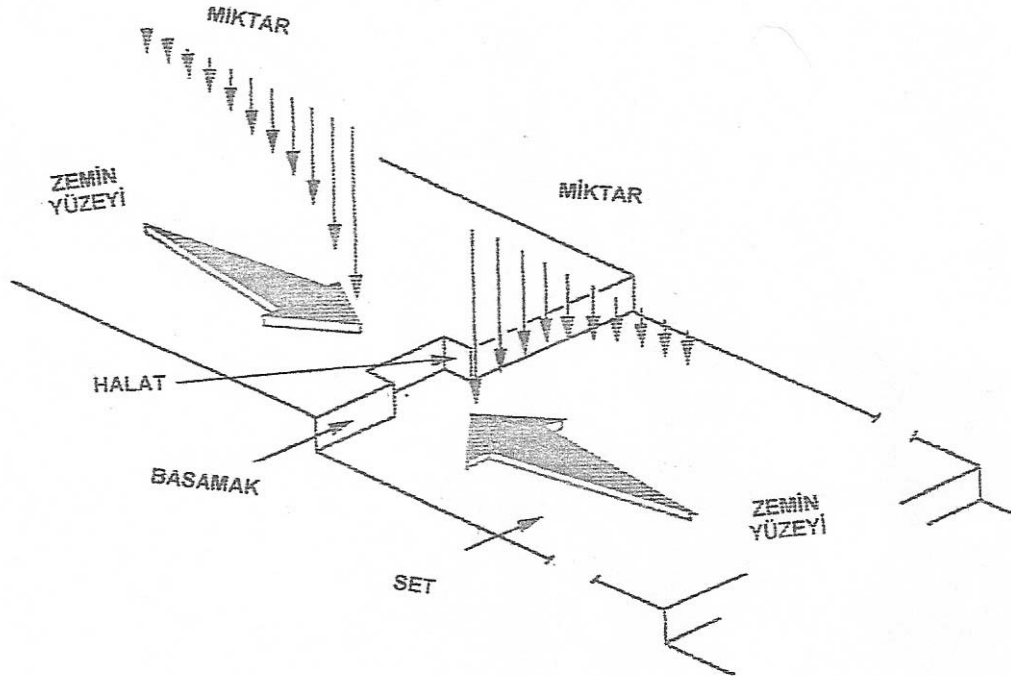
Göz önünde bulundurulması gereken bir sonraki adımı kristal kafesi ile kristalden ara yüzeyinin arasındaki ilişkidir. Hartman ve Perdok (1955), büyüyen kristalden ara yüzeylerdeki bağ enerjilerin niteliklerine dayanarak kristal şeklini tahmin etmeye yönelik çalışmalar zemin hazırlamışlardır. Genel olarak kuvvetli bağlar büyümenin hızlı olduğu yöne karşılık gelir ve oluştuğunda göreceli olarak fazla miktarda enerji açığa çıkar. Bu genel görüş kristalden yüzeylerin, kristal yüzeydeki güçlü bağların periyodik zincirlerinin sayısına göre kategorilere ayrılması ile formalize edilir. Ayrıca Hartman ve Perdok kristal yüzeye moleküllerden yeni bir katman eklendiğinde büyüme hızına direk olarak bağlı olan bir enerji açığa çıkacağından yeni bir parametre önermişlerdir.

Daha önceki modeller, ara yüzeydeki bağ ve yapı faktörlerine dayanarak kristal yüzeylerinin değişik oranlarda büyüdüğünü gösterir. Endüstriyel kristalleşme sürecinde çözücü ve safsızlıkların kristallerin büyümesi üzerine etkisi kristalin gözlemlenen büyüme hızını ve morfolojisini açıklarken mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. Genel olarak sadece içsel kristal kafes temeline dayanılarak tahmin edilen kristal oluşumlar yani katı hal en iyi süblimleşme sürecinden oluşan kristallerle ya da çözücü ve safsızlıklarla etkileşimin olduğu çözelti sistemlerinde

ihmal edilir. Aslında yapısal bazlı tahminlerdeki belirgin sapmalar bazen en iyi çözücü ve safsızlık katılımları arasındaki ilişkiyle açıklayabiliriz.

### 3.4.5. Çözücülerin hacim ve yüzey difüzyon basamakları üzerindeki etkisi

Kristal büyüme, kristal kafesi büyüme ünitelerinin (katı moleküller, iyonlar, atomlar yada bunların olası kümeleri) ardışık katkıları ile moleküler seviyede ilerler. Çözeltide büyüme Şekil 3.4' de gösterildiği gibi hacim ve yüzey difüzyonu seri bir şekilde gerçekleştirilir. Ara yüzeye yakın taşınım, difüzyon tabakasına bu bölge dışındaki üretim şartlarının uyumlu olmaması nedeniyle moleküler difüzyon engellenir (Rosenberger, 1986). Moleküler difüzyonların baskın olduğu taşınımlarda sınır tabakasının kalınlığı, ara yüzeye yakın hidrodinamik şartların olduğu kadar difüze olan türlerin fonksiyonudur. Sonuç olarak çözücü, kristalin büyümesine, özelliklerine bağlı olarak vizkoziteye, moleküler yoğunluğa, difüzyon hızına ve diğer ısı ve kütle transferine olan etkileri ile kristalin büyümesi üzerinde rol oynar.



Şekil 3.4. Kristal büyümesini etkileyen önemli difüzyonel süreçler



Büyümekte olan bir kristalin ara yüzeyinin yapısal doğası halen tamamıyla anlaşılmiş değildir. Fakat belki de en iyisi yapısal olarak bunu kristal ile çözelti arasındaki dar bir bölge olarak düşünmektir. Sinkrotron radyasyon kullanan amonyum dihidrojen fosfat kristallerinin solüsyon ara yüzeyinin kinetik çalmaları gösteriyor ki; bu ara yüzsel bölge aslında çok kararsızdır. Şu da belirtilmelidir ki; yarı düzenli ara yüzey bölgesi sadece 10 ile 100 °A kalınlığında olmasında karşın kristal büyümesinde ve ikinci nükleasyon oluşumunda etkin bir rol oynamaktadır (Mullin, 1972). Katı molekülleri konsantrasyonu yüksek bölgeden ara yüzeyel bölgeye difüz ettikten sonra katı yüzeyde adsorplenirler. Bazı durumlarda kristal kafesle birleşmeden önce yüzeyde iki boyutlu olarak difüz olurlar. Yüzey difüzyonu basamağı süresince katı moleküller ve çözücü moleküller arasında bağlar kopmuştur. Katı moleküller yüzey molekülleri ile bağ oluşturmak için serbest kalmışlardır ki, böylece kristal kafesteki birleşme tamamlanabilsin. Bu adım genelde “desolvasyon” çözülmüş su moleküllerinin spesifik durumları için ise “dehidrasyon” olarak adlandırılır.

Çözücü, kristal büyümesini desolvasyon süresine olan etkisi sayesinde direkt etkileyebilir. Desolvasyonun oluştuğu hız ve kolaylığa bağlı olarak bu basamak sulu çözeltilerinde potasyum hidrojen ftalatın büyümesinde olduğu gibi, kristalin büyümesini belirleyen hız kontrolü adımı olabilir. Potasyum hidrojen ftalat kristalleri sulu iyonun potasyumun ( $K^+$ ) ve ftalatın ( $HP^-$ ) kristal kafese birbiri ardına eklenmesi ile büyür (Hottenhuis ve Lucasius, 1989). Büyüme süresince oran belirleyici olan basamak potasyum iyonlarının katılımıdır. Çünkü Potasyum iyonlarının desolvasyon hızı ftalat iyonlarına göre oldukça yavaştır.

### 3.5. Materyal

#### 3.5.1. Deneylerde kullanılan materyaller

- Potasyum tetraborat tetrahidrat ( $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ )
- Kameralı Mikroskop (Motic microscopes B1 serisi)
- Kriyostat (Fisherbrand FBC720 serisi )
- Manyetik karıştırıcı (ARE ısıtıcılı manyetik karıştırıcı )
- Bilgisayar (Pentium4 2.4GHz)
- Hassas Terazî (And marka terazî)

### 3.6. Yöntem

Deneyisel çalışma esnasında durgun ortam tek kristal ölçüm yöntemiyle potasyum tetraborat tetrahidratın kristalizasyon kinetiği araştırılmıştır. Bu çalışmada potasyum tetraborat tetrahidratın üretim aşaması olan kristalizasyonu ve onu etkileyen parametreler incelenecektir. Bilindiği gibi kristalizasyonu etkileyen iki temel parametre vardır. Bunlar sıcaklık ve safsızlık etkisidir. Farklı sıcaklıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın kristallerinin büyüme hızları incelenerek üretimin yapılacağı en uygun çalışma sıcaklığı belirlenecektir. Eğer saf ortamda istenen büyüme hızı elde edilemezse bu durumda kristalizasyon hızını artıran çeşitli safsızlıklar (ppm seviyesinde) kullanılarak istenen üretim ortamının hangi safsızlık tarafından sağlanacağı belirlenecektir.

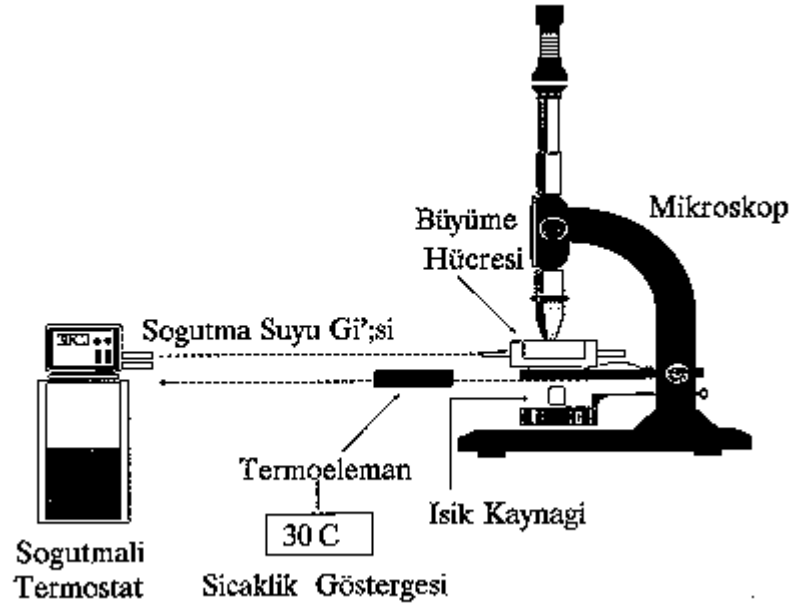
Piyasada satılan potasyum tetraborat tetrahidrat toz halde bulunmaktadır. Bu nedenle önce istenen kristal boyutu elde etmek için yaklaşık  $60^{\circ}C$ ' de hazırlana doygun çözelti yavaş yavaş  $40^{\circ}C$  civarına soğutularak arzu edilen kristal boyutu elde edilene kadar çözelti karıştırılır. Daha sonra bu çözelti süzülerek kristalleri alınıp kurutulur ve elenir. Eğer istenen büyüklükte kristal elde edilemezse büyütme bu son kristaller üzerinde yapılır. İstenen büyüklükte kristal elde edildikten sonra deneyisel çalışmalara geçilir. Deneyisel çalışmalarda tek kristal büyütme denilen sistem kullanılmıştır. Bu sistem şekil 3.5' de verilmiştir. Şekilde görülen büyütme hücresinin içerisine bilinen bir sıcaklıkta doygun olan çözelti konulur. Daha sonra bu

çözelti soğutulup veya ısıtılarak aşırı doymunluk veya doymamışlık verilir. Seçilen boyuttaki bir kristal bu büyütme hücresinin içerisine konularak büyüme veya çözünmesi 40 dakika boyunca alan veya boyutundaki değişiklikler bilgisayarda bulunan özel bir program yardımı ile hesaplanır. Bu şekilde bir sıcaklığın bir deneyi tamamlanmış olunur. Her bir sıcaklıkta en az 40 deney yapılmıştır. Kristal büyüme ve çözünmesine sıcaklığın etkinliği 30-40 °C' de incelenmiştir. Ayrıca çeşitli konsantrasyonlarda safsızlık içeren çözeltiler hazırlanarak sabit sıcaklıkta aynı deneysel prosedür uygulanmıştır. Bu deneysel sonuçlar ışığında potasyum tetraborat tetrahidratın kristalizasyon kinetiği ve etkin faktörler incelenmiştir ve elde edilen sonuçlardan yararlanılarak büyüme ve çözünme hızları aşırı doymunluk ve doymamışlığa bağlı olarak çeşitli sıcaklıklar grafiğe geçilmiş aynı şekilde 30 °C' de sabit sıcaklıklarda en az üç ayrı safsızlığın büyüme çözünme hızlarını aşırı doymunluğa bağlı olarak nasıl değiştirdiği incelenmiştir.

### **3.6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistemler**

#### **3.6.1.1. Durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi**

Potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin yapısının ve metastabil bölge genişliğinin safsızlıklar tarafından nasıl etkilendiğini gözlemek amacıyla durgun ortam tek kristal hücresinde bir seri deney yapılmıştır. Bu amaçla kullanılan deneysel sistem aşağıdaki gibidir. Şekilde görüleceği gibi, sistem temel olarak mikroskop ve tek kristal hücresinden oluşmaktadır. Deneylerin gerçekleştirildiği ceketli tek kristal hücre pleksiglastan yapılmış olup soğutmalı termostat ile sıcaklığı ayarlanmıştır.

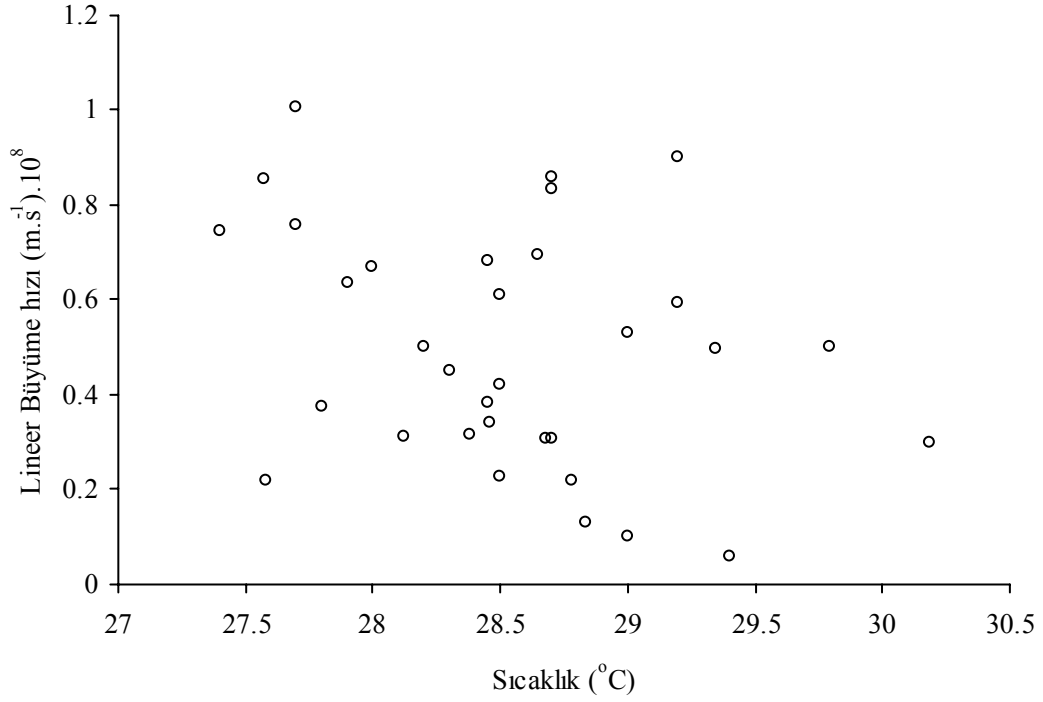


Şekil 3.5. Deneylerde kullanılan durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

**4.1. Potasyum Tetraborat Tetrahidrat Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızlarının Tek Kristal Hücresinde İncelenmesi**

Deneysel bölümde durgun ortam tek kristal sisteminden bahsedildi. Deneysel çalışmalarda kullanılacak potasyum tetraborat tetrahidrat kristalleri dış yapılarının aynı olması için öncelikle mikroskop altında seçilme işlemine tabi tutuldular. Kristal büyüme hücresine, kristal konmadan önce hücrede bulunan çözelti soğutma ve ısıtma sağlayan kriyostat ile çalışma sıcaklığına getirilir. Daha sonra ortama kristal konularak mikroskop ile odaklanarak kamera vasıtasıyla görüntü ekrana aktarılarak istenen zaman aralıklarında alan ölçümü yapılarak görüntü uygun bir ortama (CD, hard disk ve disket) kaydedilir. Belirli zaman aralıklarında alınan alandan yararlanılarak büyüme hızı  $G$  (m/s) hesaplanır.  $30^{\circ}\text{C}$ ' de doymuş potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisine metastabil bölgede kalmak şartıyla yani ortama ilave edilen kristal dışında başka kristallerin oluşumu engellenerek farklı sıcaklıkların, potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerin lineer büyümesine etkisi Şekil 4.1' de verilmiştir.

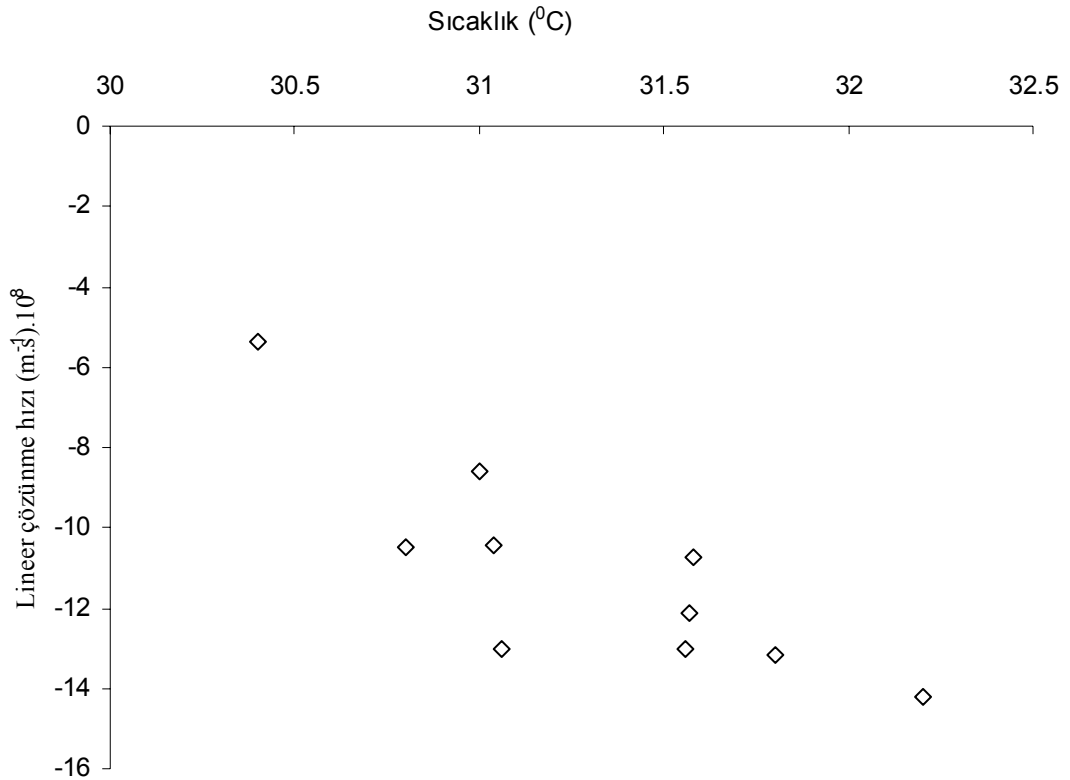


Şekil 4.1. 30 °C' de doymuş çözeltilerde potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin büyüme hızının metastabil bölgede sıcaklıkla değişimi

Şekilde görüleceği gibi potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişimi herhangi bir ampirik denklemle ifade edilmeyecek kadar dağınıktır. Daha öncede bahsettiğimiz gibi aynı maddenin aynı kristallerinin aynı sıcaklık ve aşırı doymunlukta farklı büyümesine büyüme hızında saçılım adını verildiğini literatürde bir çok örnek vererek ifade etmiştik. Potasyum tetraborat tetrahidrat da kristal büyüme hızlarında saçılım gösteren bir çok bileşikten biri olduğu bu çalışma ile ortaya çıkmış olmaktadır. Potasyum tetraborat tetrahidratın büyüme hızlarındaki saçılımın dağınıklığı en kolay Şekil 4.1' de 27.5 °C' de göz önüne alındığında görülebilir. 27.5 °C' de aynı boyuttaki başlangıç kristalleri için elde edilen lineer büyüme hızları sırasıyla 0,21.10<sup>8</sup> m/s, 0,87.10<sup>8</sup> m/s, 1,1.10<sup>8</sup> m/s dir. Daha öncede bahsedildiği gibi büyüme hızlarında saçılımda en etkin faktörlerin kristal dış yapısındaki bulgular, termal gerilmeler sonucu enerji farklılığına sahip olanların oluşumu ve kristal yüzeyine bazı anyon ve katyonların adsorpsiyonunu saymıştık. Bu olaya sebep olan bütün bu faktörlerin kristalizasyonda kristal büyümesini kontrol eden difüzyon ve reaksiyon adımlarını etkileyen fakat esas etkilenen adımın reaksiyon adımı olduğunu biliyoruz. Dolayısıyla Şekil 4.1' de

oldukça geniş bir alanda saçılım gösteren Potasyum tetraborat tetrahidrattaki kristallenmenin sebebi bu nedenlerden birkaçı olabilir. Bir çok bilim adamı tarafından çözünme bölgesinin difüzyon kontrollü olduğu yani büyüme hızının konsantrasyona değişimi ile  $G = (C^* - C)$  şeklindeki bir lineer eşitlikle ifade edilebilmesi söylenmekteydi. Dolayısıyla çözünme bölgesinde reaksiyon adımının etkin olmadığı ifade edilmekteydi fakat daha sonra yapılan bir kısım çalışmalar (Garside, 1984; Budz, 1987), çözünme bölgesinde de saçılımın olabileceğini de göstermiştir.

Şekil 4.2' de 30 °C' de doymun Potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisinde farklı sıcaklıklarda çözüdürülen kristallerin lineer çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.



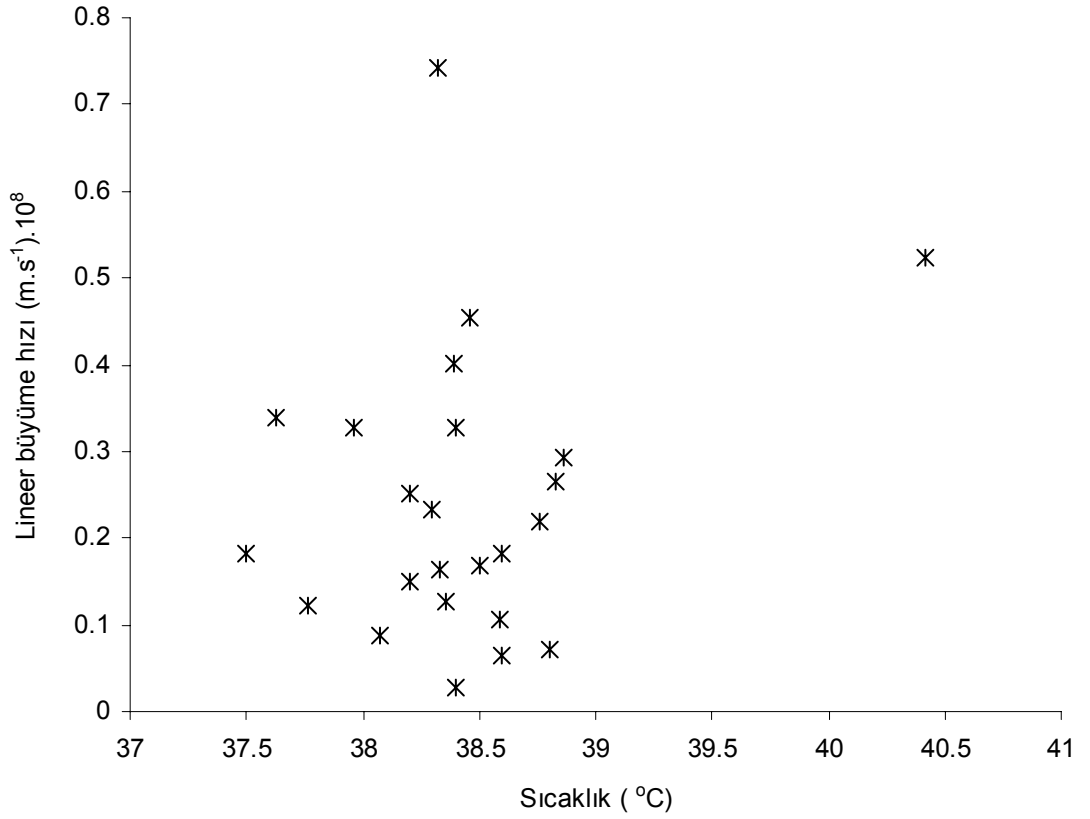
Şekil 4.2. 30 °C' de çeşitli aşırı doymamışlıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.2' de görüleceği gibi büyüme bölgesinde olduğu gibi çözünme bölgesinde de saçılımın varlığı söz konusudur. Fakat çözünme bölgesindeki saçılımın dağılımı büyüme bölgesindeki kadar geniş bir alana yayılmamıştır.

Çözünme bölgesinde saçılımın olması kristal yüzeyindeki düzensizliklerin ve enerji farklılıklarının olduğunu göstermektedir. Bu da difüzyon kontrollü olduğu kabul edilen çözünmenin kristal şebekesinde bulunan molekülün şebekeden ayrılarak çözelti ortamına geçmesinde etkin olduğu göstermektedir. Diğer bir deyişle çözünme esnasında reaksiyon adımı çok hızlı olduğundan difüzyon tabakasının çözünmede etkin olduğunu söyleyebiliriz. Fakat kristal yüzeyinde bulunan statik yük, girinti çıkıntı ve termal gerilimlerin etkisiyle yüzeydeki enerji farklılıkları çözünme olayı sırasında reaksiyon adımını da etkin hale getirmektedir. Yukarıda sözü edilen faktörlerin her bir kristale etkinliği farklı olduğundan aynı şartlarda lineer büyüme hızları da farklı olmaktadır.

Farklı sıcaklıkların Potasyum tetraborat tetrahidratın kristallerinin büyüme hızları üzerinde farklı sıcaklıkların etkinliğini görmek için 40.5 °C' de doymun çözültide yapılan deneyler aşağıdaki şekilde verilmiştir.

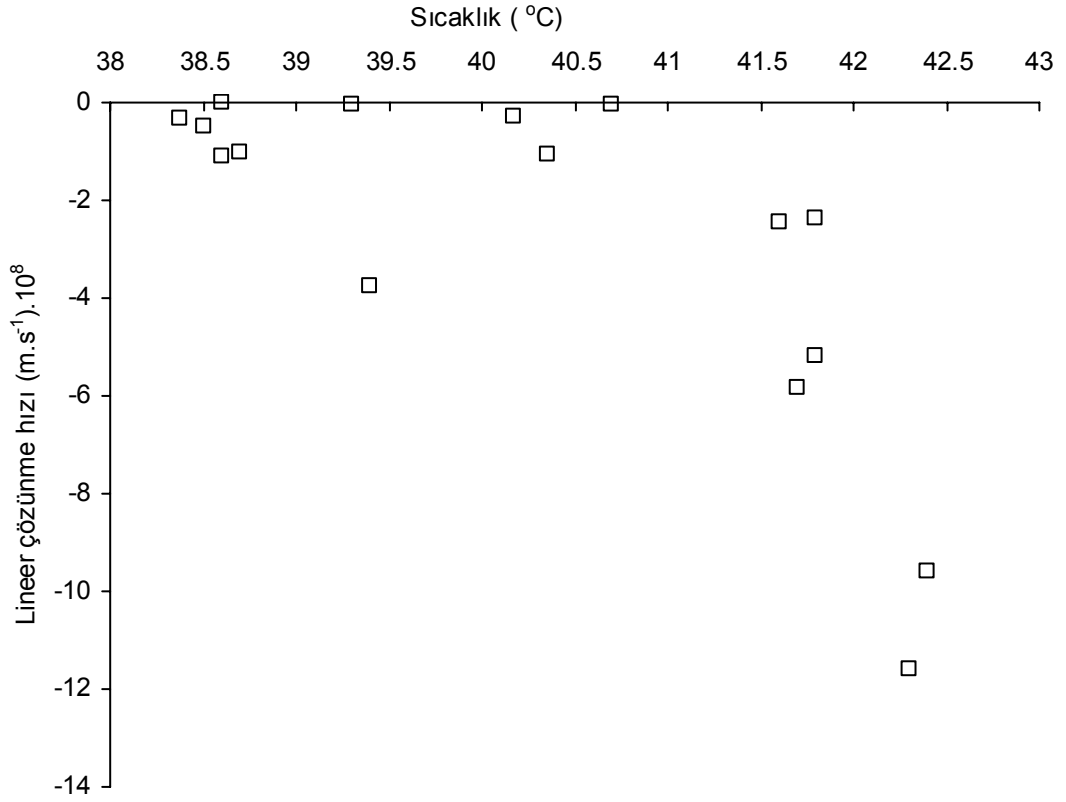




Şekil 4.3. 40 °C' de çeşitli aşırı doymunlukta potasyum tetraborat tetrahidratın büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi

Kristal prosesinde sıcaklık arttıkça difüzyonun etkinliğinin artması yani kristal büyümenin reaksiyon adım kontrolünde difüzyon adım kontrolüne geçmesi beklenir. Şekil 4.3' de görüleceği gibi 40 °C' de doymun çözeltide metastabil bölgede kalmak şartı ile lineer büyüme hızının farklı sıcaklıklar için elde edilen değerleri dağılım göstermektedir. Fakat 40 °C' deki dağılım 30 °C' dekine nazaran daha az saçılıma sahiptir. Bunun muhtemel nedeni kristal büyüme hızındaki saçılıma sahip olan reaksiyon adımının sıcaklığın artmasıyla etkinliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Aşağıdaki şekilde ise 38 °C' de doymun çözeltinin farklı sıcaklıklardaki lineer çözünme hızları verilmiştir.



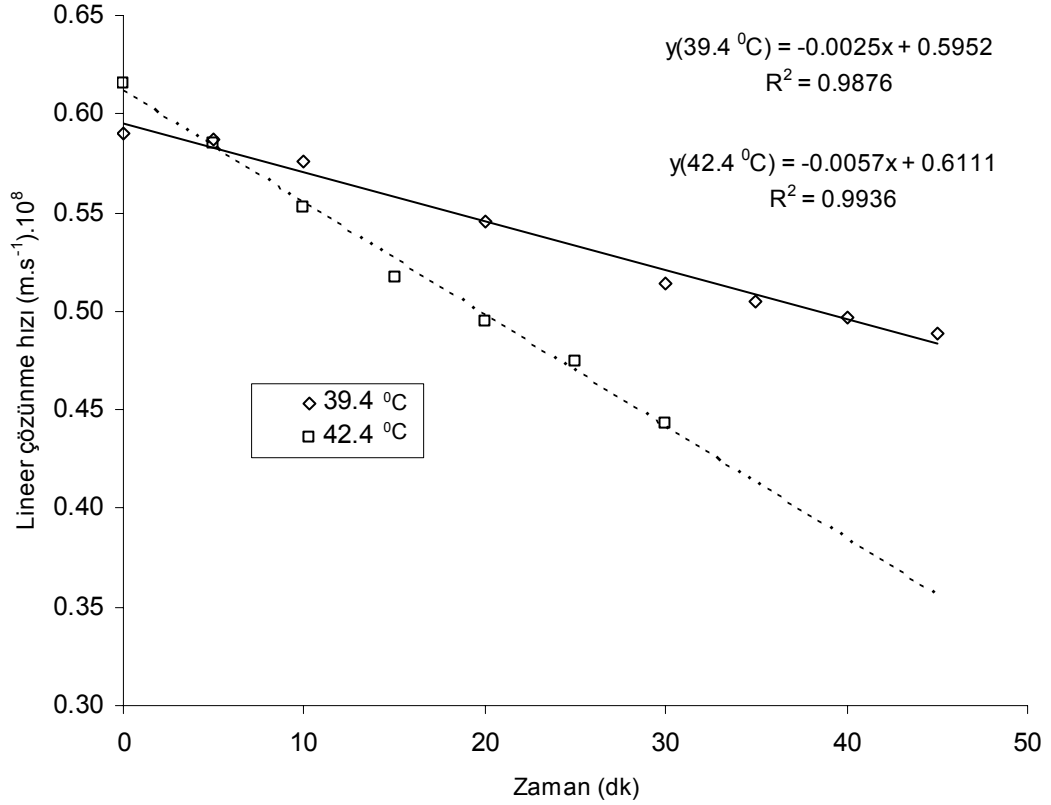
Şekil 4.4. 40 °C de çeşitli aşırı doymamışlıkların potasyum tetraborat tetrahidratın çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.4' de görüleceği gibi 38 °C' de çözünme bölgesinde lineer çözünme hızına kristal yüzeyinin etkinliği 30 °C' de daha fazladır. Yani 38 °C' de lineer çözünme hızındaki saçılım daha fazladır. Bu da sıcaklık arttıkça potasyum tetraborat tetrahidrat kristalleri için çözünme bölgesindeki saçılımın arttığını göstermektedir. Şekil4.4' de görüldüğü gibi bazı kristallerin sıcaklık artmasına rağmen çözünmediği görülmektedir. Bunun muhtemel nedeni Gibbs etkisinden kaynaklanmaktadır. Durgun ortam tek kristal deneylerini yaparken lineer büyüme hızını

$$G = dL/dt = \Delta L / \Delta t = L_2 - L_1 / t_2 - t_1 \quad (4.1)$$

eşitliği ile hesaplamıştık.

$dL/dt$  'nin bütün deney boyunca sabit olduğunu kabul ettik. Bu kabulün doğruluğunu göstermek amacıyla farklı iki sıcaklıkta çözünen kristalin zamana bağlı olarak partikül boyutundaki değişimi Şekil 4.5 'de verilmiştir.

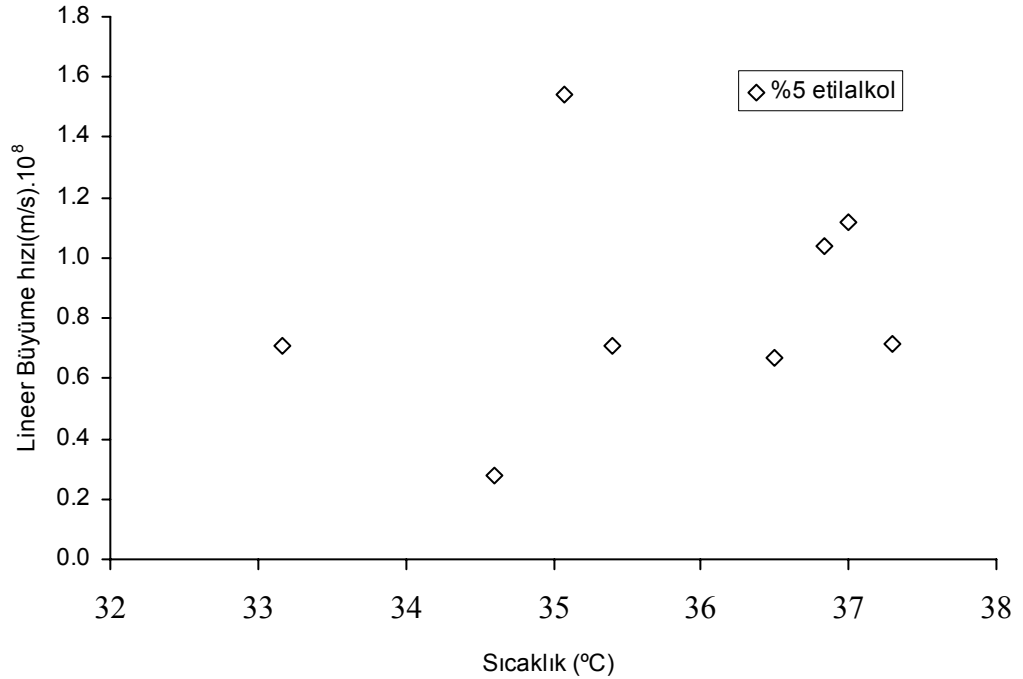


Şekil 4.5. 40 °C de doymun çözeltide, çeşitli aşırı doymamışlıklarda potasyum tetraborat tetrahidratın çözünme hızlarının zamanla değişimi

Şekil 4.5' de görüleceği gibi partikül boyutu zamanla lineer olarak değişmektedir. Gösterilen her iki kristal için partikül boyutundaki değişim  $L(t) = at+b$  gibi bir lineer denklemle ifade edilmektedir. Dolayısıyla  $dL/dt = \Delta L / \Delta t = sbt = G$  ifadesinin doğru olduğunu göstermektedir. Eğer  $L(t)$  değişimi lineer olmasaydı bu durumda  $dL/dt = sbt$  olmazdı ve bu olay partikül boyutuna bağlı büyüme adını olacaktı.

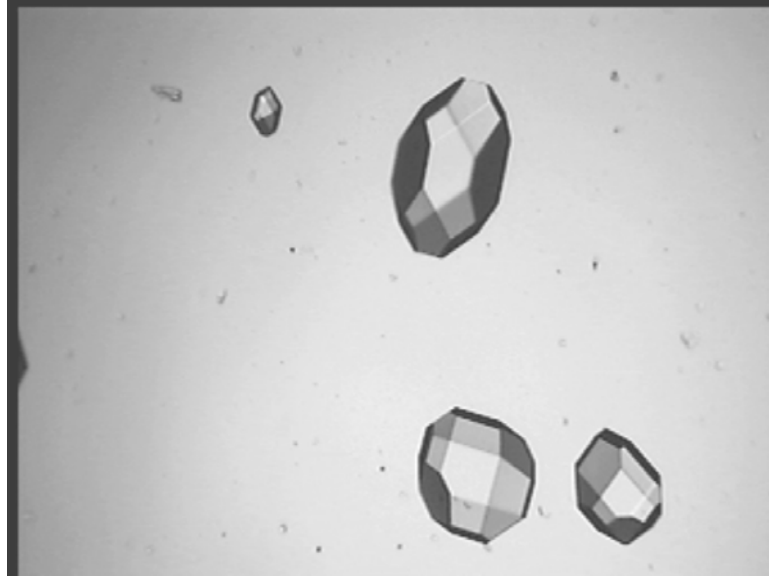
Deneyisel çalışmalar yürütülürken karşılaşılan en büyük sorun potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin oldukça yavaş büyüdüğü ve nükleasyonun oldukça zor başladığı gözlemlendi. Bu tip bir sorunun olması kristalizasyonla üretilecek olan potasyum tetraborat tetrahidratın üretiminde sorun yaratacaktır. Bu sorunu gidermek

amacıyla ortamın aşırı doymuluğunun artırılması gerekmektedir. Bunun için ilk adım olarak ortama ikinci bir çözücü ilavesi düşünülmüştür. İkinci çözücü olarak alkol seçilmiş ve yapılan ön denemelerde ortama ilave edilen az bir miktarda alkolün ortamda hemen nükleasyonu başlattığı gözlemlenmiştir. Ortamda var olan bir kristal, alkolün etkinliğini görmek için single kristal sistemine %5 alkol içeren doymun potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisi konuldu ve metastabil bölgede kalmak şartı ile yani ortamda yeni kristallerin oluşumuna engel olunacak şekilde farklı sıcaklıklarda farklı kristallerin lineer büyüme hızları ölçüldü. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde verilmiştir.

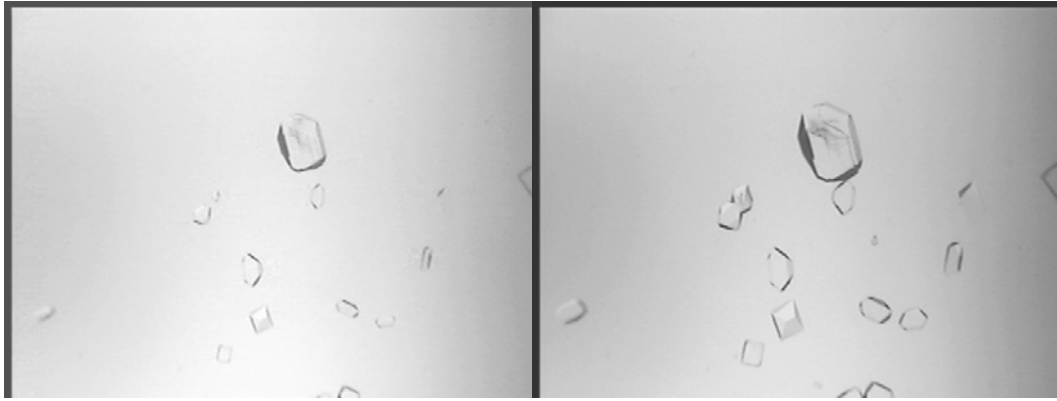


Şekil 4.6. %5 etil alkol etkinliği

Şekilde görüldüğü gibi %5 alkol varlığının lineer büyüme hızına ve büyüme hızlarındaki saçılıma fazla bir etkisinin olduğunu söylemek oldukça zordur. Bu nedenle şu akla gelir; Kristalizyon ortamında alkol varlığı nükleasyon oluşumunu nasıl etkilediği araştırıldı. Bunun için 30<sup>0</sup>C doymun potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisi 5 <sup>0</sup>C soğutuldu ve ortamda yeni nükleilerin oluşumuna izin verildi. 40 dakika boyunca oluşan kristaller gözlemlendi. Elde edilen kristallerin şekli Şekil 4.7’de verilmiştir.

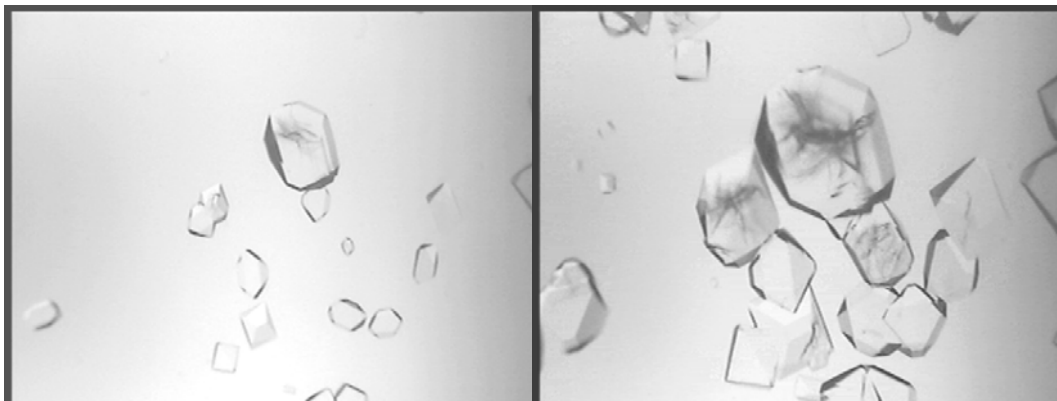


%5 alkol 40 dakika



%20 alkol t = 0 dakika

%20 alkol t=10 dakika

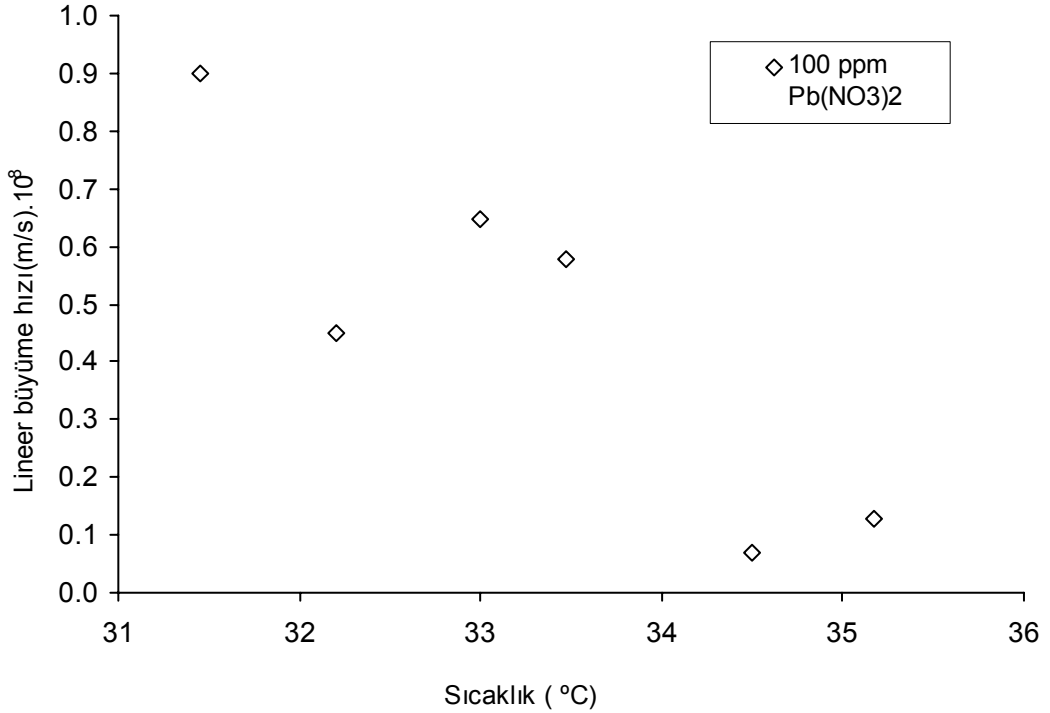


%20 alkol t =30 dakika

%20 alkol t=70 dakika

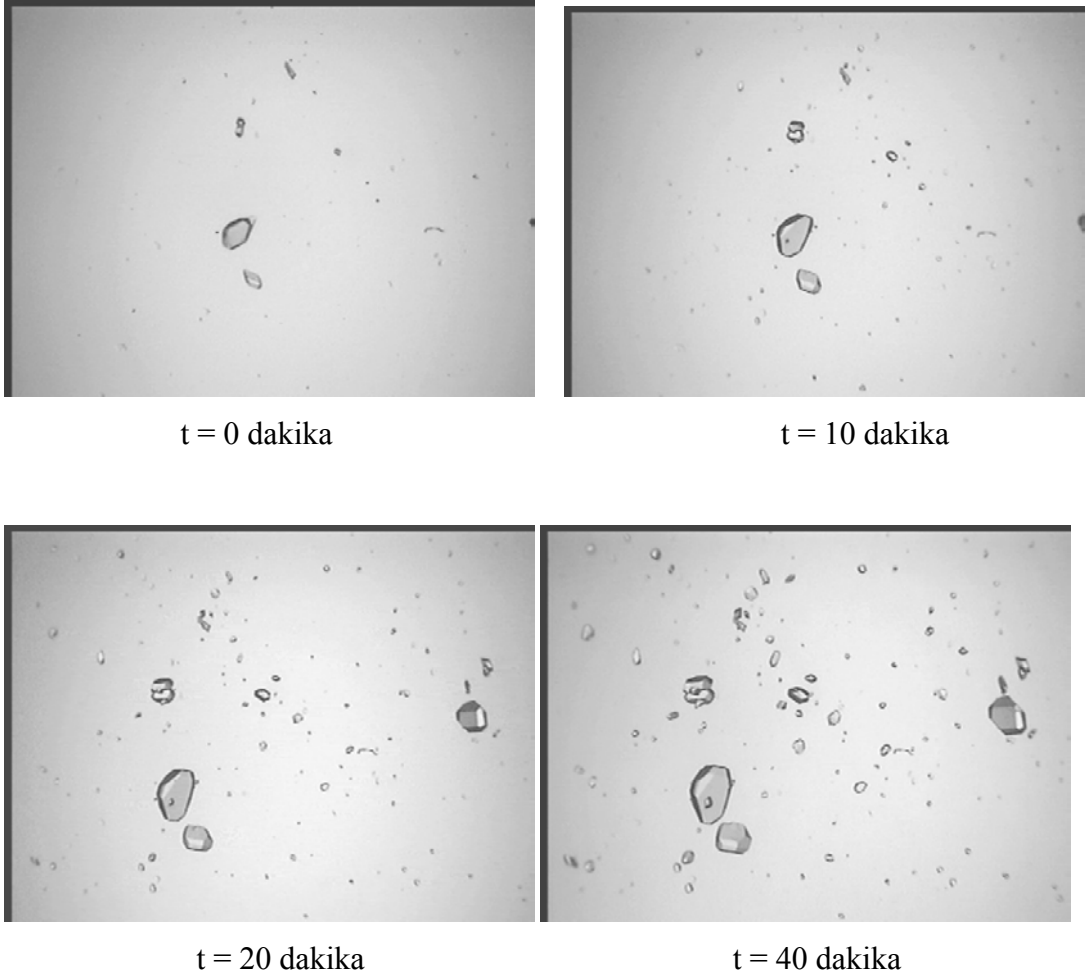
Şekil 4.7. %20 etil alkol etkinliği

Şekilde görüldüğü gibi oluşan kristaller, trigonal yapıdadır. Saf ortama göre %5 alkol varlığında potasyum tetraborat tetrahidratın nükleasyonu daha düşük sıcaklıkta gerçekleşti. Aynı şekilde %20 alkol varlığının 30°C' de doymuş potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisine etkisi nükleilerin oluşum anından 70 dakika boyunca tek kristal hücrelerinde gözlemlendi. Farklı zaman aralıklarında elde edilen nükleilerin yapıları Şekil 4.7' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi %20 alkol varlığında nüklei oluşumu daha fazla olmasına karşın oluşan kristallerin partikül boyutunda da fazla bir fark oluşmamıştır. Sonuç olarak %20 alkol varlığında hem daha fazla nüklei elde edilmekte hem de oluşan nükleilerin büyüklüğü %5 alkol varlığındaki kadardır. Dolayısıyla nüklei oluşum ortamı için en uygunu %20 alkol varlığında deneysel çalışma yapmaktır. Potasyum tetraborat tetrahidrat büyüme hızını artırmak için daha önceden de bahsedildiği gibi çözelti ortamına bir metal safsızlığı sokularak kristal yüzeyinde seçimli adsorpsiyon sağlanarak lineer büyüme hızını ve nükleasyonu nasıl etkilediği araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla  $Pb(NO_3)_2$ , KCN ve  $FeSO_4$  safsızlıklarının nükleasyona etkisi incelenmiştir. Şekil 8'de durgun ortam tek kristal hücrelerine 30°C ' de 100 ppm  $Pb(NO_3)_2$  içeren doymuş potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisi konularak farklı aşırı kristaller konuldu.



Şekil 4.8. 100 ppm  $Pb(NO_3)_2$  varlığında

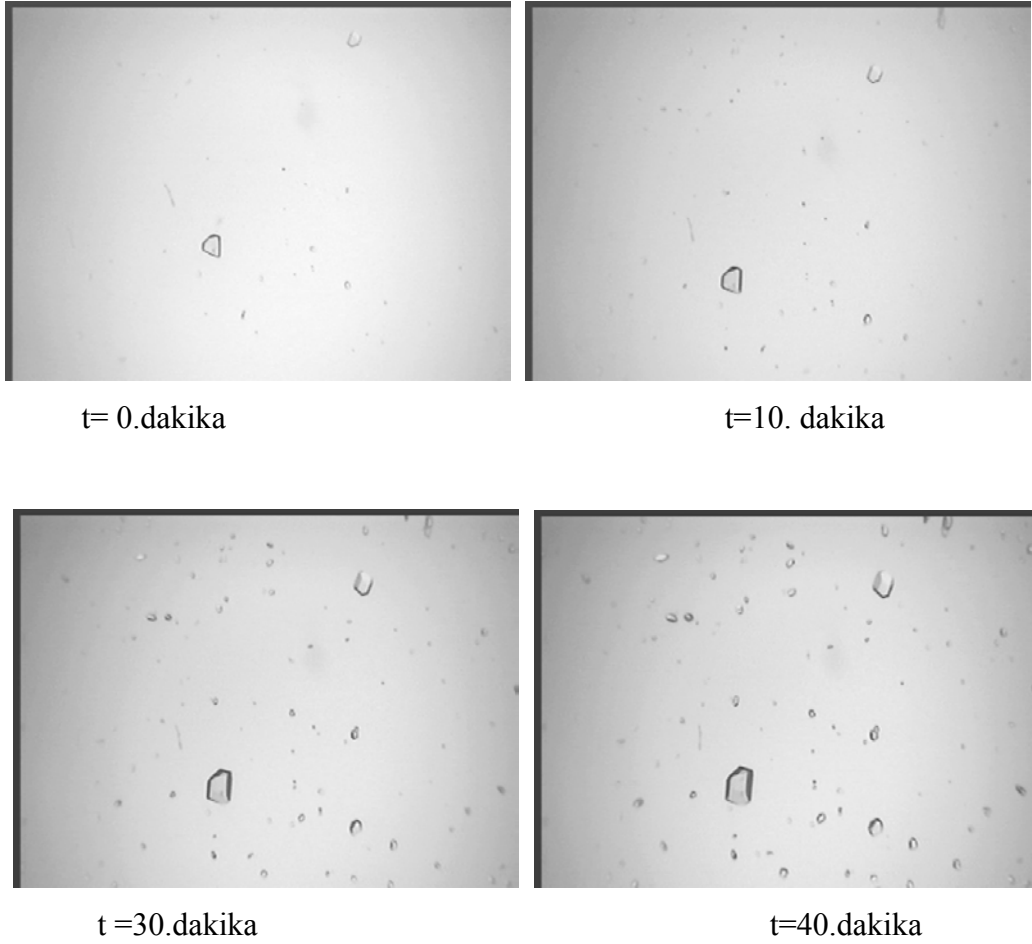
Metastabil bölgede kalmak şartıyla farklı sıcaklıklarda ölçülen lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.8' de verilmiştir. Şekil 4.8' de görüldüğü gibi  $Pb(NO_3)_2$  varlığı lineer büyüme hızındaki saçılımı artırmaktadır. Fakat kristal büyüme hızını da artırmaktadır. Doymun ortamda 100 ppm  $Pb(NO_3)_2$  varlığında nükleli oluşumu ise farklı zaman aralıkları için Şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9. 100 ppm  $Pb(NO_3)_2$  varlığında

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi  $Pb(NO_3)_2$  varlığında potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin oluşumu ve büyüme hızı artmaktadır.

Şekil 4.10' da ise  $30^{\circ}C$ ' de doymun potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisine 100 ppm  $KCN$ ' nin varlığının ortamda nükleli oluşumuna etkisi verilmiştir.

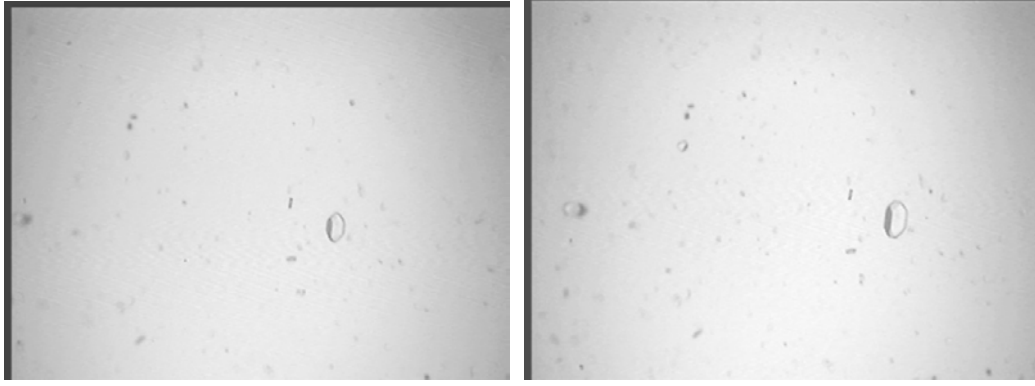


Şekil 4.10. KCN (100 ppm ) varlığında

Şekilde görüleceği gibi 40 dakika boyunca farklı zamanlarda oluşan kristallerin sayısı zaman geçtikçe artmakta fakat kristallerin kendisi fazla büyümektedir. Sonuç olarak KCN varlığında nüklei oluşumu oldukça yavaştır.

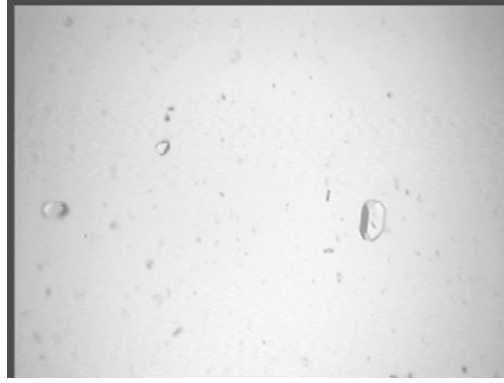
Şekil 4.11' de ise, 500 ppm FeSO<sub>4</sub> varlığının 30°C' de doymun çözelti ortamında oluşan nükleilere etkisi verilmiştir.





t = 0 dakika

t = 100 dakika



t = 160. dakika

Şekil 4.11. 500 ppm FeSO<sub>4</sub> varlığında

Şekilde görüleceği gibi FeSO<sub>4</sub> varlığının hem nüklei oluşumunu ve hem de oluşan nükleilerin büyümesi üzerinde fazla bir etkisi yoktur.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin durgun ortam tek kristal hücresinde gerek saf ve gerekse safsızlık içeren çözelti ortamında yapılan deneylerinde şu sonuçlar elde edilmiştir.

- 30 °C ve 40 °C’ de durgun çözelti ortamına nükleasyon olmasına izin vermeden konulan tek bir kristalin büyüme bölgesinde lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişimi herhangi bir ampirik eşitlikle ifade edilmeyecek kadar karmaşık bir dağılım göstermektedir. Yani potasyum tetraborat tetrahidrat büyüme bölgesinde kristal yüzeyin kalitesini, yüzey yükünü ve termal gerilimlerde kaynaklanan bir saçılım göstermektedir.
- Yaklaşık 40 °C lerde durgun potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisi ile tek bir kristalin partikül boyutundaki değişim zamana bağlı olarak incelendiğinde, lineer bir ilişki elde edilmiş, dolayısıyla partikül boyutuna bağlı bir büyüme ve çözünmenin olmadığı belirlenmiştir.
- Hem 30°C’ de hem de 40 °C’ de doygun çözeltilerle tek kristal hücresinde yapılan lineer çözünme hızlarının sıcaklıkla değişiminde de bir saçılmanın olduğu belirlendi. Fakat yüksek sıcaklıklarda çözünme bölgesinde elde edilen saçılım düşük sıcaklıklara göre daha fazladır.
- Potasyum tetraborat tetrahidratın gerek nükleasyon ve gerekse çözeltilde oluşan kristallerin büyüme hızlarını artırmak için ortama sudan başka ikinci bir çözücü olarak etil alkol ilave edilmiştir. Doygun potasyum tetraborat çözeltisine %5 alkol konulduğunda lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişimi yine bir saçılıma sahip olup ortamda bulunan kristallerin büyümesini de fazla artırmamaktadır. %20 alkol varlığında ise oluşan nükleilerin hem sayısında hemde lineer büyüme hızlarında artış olmaktadır.

- Aynı şekilde doymuş potasyum tetraborat çözeltisinde 100 ppm kurşun nitrat varlığında ise nükleasyon hızının arttığı belirlenmiş olup bu etki alkole göre daha zayıf yapıdadır.
- 100 ppm potasyum siyanür ve 500 ppm demir sülfat varlığında ise çözeltide oluşan nüklei sayısı artmakta fakat nükleilerin büyümesi saf ortamla hemen hemen aynı olmaktadır.
- Durgun ortam tek kristal hücrelerinde yapılan bu deneyler aynı zamanda endüstriyel sistemlerdeki üretimlere daha yakın sonuçlar veren akışkan yatak sisteminde de denenmesinde yarar vardır.
- Diğer tarafta potasyum tetraborat tetrahidrat partiküllerinin nükleasyon hızı, kırılma aşınma ve karıştırmanın etkinliğini belirlemek için sürekli karıştırılmalı sürekli ürün çekilişli (MSMPR) sisteminde de kristalizasyonu yapılması yerinde olur.
- Diğer tarafta şu ana kadar önerilen bütün sistemlerde aşırı doymuşluk soğutma ile verildi. Aynı şekilde potasyum tetraborat tetrahidratın üretiminde aşırı doymuşluk borik asit ve K(OH) reaksiyonu ile de gerçekleştirilebilir. Ayrıca evaporasyon kullanılarak da sisteme aşırı doymuşluk verilmesi sonucu oluşan kristallerin yapısı üzerindeki etkisinde araştırılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- ANDREA, M., and GUY, B., 1994. Automatic Dishwashing Detergent, Patent no: WO9404655.
- BERGLUND, K.A., KAUFMAN, E.L., and LARSON, M.A., 1983. Growth of contact nuclei of potassium nitrate, American Institute of Chemical Engineers Journal. 29(5): 867-869.
- BERGLUND, K.A., and LARSON, M.A., 1982. Growth of contact nuclei of citric acid monohydrate, American Institute of Chemical Engineers Journal Symposium Series 78(215):9-13.
- BERGLUND, K.A., and LARSON, M.A., 1984. Modeling of growth rate dispersion of citric acid monohydrate in continuous crystallizers, American Institute of Chemical Engineers Journal 30(2): 280-287.
- BERGLUND, K.A., 1986. Summary of recent research on growth rate dispersion on contact nuclei, Chem.Eng. Commun. pp. 41-357.
- BOTSARIS, G. D., 1982, Industrial Crystallization 81, 8<sup>th</sup> Symposium, Budapest, S. J. Jancic and E. J. de Jong (Eds.), North Holland, Amsterdam, pp. 109-116.
- BUDZ, J., JONES, A.G., and MULLIN, J.W., 1987. Ind.Eng.Chem. Res. 26: 820-824.
- BUNN, C.W., 1949. Concentration gradients and the rates of growth of crystals, Discussions Faraday society, 5:132-144.
- BURTON, W.K., CABRERA, N., and FRANK, F.C., 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, Philosophical Transactions, A 243: 299-358.
- DOCHERTY, R., and ROBERTS, K.J., 1988. Modelling the morphology of molecular crystals; Applications to anthracene, biphenyl and  $\beta$ -succinic acid Cryst. Growth 88: 159-168.
- DONNAY, J. D. H., and HARKER, D., 1937. A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. American Mineralogist, 22: 446-467.
- FABIAN, J., and ULRICH, J., 1993. Dissolution a two step process- presentation of experimental evidence, 12 th symposium on Industrial crystallization, ed. by Z.H. Rojkowski, Warsaw, Poland, 2(4): 41-46.
- GARSIDE, J., and RISTIC, R.I., 1983. Growth rate dispersion among ADP crystals formed by primary nucleation, J. Cryst. Growth, 61 (215): 286-291.
- GARSIDE, J., 1979. The growth of small crystals, Industrial crystalization 78, E.J. de Jong, S.J. Jancýc(ed.), North-Holland Publishig Company, pp.143-151.
- GARSIDE, J., and TAVARE, N.S., 1984. Inst. Chem. Eng. Sympos. Ser.87:767-782.
- GASCA, C., MULLIN, J.W., and GARSIDE, J., 1967. Crysallisation of aluminyum potassium sulfate a single crystals. Transactions of institution of chemical engineers, USA 46: 11-18.
- GIROLAMI, M.W., and ROUSSEAU, R.W., 1985. Size- dependent crystal growth- a manifestation of growth rate disperition in the potassium alum-water system, AIChE J. 31(11) :1821-1836.
- GIBBS, J.W., 1948. Collected works, thermodynamics, Yale Univ. Press, New Haven. 1: 58-96.
- HARTMAN, P., and W. PERDOK. 1955. On the relations between structure and morphology of crystals. I. Acta Crystallogr. 8:49-52.

- HEFFELS, ST.-K., 1986. Ph-D Dissertation, Technische Universiteit Delft, Delft, NL.
- JANCIC, S.J., VAN ROSMALEN, G.M., and PEETERS, J.P., 1984. Growth dispersion in nearly monosize crystal populations, *Industrial crystallization 84*, edited by J. Jancic, and E.D. de Jong, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- JANCIC, S.J., and GROOTSCHOLTEN P.A.M., 1984. *Industrial crystallization*. Yale Univ. Press, Delf Univ. Press, Delft. pp.43-45.
- JANSE, A.H., and DE JONG, E.H., 1979. Growth and growth dispersion, *Industrial crystallization 78*, E.J. de Jong, S.J. Jancic (ed.), North-Holland Publishing Company, pp.135-140.
- JONES, C.M., and LARSON, M.A., 2000. Using dislocation and integral strain to model the growth rates of secondary nuclei, *Chemical Engineering Science* 55: 2563-2570.
- KAZUHIRO, Y., JINICHI, I., and TAKEO, K., 2004. Lubricating Oil Composition For Internal Combustion Engine, Patent no: EP1439217 .
- KELEŞ, T., SAYAN, P., and BULUTCU, N., 1996 Effect of surface quality in the dendritic growth of borik acid, 13'th Symposium on Industrial Crystallization, Toulouse, France, pp. 16-19.
- KLUG, D.L., and PIGFORD, L.R., 1989. The probability distribution of growth rates of anhydrous sodium sulfate crystals, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28: 1718-1725.
- LADD, M.F.C., 1979. *Structure and Bonding in Solid State Chemistry*. Horwood Ltd. West Sussex, England.
- LARSON, M.A., WHITE, E.T., RAMANARAYANAN, K.A., and BERGLUND, K.A., 1985. Growth rate dispersion in MSMR crystallizers, *American Institute of Chemical Engineers Journal Symposium Series* 31(1):90- 126.
- LIANG, B.M., HARTEL, R.W., and BERGLUND, K.A., 1987. Growth rate dispersion in seeded batch sucrose crystallization, *American Institute of Chemical Engineers Journal Symposium Series*, 33(12):2077-2079.
- MITROVIC, M.M., ZEKIC, A.A., and PETRUSEVSKI, Lj.S., 1999. Growth rate dispersion of small KDP crystals, *J. Crystal Growth*, 198(199):687-691.
- MULLIN, J.W., 1993. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann Ltd., London pp. 211,
- MULLIN, J.W., 1972. *Crystallization*. 2nd ed., CRC Press. Boca Raton FL.
- MYERSON, A.S., 1993. *Handbook Industrial Crystallization*. Butterworth-Hein.Ltd. New York, pp. 17.
- NYVLT, J., SOHNEL, O., MATUCHOVA, M., and BROUL, M., 1985. The kinetic of industrial crystallization. *Journal of Elsevier, Amsterdam* 12:1243-1249.
- OSTWALD, W., 1900. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben und die Quecksilberoxyds oberflächen spannung fester körper *Zeitschrift für physikalische chemie*, Germany 34:495-503.
- RAMANARAYANAN, K.A., BERGLUND, K.A., and LARSON, M.A., 1985. Growth kinetics in the presence of growth rate dispersion from batch crystallizers, *Chem. Eng. Sci.* 40(8):1604-1608.
- RAMANARAYANAN, K.A., 1982. Ph-D Dissertation, Iowa State University, Ames. Iowa.

- ROSENBERGER, F. J., 1986. Inorganic and Protein Crystal Growth - Similarities and Differences. *Cryst. Growth*, 76: 618-636.
- SAHIN, Ö., and BULUTCU, A.N., 2001. Surface potential dominating crystal growth rates of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Crystal Growth*, 231:525-533.
- SAHIN, Ö., and BULUTCU, A.N., 2002. Effect of surface charge distribution on the crystal growth of sodium perborate tetrahydrate. *Journal of Crystal Growth* 24: 471-480.
- SAHIN, Ö., and BULUTCU, A.N., 2003. The effect of surface potential on the growth and dissolution rate dispersion of boric acid, *Cryst. Res. Technol.*, 38(1): 56-62.
- TAVARA, N.S., and GARSIDE, J., 1982. The characterization of growth dispersion, *Industrial Crystallization* 81, ed. by Jancic, S.J., De Jong, E.J., Amsterdam, pp. 21-27.
- TEODOSSIEV, N., 1987 Growth rate dispersion of small ammonium alum crystals, *J.Cryst. Growth* 80, pp.198.
- THOMSON, 1881W., On the equilibrium of a vapour at a curved surface of a liquid. *Philosophical magazine USA.*, 4: 448-452.
- 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, J., 1989. Growth rate dispersion- a review, *Cryst. Res. Technology*, 24(3): 249-257.
- ZHENZE, H. S., and JOSEPH C, 2004. Antimicrobial compositions containing ethanolamine buffer and biguanide disinfectant, Patent no: US2004185028.
- WILCOX, W.R., 1971. Preparation and properties of solid state materials. Lefever, NewYork. 60:12-23.
- WRIGHT, P.G., WHITE, E.T., 1969. Size-distribution studies in sugar crystallization, *Proc. Queensland soc. sugar cane Technology*, 36<sup>th</sup> conf., pp.299-309.
- XIAL, E., SIMPSON, L. C., and DENICK, J. JR., 1999. Treatment Of Contact Lenses With Aqueous Solution Comprising An Alkali Carbonate, Patent no:WO9943363.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1979 Yılında Şanlıurfa’ da doğdu. İlk öğrenimini Cumhuriyet ilköğretim okulunda, liseyi de Şanlıurfa Lisesi’ nde tamamladı.

1997 yılında yapılan ÖSS ve ÖYS sınavına girerek Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 1997-1998 öğretim yılında Kimya Bölümüne kaydını yaptırarak 2000-2001 öğretim yılında üniversite lisans eğitimini başarıyla bitirdi. 2002 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya anabilim dalında yüksek lisansa başladı.

2003 yılında özel bir dershanede kimya öğretmeni olarak göreve başladı ve halen özel dershanede görevine devam etmektedir.

## ÖZET

Bu çalışmada potasyum tetraborat tetrahidratın nükleasyon oluşumu ve nuklei büyüme hızına etil alkol, kurşun (II) nitrat, potasyum siyanür ve demir (II) sülfat'ın etkisi video kameralı durgun ortam tek kristal hücrelerinde incelendi. Aynı zamanda, potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin büyüme hızları aşırı doygunluk sıcaklığına bağlı olarak 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda image analyzer sistemli durgun ortam tek kristal hücrelerinde ölçüldü.

Potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisinde etil alkol bulunduğunda potasyum tetraborat tetrahidratın nuklei oluşumu ve oluşan nukleilerin büyüme hızı artmaktadır. Buna ilaveten, kristalizasyon ortamında etil alkolün bulunması saf ortama göre büyüme hızlarındaki saçılımın derecesini düşürmektedir. Fakat, büyüme ve çözünme hızlarındaki saçılımı tamamen önleyememektedir. Kurşun (II) nitrat, potasyum siyanür ve demir (II) sülfat safsızlıkların potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltisinde bulunması potasyum tetraboratın nükleasyon hızını artırmaktadır. Fakat, bu safsızlıklar etil alkolün olduğu kadar etkili değildir.

Nükleasyon formunda oluşan potasyum tetraborat tetrahidrat kristallerinin şekli etil alkol, kurşun (II) nitrat gibi safsızlıkların varlığı değiştirmektedir. Potasyum tetraborat tetrahidrat kristalleri, hem büyüme ve hem de çözünme bölgelerinde kendi saf çözeltilerinde saçılım gösterirler. Büyüme bölgesinde saçılım derecesi, sıcaklığın 30 °C den 40 °C' ye çıkarılmasıyla düşmektedir. Oysa çözünme bölgesinde bunun tersidir.



## SUMMARY

In the present study, the effect of ethyl alcohol, lead (II) nitrate, potassium cyanide and iron (II) sulfate on the formation of nucleation and nuclei growth rate of potassium tetraborate tetrahydrate have been studied in a batch single crystal system with video-camera and computer. Also, growth rates of potassium tetraborate tetrahydrate crystals have been measured as a function of supersaturation temperature at temperature range of 30 °C and 40 °C in a batch single crystal system with image analyzer system.

The presence of ethyl alcohol in the potassium tetraborate tetrahydrate solution increases the nucleation and growth rate of formed nuclei of potassium tetraborate tetrahydrate. In addition to this, the presence of ethyl alcohol decreases the degree of growth rate dispersion of potassium tetraborate tetrahydrate with respect to pure state. But, it can not be prevent the growth and dissolution rate dispersion completely. The presence of lead (II) nitrate, potassium cyanide and iron (II) sulfate impurities in potassium tetraborate tetrahydrate solution increase the nucleation rate of potassium tetraborate. However, these impurities are not effective as ethyl alcohol being.

It was found that the shape of potassium tetraborate tetrahydrate crystals formed in nucleation form changes in presence impurities such as ethyl alcohol, lead (II) nitrate. In pure solution of potassium tetraborate tetrahydrate crystals, show both growth and dissolution rates dispersion. The degree of dispersion for growth rate region is decreased with increasing temperature from 30 °C to 40 °C, whereas for dissolution region, the degree of dissolution is increased with increasing temperature.