

170375

T.C.

HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AMONYUM PENTABORATIN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ

NASRETTİN GENLİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2005

Yrd.Doç.Dr. Mustafa ÖZDEMİR danışmanlığında, Nasrettin GENLİ'nin hazırladığı “**Amonyum Penaboratın Krisallizasyon Kinetiği**” konulu çalışma 17.02.2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya AnabilimDalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR(Asil)

Üye: Doç. Dr . Ömer ŞAHİN (Asil)

Üye: Yrd. Doç. Feridun DEMİR (Asil)

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 : 350

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
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM	8
3.1. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler	8
3.1.1. Doymun çözelti ve çözünürlüğe etki eden faktörler	9
3.1.2. Aşırı doymunluk ve doymunluğa etki eden faktörler	10
3.1.2.1. Aşırı doymunluk ölçüm yöntemleri	12
3.2. Nükleasyon	13
3.2.1. Birincil nükleasyon	14
3.2.1.1. Homojen nükleasyon	14
3.2.1.2. Heterojen nükleasyon	15
3.2.2. İkincil nükleasyon	16
3.3. Kristal Büyümesi	17
3.3.1. Yüzey büyüme hızı	17
3.3.2. Toplam büyüme hızı	17
3.3.3. Kristal büyüme hızı eşitlikleri.....	18
3.3.4. Kristal büyüme hızı ölçüm yöntemleri	18
3.3.4.1. Tek kristalin yüzey büyüme hızının ölçülmesi	18
3.3.4.2. Toplam büyüme hızının ölçülmesi	19
3.4. Kristalizasyon Kinetiği Üzerine Etki Eden Faktörler	21
3.4.1. Sıcaklığın etkisi	21
3.4.2. Safsızlıkların etkisi	22
3.5. Kristal Büyütme Teorileri	24
3.5.1. Yüzey enerji teorileri	24
3.5.2. Adsorbsiyon tabaka teorileri	25
3.5.3. Difüzyon teorileri	28
3.6. Materyal	35
3.6.1. Deneysel kullanılan materyaller	35
3.6.1.1. Amonyum pentaboratın çözünürlük değerleri	35
3.6.1.2. Boraksın fiziksel özellikleri	35
3.6.1.3 Borik asit fiziksel özellikleri	36
3.6.2. Amonyum pentaborat çözeltisinin hazırlanması	38
3.7. Yöntem	39
3.7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistemler.....	39
3.7.1.1. Durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi	39
3.7.1.2. Akışkan yatak kristalizörü	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	42
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	60
ÖZET.....	61
SUMMARY.....	63

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

AMONYUM PENTABORATIN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİ

Nasrettin GENLİ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR
Yıl: 2005, Sayfa: 64

Amonyum pentaborat oktahidratın büyüme hızı aşırı doygunluğun fraksiyonu olarak hem saf halde hem de NaCl, boraks ve borik asit safsızlıkları varlığında ölçüldü. Çeşitli partikül boyutların ve 20-50 °C'deki farklı sıcaklıkların amonyum pentaborat oktahidratın kristallerine etkisi laboratuvar tipi bir kriztalizörde incelendi. Kütle transfer kat sayısı değeri K, reaksiyon hız sabiti kr reaksiyon derecesi r'nin değerlerinin hem saf çözeltide hem de safsızlıkların olduğu durumda elde edilen değerlerin kullanılmasıyla doğruluk oranı yüksek olan geliştirilen bir bilgisayar programı vasıtasıyla herhangi bir kabul yapmadan genel kütle transfer eşitliğinde belirlendi. Sıcaklık ve partikül boyutundaki artım kinetik parametre değerlerinin (Kg, kr, K) artmasına sebep olduğu belirlenmiştir. Amonyum pentaborat oktahidratın büyüme hızı 40 °C' den daha düşük sıcaklıklarda hem difüzyon hem de reaksiyon adımları tarafından kontrol edilirken 40 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda ise tamamen difüzyon kontrollüdür. Amonyum pentaborat oktahidrat çözeltilerinde safsızlıkların bulunması saf duruma göre büyüme hızını artırmaktadır. NaCl, boraks ve borik asit safsızlıkları varlığında kütle transfer katsayısı artarken reaksiyon hız sabiti kr' nin düştüğü bulunmuştur. Saf çözeltide amonyum pentaborat oktahidratın kristal büyüme hızı temel olarak difüzyon kontrollüdür. Ancak NaCl, boraks ve borik asit varlığında amonyum pentaborat oktahidratın büyüme hızı hem difüzyon hem de reaksiyon adımları tarafından kontrol edilmektedir.

ANAHTAR KELİME : Amonyum pentaborat, Kütle transferi, Boratlar, Çekirdek kristaller

ABSTRACT

MSc Thesis

CRYSTALLIZATION KINETICS OF AMMONIUM PENTABORATE

Nasrettin GENLİ

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Year: 2005, Page: 64

Growth rate of ammonium pentaborate octahydrate has been measured both in pure state and in the presence of sodium chloride, borax and boric acid impurities as a function of supersaturation. The effect of various particle sizes and different temperature range of 20 °C to 50 °C have been investigated on the crystal growth rate of ammonium pentaborate octahydrate crystals in a laboratory-scale fluidized bed crystallizer. The values of mass transfer coefficient K , reaction rate constant, k_r , and reaction order, r were determined from the general mass transfer equation without assumption using an improved computer program which gives a high accuracy by using the data obtained both in pure state and presence of impurities. It was found that increasing the temperature and particle size cause increase the values of the kinetic parameters (K_g , k_r , K). Overall growth rate of ammonium pentaborate octahydrate is controlled by both diffusion and reaction steps at the temperature lower than 40 °C, whereas it is completely controlled by diffusion at the temperature higher than 40 °C. The presence of impurities in APBO solution increase the growth rate with respect to in pure state. It was found that the presence of sodium chloride, borax and boric acid decrease the reaction rate constant, k_r , while it increase the mass transfer coefficient, k_d of APBO crystals. In pure aqueous solution, the crystal growth rate of APBO is mainly controlled by diffusion. However, both diffusion and integration steps affect the growth rate of APBO crystals in presence sodium chloride, borax and boric acid.

KEY WORDS: Ammonium pentaborate, Mass transfer, Borates, Seed Crystals,

TEŐEKKÖR

Tez alıřmamın yűrűtűlmesi esnasında bana yardım eden sayın Yrd Doç. Dr. Musafa ŐZDEMİR'e teőekkűr ederim. Tezimin hazırlanması esnasında her tűrlű desteėi saėlayan, gűrűő ve dűőűnceleriyle beni yűnlendiren kıymetli hocam sayın Doç. Dr. Őmer ŐAHİN'e yakın ilgi ve alakasından dolayı teőekkűrű bir borç bilirim. Ayrıca Kimya Bűlűm Baőkanı sayın Doç. Dr. Eőref TAŐ'a ve deneysel çalıőmalarım esnasında yoėun ilgi ve yardımlarını gűrdűėűm Arő. Gűr. Mustafa DURGUN ve Ahmet KILIÇ'a ve tűm Kimya Anabilim Dalı çalıőanlarına teőekkűr ederim.

Ayrıca yaőantımın her safhasında olduėu gibi, űėrenim hayatımın bu safhasında da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eőim , annem ve babam olmak űzere tűm kardeőlerime teőekkűrlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Amonyum boratlara ait çeşitli izotermeler.....	3
Şekil 3.1. Kristalizasyon işleminde karşılaşılan bölgeler.....	11
Şekil 3.2. Tek kristal büyüme hücresi.....	19
Şekil 3.3. Çıkıntısız kristal büyüme yöntemi.....	26
Şekil 3.4. Kosel modeli.....	27
Şekil 3.5. Burgu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi.....	27
Şekil 3.6. Krisalizasyon itici güçleri.....	28
Şekil 3.7. Eşitlik 3.31'in çözümünde kullanılan programın akış diyagramı.....	34
Şekil 3.8. Boraksın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	37
Şekil 3.9. Borik asitinin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	37
Şekil 3.10. Deneyde kullanılan durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi.....	39
Şekil 3.11. Deney çalışmalarında kullanılan akışkan yatak sistemi.....	40
Şekil 4.1. APBO kristallerinin 30 °C de büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	42
Şekil 4.2 a. APBO nun ortalama partikül boyutu ile hız sabitlerinin (K_b , g , k_r , K) değişimi.....	43
Şekil 4.2.b. APBO nun ortalama partikül boyutu ile hız sabitlerinin (K_b , g , k_r , K) değişimi.....	44
Şekil 4.3. Farklı partikül boyutuna sahip APBO kristallerinin büyüme hızlarına difüzyon ve reaksiyon itici güçlerin 30 °C deki etkisi.....	45
Şekil 4.4. -500+450µm partikül boyutuna sahip olan APBO kristallerinin büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	46
Şekil 4.5 -500+450µm partikül boyutuna sahip olan APBO kristallerinin büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	47
Şekil 4.6. Arrhenius eşitliğine göre toplam büyüme hız sabitlerinin, reaksiyon hız sabitlerinin ve difüzyon hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi.....	48
Şekil 4.7. Farklı konsantrasyondaki NaCl safsızlıklarının büyüme hız sabitlerine (k_r , k_d , g , r) etkisi.....	49
Şekil 4.8. Difüzyon ve reaksiyon itici güçlerinin farklı NaCl konsantrasyonları ile değişimi.....	50
Şekil 4.9. Hesaplama ile bulunan büyüme hız değerleri gösteren eşitlik 3.20 ile deneysel değerleri gösteren eşitlik 3.31'in kıyaslanması.....	51
Şekil 4.10. Boraks safsızlığının 30 °C'de APBO kristallerinin büyüme hızları üzerine etkisi.....	53
Şekil 4.11. Farklı borik asit safsızlıklarının 30 °C'de APBO kristallerinin büyüme hızları üzerine etkisi.....	54
Şekil 4.12. Farklı borik asit safsızlıklarının 30 °C'de APBO kristallerinin büyüme hızları üzerine etkisi.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1 1:5 ve 1:2 boratların 100 gram çözeltideki susuz hallerin çözünürlüğü.....	4
Çizelge 3.1 Amonyum pentaborat' ın çözünürlük değerleri.....	35
Çizelge 3.2. H ₃ BO ₃ çözeltisinin 20°C' deki pH değerleri.....	37
Çizelge 4.1. Amonyum pentaboratın kinetik parametrelerinin sodyum klorür konsantrasyonu ile değişimi.....	52
Çizelge 4.2. Boraks ve borik asit safsızlıklarının amonyum penaborat kinetik parametrelerine etkisi.....	56

SİMGELER DİZİNİ

C:	Çözelti konsantrasyonu(kg/kg çözelti)
C*:	Denge halindeki çözelti konsantrasyonu(kg/kg çözelti)
r:	Nükle çapı(m)
γ :	Katı-çözelti ara yüzey gerilimi(jm ⁻²)
ρ :	Katının yoğunluğu(kg/m ³)
T:	Mutlak sıcaklık(K)
R:	İdeal gaz sabiti(j/molK)
M:	Mol ağırlığı(kg/mol)
S:	Aşırı doyumluk oranı(-)
ΔC :	Aşırı doyumluk miktarı(kg/kg çözelti)
C ₀ :	Denge halindeki çözelti konsantrasyonu(kg/kg çözelti)
σ :	Relatif aşırı doyumluk(-)
ΔC_{max} :	Maksimum verilen aşırı doyumluk miktarı(kg/kg çözelti)
k _n :	Nükleasyon hız sabiti
m:	Nükleasyon hız derecesi
$\Delta G_{heterojen}$:	Kristal boyutu
ρ_c :	Kristal yoğunluğu(kg/m ³)
α :	Hacim şekil faktörü
β :	Yüzey şekil faktörü
G:	Kristal büyüme hızı(m/s)
K _G :	Büyüme için kütle transfer katsayısı
Sh:	Sherolt sayısı
Re:	Reynold sayısı
Sc:	Schmidt sayısı
V:	Çözelti hızı(m/s)
R _G :	Büyüme hızı(m/s)
t:	Zaman(saat)
E:	Aktivasyon enerjisi(kj/mol)
k _r :	Reaksiyon hız sabiti
k _d :	Difüzyon hız sabiti
A:	Arrhenius sabiti
E _d :	Difüzyon için gereken aktivasyon enerjisi(kj/mol)
E _r :	Reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisi(kj/mol)
a _i :	n yüzlü kristalde i yüzeyinin yüzölçümü alanı(m ²)
g _i :	i yüzeyinin birim hacme düşen yüzey enerjisi
m:	Kristal yüzeyinde t sürede biriken madde miktarı(kg)
A:	Kristal yüzey alanı(m ²)
k _m :	Kütle transfer katsayısı
C _i :	Kristal-çözelti ara fazındaki katı madde konsantrasyonu(mol/l)
g:	Toplam büyüme hız derecesi
Ω :	Açısal hız
J _A :	Fick eşitliğini ifade eden terim(kg/m ² sn)
ρ :	Çözelti konsantrasyonu
ρ_i :	Ara yüzey konsantrasyonu
ρ :	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 yapıya 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.

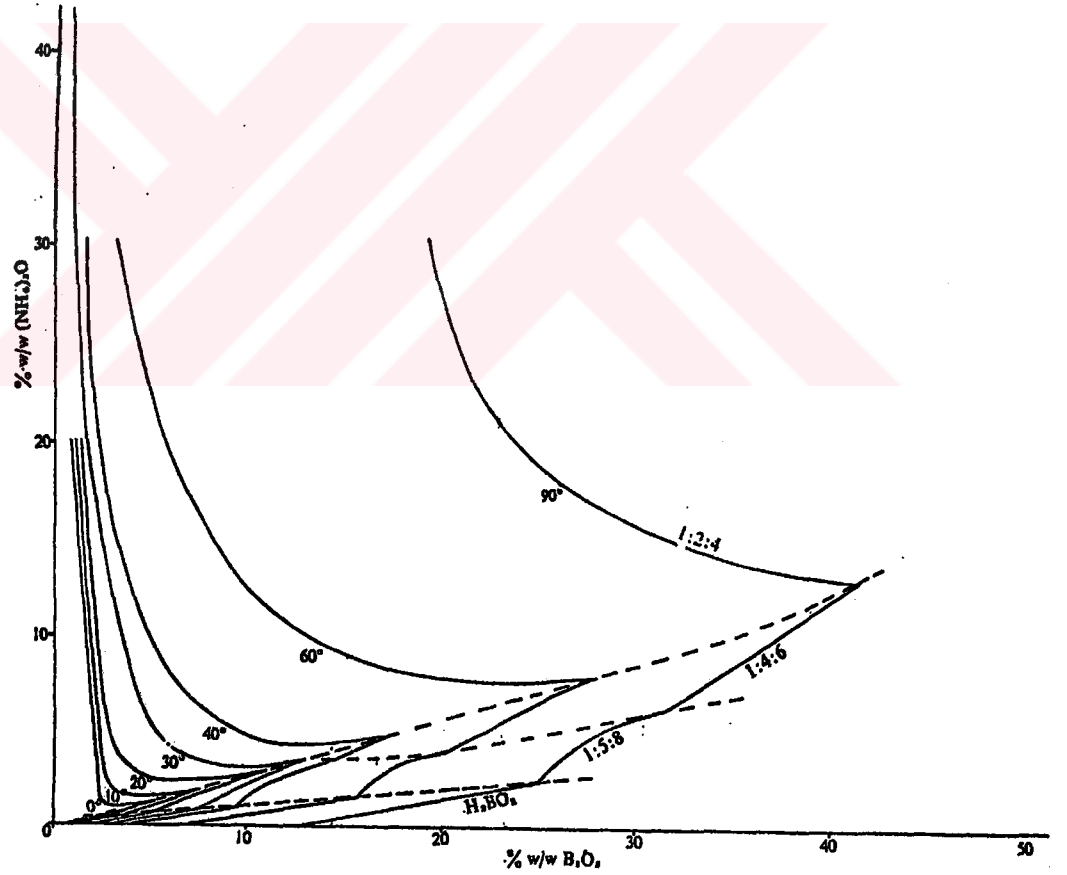
Dünyanın en zengin bor cevheri rezervlerine sahip olan Türkiye, bor cevherlerinin özellikle Avrupa piyasalarındaki en büyük satıcısı durumundadır. Son yıllardaki çalışmalar özellikle ülke ekonomisi göz önünde bulundurularak bu cevherlerin ham olarak değil de piyasanın talebine cevap verebilecek çeşitli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

piyasasının kabul edebileceği kalite ve görünümde ürünlerin üretimini zorunlu kılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, amonyum pentaboratın kristalizasyon aşamasında büyüme ve çözünme hızlarını etkileyen difüzyon ve reaksiyon adımlarının etkinliğinin akışkan yatak yöntemi kullanılarak belirlenmesidir. Bu amaçla toz halinde olan amonyum pentaboratın önce kristallendirilip farklı partiküllerde alınarak akışkan yatak yöntemiyle gravimetrik olarak büyüme kinetiği çıkarıldı. Büyüme kinetiğine difüzyon ve reaksiyon adımlarının etkinliği akışkan yatak yöntemindeki eşitlik kullanılarak belirlendi. Ayrıca kristalizasyon prosesini etkileyen kristallerin yüzey yapıları ve hidrodinamik şartları da sırasıyla hazırlanan farklı boyuttaki kristallerin farklı sıcaklıklar altında ve safsızlıkların etkisi altında belirlendi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Amonyum boratlar sistemi detaylı olarak Sborgi ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir. Amonyum 1:2 borat tetrahidrat ve amonyum 1:5 borat okahidrat 0 °C ile 90 °C aralığında bütün sıcaklıklarda kendi çözeltilerinde kongrent olduğu halde 1:4 borat hegzahidrat kendi çözeltisinde 31.5 °C üzerinde dar bir alanda inkongrent olduğu bulunmuştur. 1:1 boratın oluşumuna ait herhangi bir ipucuna rastlanmadı. Sborgi' ye göre Amonyum boratlara ait çeşitli izotermier Şekil 2.1' de verilmiştir. (Sborgi 1956)



Şekil 2.1. Amonyum boratlara ait çeşitli izotermier

1:2 Borat tetrahidrat Menzel (1956) tarafından 24 gram borik asit 110 gram %15 Amonyak ve 25 gram su karışımından oluşan sıcak çözeltinin yavaş yavaş

soğutulması ile elde edilmiştir. Bu elde edilen ürün hava ortamında bir filtre kağıdında kurutulmuştur. Elde edilen tetragonal kristallerin yüzeylerinin mat olduğu gözlemlendi. Menzel bunun nedeninin elde edilen ürünün amonyak içeriğinin yüksek, su içeriğinin düşük olmasından kaynaklandığını buldu. 1:2 borat tetra hidrat, Gmelin (1956) tarafından çözeltide kristalisasyon ile elde edildi. Fakat elde edilen ürün hava ortamında bozunarak 1:4 borat hegzahidrata dönüştü.

Menzel (1956), 1:5 borat oktahidratı 18 gram borik asit 30 gram su ve 11 gram %15 amonyak çözeltisini karıştırarak elde ettiği karışımı yüksek sıcaklıkta yavaş yavaş soğutarak elde etmiştir. Elde edilen kristaller rombik pramitler şeklinde olup havada stabil ve potasyum tuzları ile izomorphos oluştururlar, ve bu yüzden 1:5 boratlar $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formüle edilirler.

Çizelge 2.1'de 1:5 ve 1:2 boratların 100 gram çözeltideki susuz hallerin çözünürlüğü gösterilmektedir (Sborgi, 1956).

Çizelge 2.1. 1:5 ve 1:2 boratların 100 gram çözeltideki susuz hallerin çözünürlüğü (Sborgi, 1956)

Sıcaklık °C	1:2 borat tetrahidrat	1:5 borat oktahidrat
-1.00	3.62	-
-1.37	-	3.92
0	3.75	3.95
10	5.26	5.39
18	-	6.57
20	7.63	7.07
25	9.00	8.02
30	10.80	9.10
35	13.02	10.02
40	15.77	11.40
45	18.41	12.81
60	Ca 27	18.25
65	30.80	-
75	-	24.40
90	52.68	30.29

Amonyum borat çözeltilerinin çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi (gram susuz tuz /100 gram çözelti) (Sborgi, 1956).

Mineral larderellite Tuscanı'de görülmüş olup daha çok amonyum borat olarak bilinir. Bechi (1956) bu minerallin $(NH_4)_2O.4B_2O_3.4H_2O$ şeklinde formülle edilebildiğini ve kendi sulu çözeltilerinde $(NH_4)_2O.6B_2O_3.9H_2O$ yapısında olduğunu idea etmiştir. Fakat bu mineral aynı zamanda $(NH_4)_2O.5B_2O_3.5H_2O$ şeklinde formüle edilebilmektedir.

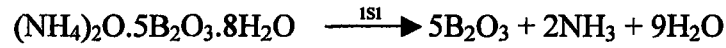
Amonyum borat çözeltilerinin yapısı Menzel tarafından kriyoskopik metodla belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki 1:2 ve 1:5 boratların alkali çözeltilerindeki davranışları oldukça birbirine yakındır. Oysa amonyum 1:1 boratların çözeltilerindeki davranışı oldukça farklıdır. Elde edilen sonuçlara göre 0.1 M konsantrasyona kadar 1:1 borat çözeltilerinde serbest amonyak ve borik asit mevcut olup çözeltinin tamamen hidroliz olduğu gözlenmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda borik asit tetraborat iyonların oluşturmaya başladığı için amonyum 1:1 boratın oluşumu için uygun bir ortam oluşmamakta dolayısıyla çözeltide amonyak ve monoborat iyonları eşit miktarda bulunur.

Bu sonuçlar çözeltide stabil katı faz olarak amonyum 1:1 borat yerine neden amonyum 1:2 boratın oluştuğunu açıklamaktadır. Amonyum 1:1 borat oluşturmak için amonyak fazlası kullanılarak amonyum iyonu oluşturulur. Ve öyle şartlarda çalışılmalı ki kompleks borat iyonlarının oluşumu engellenebilsin. Bu şartlar sıcaklığın artırılmasıyla sağlanabilir. Fakat bu durumda yüksek konsantrasyon içeren amonyak çözeltilerinin oluşumuna engel teşkil etmektedir. Bu sorun kapalı bir kabın kullanılması ile giderilebilir. Sonuç olarak deneyler borik asit ve amonyak karışımının 120 °C'de kapalı bir kaptaki gerçekleştirilir. Fakat yinede oluşan kristaller üzerinde bir kısım amonyak safsızlığı bulunmaktadır.

Daha sonra yapılan deneylerde 1:2 boratın sulu süspansiyonları içinde saatlerce amonyak gazının kabarcıklarıyla muamele edilerek bir kısım amonyak

içeren katı 1:2 borat kristalleri elde edilir. Elde edilen türünde herhangi bir başka kristal yapıya rastlanmamıştır.

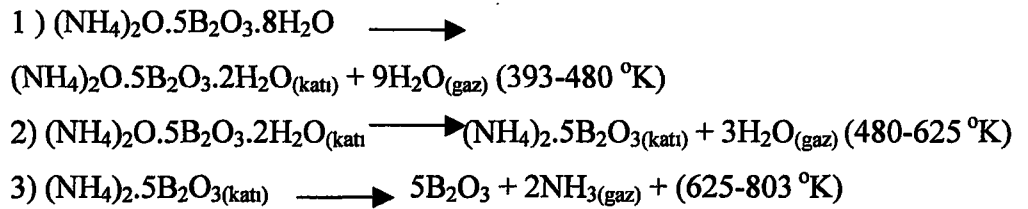
Bir bor bileşiği olan Amonyum pentaborat ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmaların hemen hemen hepsi amonyum pentaboratın aşağıdaki reaksiyonuna göre bozunmasıyla ilgilidir.



Bu reaksiyon sonucuna göre amonyum pentaborattan endüstrinin cam, elyaf, frit, emaye ve metalürji endüstrisinde oldukça önemli bir bor bileşiği olan bor oksit elde edilmektedir. Amonyum pentaborattan bor oksit elde etmek için akışkan yatak sistemi ile ilgili geniş bir çalışma Bekker ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (1992).

Yukarıdaki gösterilen reaksiyonun bozunması tek adımda olmayıp üç temel adımda gerçekleştiği Şahin ve arkadaşları tarafından termal analiz yöntemiyle belirlenmiştir (Şahin ve ark. 2001).

Şahin arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre amonyum pentaboratın sıcaklığa bağlı olarak bozunması şu adımlar üzerinden yürümektedir.



Hem boraks hem de borik asitinin kristalizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar ise;

Literatürde boraksın kristalizasyonu ile ilgili tek çalışma Gürbüz ve Özdemir (2003) tarafında yapılmıştır. Bu çalışmada Boraksın metastabil bölge genişliğine

çeşitli sıcaklıkların ve safsızlıkların etkisi incelenmiştir. Borik asit kristalizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar boraksa göre oldukça fazladır. Bunlardan bazıları;

Karakaya ve arkadaşları (1991) borik asit kristallerinin büyüme hızlarının partikül boyutuna ve aşırı doyumluğa bağlı olarak değişimini akışkan yataklı kristalizörde incelemiştir. Bu incelemeler sonucunda büyüme hızını, G, partikül boyut, L ve aşırı doyumluğa, ΔC 'ye bağlılığını;

$$G = 5.88 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta C^{1.8135} \cdot L^{1.377}$$

şeklinde formülize etmişler.

Şahin ve ark. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada ise partikül boyutunun hem difüzyon ve hemde reaksiyon adımları üzerine etkinliği kinetik parametreler hesaplanarak incelenmiştir.

Şahin'in (2002) yaptığı başka bir çalışmada ise farklı sıcaklıkların ve elektriksel alanın borik asit büyüme kinetiği üzerine etkinliği, kinetik parametreler hesaplayarak incelenmiştir. Ancak, literatürde Amonyum pentaboratın kristalizasyonu ile ilgili her hangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM**3.1. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler**

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

a) Çözülmüş durumdaki maddenin çözelti içerisinde aşırı doygun 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 doygunluğunu artırdığı bilinmektedir. Bunun tipik örneği şeker çözeltileridir. Ancak aşırı doygunluk oluşmadan kristalizasyonun başlaması mümkün değildir.

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

c) En son şart, aşırı doygun 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 özellikleri kontrol eder.

3.1.1. Doymun çözeltiler ve çözünürlüğe etki eden faktörler

Kendi katı fazı ile dengede olan çözeltiler doymun çözeltiler denir. Bu denge termodinamik bir dengedir. Bu durumu; katı haldeki çözünen maddenin çözücü ile dengede bulunabileceği maksimum çözeltiler 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 etki olmamasından çözünürlüğün birinci dereceden sadece sıcaklığa bağlı olduğunu söyleyebiliriz.

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

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

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 güçlüğüne göstermektedir. Küçük partiküllerin daha yüksek çözünürlüğe sahip olması bu partiküllerin gerçekte doymun ancak kendi partikül çaplarına göre doymamış durumda olan çözeltilerde çözünmesi, bu yolla oluşan aşırı doymunluğun iri partiküller üzerinde giderilmesini gerektirir. Yaşlanma (ageing) denilen bu olay termodinamik dengeye dinamik bir yolla oldukça yavaş yaklaşıldığına işaret etmektedir.

3.1.2. Aşırı doygunluk ve aşırı doygunluğa etki eden faktörler

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

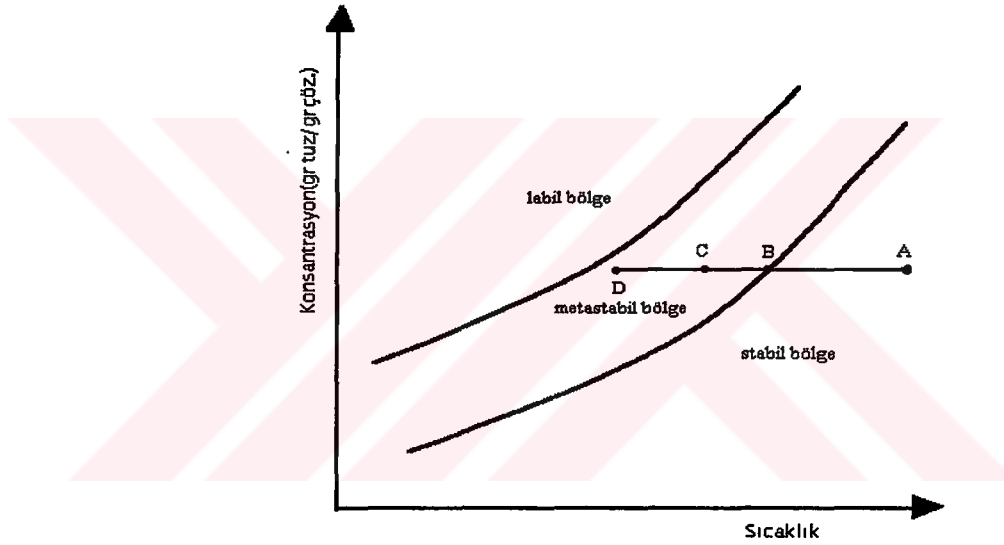
Aşırı doygunluk genelde üç farklı şekilde tanımlanmaktadır. Bunlar;

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

Aşırı doygunluğun 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 doygunluk hidrodinamik şartlara ve sıcaklığa bağlıdır. Bunun yanında bir çözeltiye verilebilecek maksimum aşırı doygunluk çözünen maddenin kimyasal yapısıyla da ilişkilidir. Belirli hidrodinamik şartlar altında o maddenin değişik sıcaklıklarda erişebileceği en yüksek konsantrasyon değerleri ile doygunluk değerleri arasında kalan bölgeye metastabilite bölgesi denir. (Şekil 3.1) Metastabilite bölgesinin kalitatif bir sınıflandırması inorganik tuzlar için Matusевич (1968) tarafından geliştirilmiştir. Bu sınıflandırmaya göre kristalize olan maddenin anyon ve katyon değerlerinin çarpımının artışı ile metastabilite bölgesinin genişliği artar. Aynı madde için yapıya giren kristal su sayısı arttıkça bu bölge yine genişler. 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 doygun,

C noktasına kadar soğutacak olursak aşırı doymun olur. C noktasındaki berrak bir çözeltide nükleilerin oluşması için günlerce beklemek gerekebilir. Aynı çözeltiyi D noktasına kadar soğutacak olursak çözeltinin aşırı doymunluğu C'ye göre daha fazla ve bu tipik çözeltide 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 oluşturmazda 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).

- 1) Hidrodinamik Şartlar : En etkin olanı karıştırma hızı olup hızın artması ile metastabil bölge daralır. Bu daralmanın etkisi ile sisteme verilebilecek aşırı doymunluk miktarı azalır.
- 2) Yabancı İyonlar : Yabancı iyonların çok çeşitli etkileri olmakla birlikte, bugün dahi etkileri tam olarak açıklanamamıştır. Çünkü aynı safsızlık farklı maddelerin kristallerini farklı şekilde etkilemektedir. Çok düşük konsantrasyonlardaki (ppm seviyesinde) safsızlıklar kristalizasyonda sadece kristallerin büyüme ve çözünme hızlarını etkilemez aynı zamanda onların kristal şekil yapılarını, dış görünüşlerini

değiştirir. Dolayısıyla endüstriyel üretimde kristalizasyonun yapıldığı ortamın oldukça iyi kontrol edilmesi zorunludur.

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

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

3.1.2.1. Aşırı doygunluk ölçüm yöntemleri

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

3.2. Nükleasyon

En genel anlamda nükleasyon; aşırı doygun çözelti 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 olduğu 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 yardım eder. Ancak metastabil bölge genişliği, çözeltinin hazırlanma şekline, soğutma hızına, nasıl uygulandığına ve safsızlıklara bağlı olarak değişir.

Çeşitli nükleasyon mekanizmalarını 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 çözeltilerde çözülmüş 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.

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

Homojen nükleasyonun mekanizması aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$a + a = a_2$$

$$a_2 + a = a_3$$

$$a_2 + a_2 = a_4$$

.....

Bu birleşme yapı kritik partikül boyuta ulaşana kadar devam eder.

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

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

J_A : nükleasyon hızı

m : nükleasyon hız mertebesi

k_n : nükleasyon hız sabiti

ΔC_{\max} : maksimum verilen aşırı doymuluk

3.2.1.2. Heterojen nükleasyon

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

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

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

eşitliği önerilmiştir.

Eşitlik 3.3'te geçen θ 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 doymuluğa ihtiyaç vardır ve sürekli nükleasyonun oluşması ancak sıfır derecelik temas açısıyla gerçekleşir.

3.2.2. İkincil nükleasyon

Aşırı doymun çözeltili ortamında kristallerin bulunması metastabil bölgeyi daralttığından dolayı nükleasyonun daha düşük aşırı doymuluklarda gerçekleşmesini mümkün kılmaktadır. Ortamda bulunan bu kristallerin sebep olduğu bu yeni nüklelerin 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 yapılı kritik çapı daha büyük kristallerin ayrılması sonucu oluşur.
- **İğne kırılması:** Yüksek aşırı doymuluklarda 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 nükleli elde edilir. Bu nedenle oluşan nükleilerin kristal oluşturma olasılığı artar. Aynı zamanda aşırı doygunluğun artırılması ile nükleli 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 doygunluk, 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 büyüme 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 doymunluğa, 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 (m/s^{-1}) olarak ta ifade edilebilir (Garside, Mersmann ve Nyvlt, 1990).

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,

ρ_c ; kristal yoğunluğunu,

α ve β hacim ve yüzey şekil faktörlerini tanımlamaktadır.

3.3.4. Kristal büyüme hızının ölçüm yöntemleri

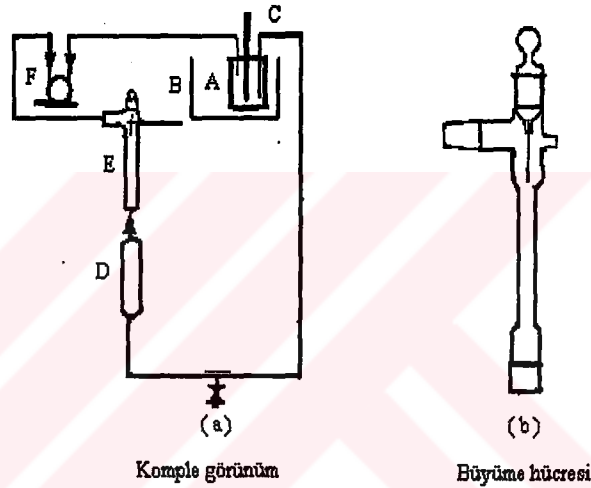
Kristal büyüme hızını iki farklı şekilde ifade etmek mümkündür. Bunlardan birincisi yüzey büyüme hızı olup kristalin belli bir yüzeyinin yüzeye dik istikamette büyümesinin zamanla değişimini, ikincisi ise toplam büyüme hızı olup birim zamanda birim yüzeye toplanan madde miktarını gösterir.

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 doygunluk 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 hücresi

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 ya da akışkan yatakta yapılır. Kristal büyüme hızlarının, endüstriyel kristalizasyonla benzer hidrodinamik şartlarda ölçülmesi gerektiğinden,

bu amaçla laboratuvar tipi akışkan yataklı kristalizör, döner disk veya MSMPR(sürekli 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 ξ ; 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 Φ ; 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 doymunluk sürekli olarak değişmektedir. Bu aşırı doymunluk sürekli olarak takip edilebilirse tek bir deneyle belli bir partikülün çeşitli aşırı doymunluklardaki 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,

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

ve

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

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 40-80kJ/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, Sohnell, Matuchova ve Broul, 1985).

3.4.2. Safsızlıkların etkisi

Bir kristal sisteminde safsızlıkların bulunması kristalin büyümesini oldukça etkiler. Bazı safsızlıklar büyümeyi engellerken bazıları ise artırıyor. Bazı safsızlıklar çok düşük konsantrasyonlarda etkisini gösterebilirken bazı safsızlıkların ise etkili olabilmesi için çok büyük konsantrasyonlara ihtiyaç duyulmaktadır.

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

a) Safsızlıkların Nükleasyon Üzerine Etkisi

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

b) Safsızlıkların Büyüme Üzerine Etkisi

Büyüyen bir kristal üzerinde safsızlıkların etkisi, nükleasyon hızı üzerine de çok çeşitlidir. Safsızlıkların büyüme üzerine bu etkisini görmek için bazen 1ppm safsızlık bazen oldukça fazla miktarda safsızlığa ihtiyaç vardır (Botsaris 1967; Sears, 1958).

Büyüme üzerine safsızlıkların etkisini şu ana başlıklarda toplayabiliriz;

- 1) Safsızlıklar çözeltilerin özelliklerini değiştirebilir.
- 2) Aynı şekilde çözeltilerin doymuşluk konsantrasyonu ve dolayısıyla aşırı doymuşluk miktarı üzerine etkileri olabilir.
- 3) En iyi bilinen etkileri, kristal çözelti ara yüzeyi adsorpsiyon tabakası üzerine entegre olmaları ve bunun sonucu büyüme hızı üzerinde değişikliğe neden olmalarıdır. Şu bilinmektedir ki, bazı safsızlıklar kristal yüzey üzerine tercihli olarak geçmekte ve bu yüzeyleri bloke edebilmektedir. Bu konudaki en etkileyici örnek kristal zehirlenmeleridir. Örneğin; kompleks inorganik iyonlardan FeF_6^{-3} 'ün 10^{-6} mol/l konsantrasyonlarındaki bu etki kristalin büyüme ve çözünme hızlarını sıfırlar. Aynı safsızlıklar için nükleasyon ve büyüme etkileri arasında paralellik kurmak da genellikle yanlıştır.

c) Safsızlıkların Habit Değişimi Üzerine Etkisi

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

Habit üzerine etkili özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz.

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

Safsızlıkların habit değişimine bir örnek olarak şeker endüstrisinde kristalizasyonda raffinose ilavesiyle karakteristik kristallerin üretimini sağlarken, ilave edilen Pb^{+2} iyonu büyük ve sert kristallerin üretimini mümkün kılar. Özellikle yüzey aktif maddeler, son yıllarda artan bir şekilde endüstriyel olarak habit değişimi için kullanılmaktadır.

3.5. Kristal Büyütme Teorileri

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

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

3.5.1. Yüzey enerji teorileri

Bu teori ortaya atılan ilk teori olup Gibbs(1878) tarafından önerilmiştir. Gibbs, aşırı doyum çözeltide büyümekte olan bir kristalin, minimum yüzey enerjisine sahip

olacak şekilde yüzeylerini geliştirerek “denge” şeklini aldığını ileri sürmüştür. Birim hacme düşen serbest enerjinin bütün kristal boyunca sabit olduğu düşünülürse;

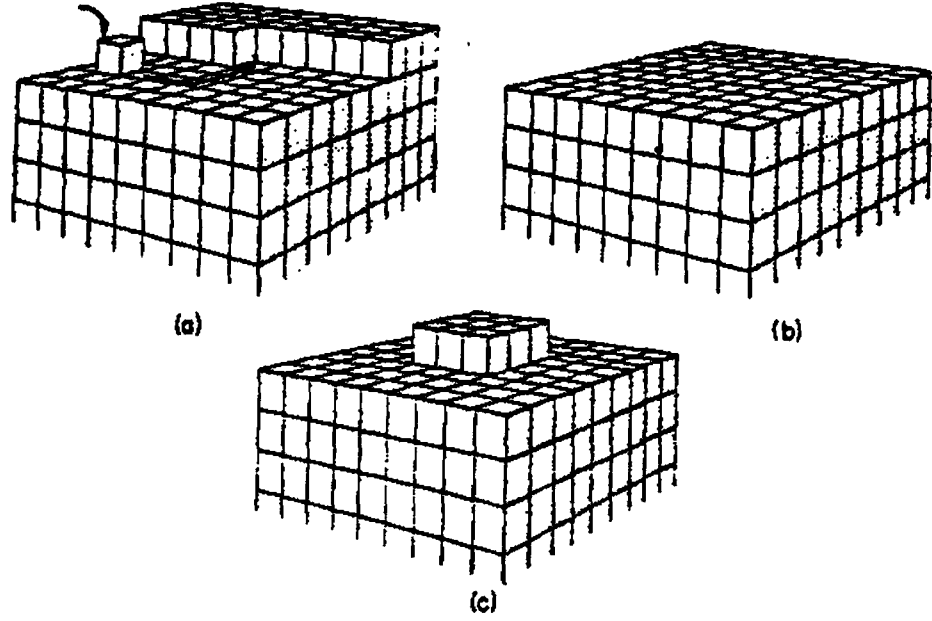
$$\sum_{i=1}^n a_i \cdot g_i = \text{minimum} \quad (3.15)$$

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

Daha sonraları Wulff, büyüyen bir kristalin dengeye gelme şeklinin kristallerin yüzeylerindeki serbest enerjiye bağlı olduğunu ve kristal büyümesinin bu enerji ile orantılı olduğunu ileri sürmüştür. Yüzey enerji yaklaşımları, aşırı doyumluk ile büyüme hızı arasındaki ilişkiyi açıklayamamaktadır. Bu sebepten dolayı bu teori etkinliğini kaybetmiştir.

3.5.2. Adsorpsiyon tabaka teorisi

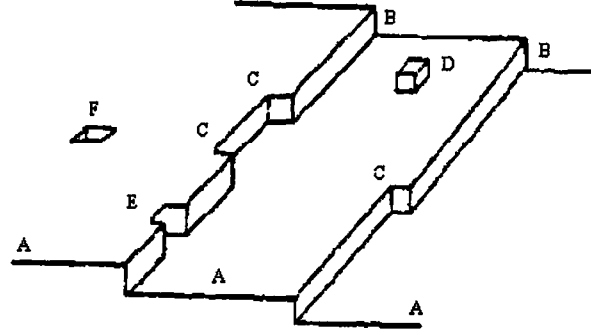
Yüzey enerji teorileri gibi bu teori de termodinamik temellere dayanmaktadır. Bu teoride, kristallerin şekil 3.3'te gösterildiği gibi katmanlar halinde büyüdüğü düşünülmüştür. Volmer veya daha çok bilinen adıyla Gibbs-Volmer teorisine göre, kristallenecek olan katı madde tanecikleri kristal yüzeyine vardıklarında hemen kristal kafesine yerleşmezler, sadece serbestlik derecelerinden birini kaybederler. Artık iki boyutta hareket söz konusudur. Son derece ince olan ($<100\text{\AA}$) bu tabakaya üçüncü faz adı da verilir.



Şekil 3.3. Çıkıntısız kristal büyüme yöntemi a) istenilen pozisyona hareket b) tamamlanmış tabaka c) yüzey nükleasyonu

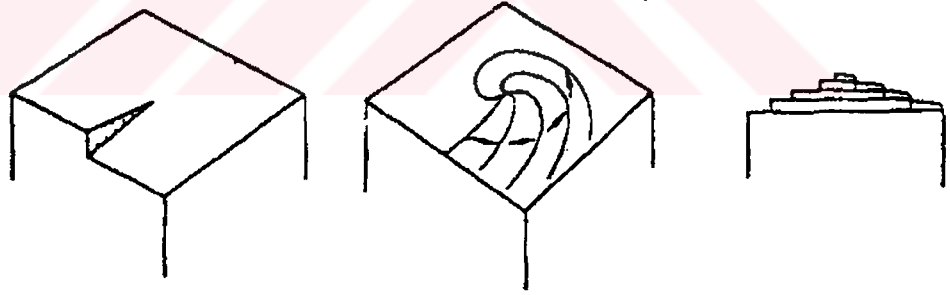
Bir kristalin büyüme hızı, adsorpsiyon tabakasının oluşum hızı ile partiküllerin bu tabaka tarafından bu tabakadaki partiküllerin kristal sistemi tarafından yakalanma hızlarına bağlıdır. Bu ikinci aşama çok daha hızlı gerçekleşir. Bu sebepten dolayı olayda asıl etkin olan adsorpsiyon tabakasının oluşum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

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



Şekil 3.4. Kosel modelinin bir kristal yüzeyinde büyüme gösteren düz yüzey(A) basamaklar(B), kırıklar(C), yüzeyde adsorpsiyonla büyüyen üniteler(D), kenar boşlukları(E), yüzey boşlukları(F)

Diğer bir teori olan BFC teorisine göre ise, kristaller nadir olarak, yüzeylerinde hiçbir bozukluk olmadan katman katman büyürler. Şekil 3.4'te görülen kusurlar her zaman söz konusudur. Ayrıca birçok krisalde yanlış yerleşmeler veya çıkıntılar mevcuttur. Kristal büyümesi için en önemli olanı burğu çıkıklarıdır. Burğu çıkıkları meydana geldikten sonra kristal yüzü, Şekil 3.5'te görüldüğü gibi spiral merdiven şeklinde büyür.



Şekil 3.5. Burğu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi

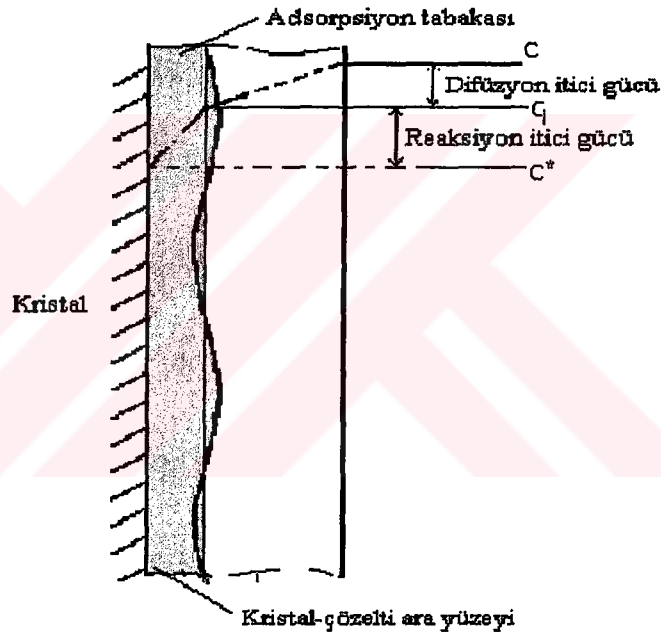
Burton, Cabrera ve Frank tarafından geliştirilen bu teoride kristal büyüme hızının, düşük aşırı doyumluklarda relatif aşırı doyumluk δ 'nın karesi ile, yüksek aşırı doyumluklarda ise δ ile orantılı olduğu gösterilmiştir. Dolayısıyla Burton-Cabrera-Frank(BCF) teorisi matematiksel olarak şu şekilde ifade edilebilir.

$$R = A\delta^2 \tanh\left(\frac{R}{\delta}\right) \quad (3.16)$$

Burada A ve B sıcaklığa bağlı sabitleri, δ ise relatif aşırı doymunluğu göstermektedir.

3.5.3. Difüzyon teorileri

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



Şekil 3.6. Kristalizasyon itici güçleri

$$R_G = \frac{dm}{dt} = k_m A (C - C^*) \quad (3.17)$$

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

Daha sonraları Berthoult (1912) ve Valetton (1921) kristal yüzeyinde madde birikiminin iki adımda gerçekleştiğini ileri sürmüşler. Bunlardan birincisi; çözeltiler ortamında katı moleküllerin katı yüzeyine taşınımını ifade eden difüzyon adımı ve bunu takiben yüzeye gelen katı moleküllerin kristal şebekesine birinci derecedeki bir reaksiyonla yerleşmesini ifade eden reaksiyon adımından ibarettir. Farklı konsantrasyon etkileri altında bulunan bu iki adım aşağıdaki şekilde gösterilebilir. Şekil 3.6'ya göre difüzyon ve reaksiyon adımını matematiksel olarak şu eşitliklerle ifade edebiliriz.

$$R_G = \frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) \quad \text{difüzyon kademesi} \quad (3.18)$$

$$R_g = \frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C^*) \quad \text{reaksiyon kademesi} \quad (3.19)$$

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

Eşitlik 3.18 ve 3.19 pratikte uygulanması oldukça zordur. Çünkü ölçülmesi oldukça zor C_i ara yüzey konsantrasyonu terimini içeriyor. Dolayısıyla bu eşitlikler yerine toplam konsantrasyon terimi içeren toplam büyüme hızı şu şekilde yazılabilir.

$$R_g = \frac{dm}{dt} = K_g A (C - C^*)^g \quad (3.20)$$

Burada; K_g ; toplam büyüme hız katsayısı, g ; toplam büyüme hız derecesi olarak ifade edilir. Daha sonra yapılan deneysel çalışmalar eşitlik 3.19'da gösterilen reaksiyon adımının birinci dereceden değil de daha farklı derecelerde olabileceğini göstermiştir. Buna göre reaksiyon adımı;

$$R_g = \frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C^*)^r \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilmiştir.

Kararlı şartlarda çalışan bir sistemde eşitlik 3.18, 3.19, 3.20 birbirine eşit olmak zorundadır. Difüzyon ve reaksiyon adımlarının ortak etkisinin görüldüğü bir eşitlik türetmek için eşitlik 3.18 ve 3.21’de geçen C_i ara konsantrasyonunu elimine edilirse;

$$R_g = \frac{dm}{dt} = k_r(\Delta C - \frac{R_g}{k_d})^r \quad (3.22)$$

elde edilir.

$r=1$ alınırsa;

$$R_g = \left[\frac{k_d \cdot k_r}{k_d + k_r} \right] \Delta C \quad (3.23)$$

Aynı şekilde $r \neq 1$ ise bu yüzey reaksiyonunun konsantrasyonla değişiminin lineer olmadığını gösterir. Örneğin; $r=2$ için eşitlik 3.22

$$R_g = k_d \left[\left(1 + \frac{k_d}{2k_r} \Delta C\right) - \left\{ \left(1 + \frac{k_d}{2k_r} \Delta C\right)^2 - 1 \right\} \right] \Delta C \quad (3.24)$$

şeklini alır.

Eşitlik 3.24’te geçen k_d ve k_r değerlerini bulmak oldukça zor olmasına rağmen Sobczack eşitlik 3.24’ü $r = 2$ olarak integral metodu ile lineer hale getirmiş k_d ile k_r değerlerini bulmuştur. Dolayısıyla bu metot $r = 2$ kabulünü yapmıştır. En genel form olan eşitlik 3.22 Şahin ve arkadaşları tarafından bütün farklı r değerleri için herhangi bir kabul yapmadan hem genetik algoritma ile hem de basit bir bilgisayar programı ile k_d , k_r ve r değerlerini yüksek hassasiyette bulmuşlardır (Şahin ve ark., 2000; Şahin, 2000).

Eşitlik 3.18’de gösterilen difüzyon adımının oluşan yada büyütülen kristalin yapısına da bağlı olma zorunluluğu vardır. Dolayısıyla difüzyon adımı eşitlik

3.18'deki gibi basit değil de kütle transferi göz önüne alınırsa daha karmaşık bir yapı kazanır. Kristalizasyonda difüzyon adımının genel bir eşitliğini türetmek için kristallerin küresel olduğunu kabul edelim.

Tek boyutlu kütle transferi için;

$$n_A = -\rho D_{AB} \left(\frac{dw_A}{dx} \right) + w_A (n_A + n_B) \quad (3.25)$$

3.25 eşitliğinde n_B durgun ortam olduğu için $n_B=0$ alınabilir. Bu durumda eşitlik 3.25

$$n_A = -\rho D_{AB} \left(\frac{dw_A}{1-w_A} dr \right) \quad (3.26)$$

şeklini alır.

Diğer taraftan aynı küresel kristalin etrafında bir ince kabuk alınıp kabuk dengesi yazılırsa;

$$\frac{d\rho_A}{dt} + \left[\frac{1}{r^2} \left(\partial \left(\frac{r^2 n_A}{\partial r} \right) \right) \right] = r_A^V \quad (3.27)$$

Eşitlik 3.27 şu kabuller altında değerlendirilebilir.

- 1) İzotermal şartlar geçerlidir.
- 2) Kristaller küreseldir ve bütün yüzeyler aynı kaliteye sahiptir.
- 3) Katı yüzeyindeki bütün konsantrasyonlar aynıdır.
- 4) Kararlı şartlar geçerlidir ($\partial \rho_A / \partial t = 0$).
- 5) Büyüme sadece yüzeyde gerçekleşmektedir ($r_A^V = 0$ olur).

Yukarıdaki hipotezler dahilinde eşitlik 3.26 ve 3.27 birleştirilirse;

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \rho D_{AB} \left(\frac{dw_A}{(1-w_A) dr} \right) \right] = 0 \quad (3.28)$$

şeklini alır.

Eşitlik 3.28 için sınır şartları;

- 1) $r = R$ de; $w = w_i$ ve $n_{AR} = R_g$

$$2) \quad r = R + \delta; \quad w = w_b$$

Bütün bunlar göz önüne alınırsa genel difüzyon eşitliği;

$$R_G = \rho K \ln\left(\frac{1-w_i}{1-w_b}\right) \quad (3.29)$$

burada;

$$K = \frac{D_{AB}}{R(1+\frac{R}{\delta})} \quad (3.30)$$

olarak tanımlanmıştır.

Sonuç olarak eşitlik 3.21 de geçen C_i ara yüzey konsantrasyonu elimine edilirse hem difüzyon hem de reaksiyon adımlarını içeren en genel bir eşitlik şu şekilde olur.

$$R_G = \rho K \ln\left[\left(\frac{1 - \left(\frac{R_g}{k_r}\right)^{\frac{1}{r}} - w^*}{1 - w_b}\right)\right] \quad (3.31)$$

$$\text{Eşitlik 3.31 de,} \quad \frac{1 - \left(\frac{R_g}{k_r}\right)^{1/r} \cdot \frac{1}{\rho_s} - w^*}{1 - w_b} > 1 \quad (3.32)$$

$$\text{Eşitlik 3.32 den yararlanarak, } k_{r, \min} > \frac{R_{g(\max)}}{\left[\rho_s (w_{(b)\min} - w^*)\right]^{1/r}} \quad (3.33)$$

Eşitliği elde edilir.

Eşitlik 3.31 geçen kinetik parametreler basic dilinde yazılan bir bilgisayar programı ile aşağıdaki sınır şartları kullanılarak çözümlenmiştir.

$$k_{\min} < k_r < k_{\min} * 1000$$

$$g - 0.5 < r < g + 0.5$$

K sabiti her r ve k_r değeri için aşağıdaki eşitlikte yararlanılarak bulunmuştur.

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n R_{g_i}(1)}{\sum_{i=1}^n \ln\left(\frac{1 - \left(\frac{R_{g_i}(1)}{k_r}\right)^{1/r} \cdot \frac{1}{\rho_s} - w^*}{1 - w_{bi}}\right)} \quad (3.34)$$

k_r ve r değerlerinin bilgisayar programındaki artımları ne kadar küçük olursa elde edilecek kinetik parametreler o kadar hassas olur. Deneysel büyüme hızlarını ifade eden Eşitlik 3.20 ile bulunan kinetik parametrelerin kullanıldığı eşitlik 3.31 arasındaki standart sapma aşağıdaki formül kullanılarak bulunmuştur.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{R_g(1) - R_g(11)}{R_g(1)} \right)^2}{n - 1}} \quad (3.35)$$

Eşitlik 3.31'in çözümünde kullanılan bilgisayar programının basit bir çalışma şeması Şekil 3.7'da verilmiştir.

```

For r= g-0.5 To g+0.5 Step 0.01
krmin=Rgmax/(ρs(w(b)min-w*))1/r
For kr= krmin To krmin*1000 Step krmin/100
For I=1 To N
Hesapla;  $\sum_i \ln\left(\frac{1 - \left(\frac{R_{gi}(1)}{k_r}\right)^{1/r} \cdot \frac{1}{\rho_s} - w^*}{1 - w_{bi}}\right)$ 
Next I

```

```

N: deney sayısı
For I= 1 to N
hesapla : RG(1)=KG.ΔCg ..eq.(1);  $\sum R_{G(i)}$ ; Rg(max), w(b)min
Next I

```

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n R_{gi}(1)}{\sum \ln\left(\frac{1 - \left(\frac{R_{gi}(1)}{k_r}\right)^{1/r} \cdot \frac{1}{\rho_s} - w^*}{1 - w_{bi}}\right)}$$

```

For I= 1 to N
 $R_{g(11)} = K \ln\left[\frac{1 - \left(\frac{R_g}{k_r}\right)^{1/r} \cdot \frac{1}{\rho_s} - w^*}{1 - w_b}\right]$ 
hesapla:  $\sum((R_{G(1)}-R_{G(11)})/(R_{G(1)})^2)$ 
Next I
σ=  $[\sum((R_{G(1)}-R_{G(11)})/R_{G(1)})^2/N-1]^{1/2}$  Eq.15

```

```

sakla min.σ and ona ait r, kr ve K
Next kr
Next r
Print min.σ ve ona ait kr, K and r

```

Şekil 3.7. Eşitlik 3.31'in çözümünde kullanılan programın akış diyagramı

Eşitlik 3.31 Amonyum pentaborat kristallerinin büyüme davranışı göz önüne alınarak çözülmüştür (Şahin, 2000).

3.6. Materyal

3.6.1. Deneylerde kullanılan materyalle

- Amonyum Pentaborat $[(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O]$
- Mikroskop (Motic microscopes B1 serisi)
- Kriyostat (Fisherbrand FBC720 serisi)
- Manyetik karıştırıcı (ARE ısıtıcılı manyetik karıştırıcı)
- Boraks ($Na_2B_4O_7$) Sigma markalı minimum %99 safsızlıkta
- Sodyum klorür ($NaCl$) Sigma markalı minimum %99.5 safsızlıkta
- Borik asit (H_3BO_3) Sigma markalı minimum %99 safsızlıkta

3.6.1.1. Amonyum pentaboratın çözünürlük değerleri

Çizelge 3.1. Amonyum pentaboratın çözünürlük değerleri

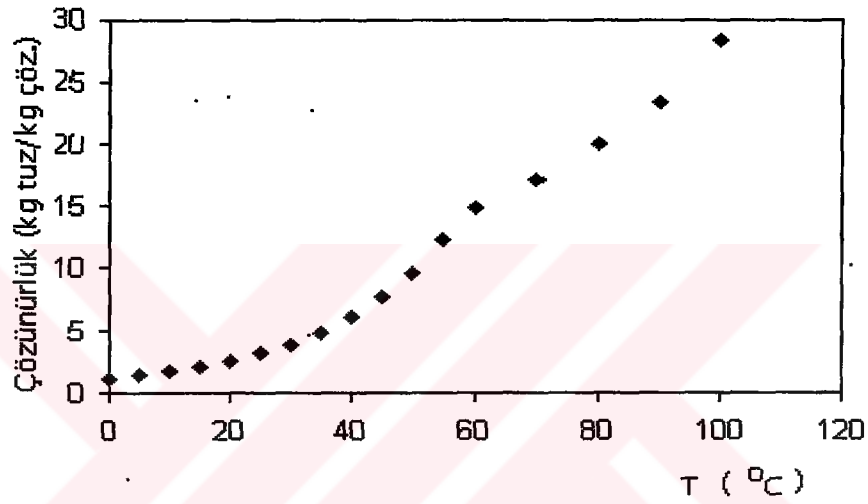
Sıcaklık °C	gr $(NH_4)_2O_5B_2O_3/100$ gr saf doygun çözelti
0	4.0
10	5.2
20	6.9
25	8.0
30	9.0
40	11.4
50	14.2
60	18.2
75	24.4
90	30.29

Tüm sıcaklıklar için katı faz $(NH_4)_2O_5B_2O_3 \cdot 8H_2O$ (W.F.linke,A. Seidell)

3.6.1.2. Boraksın fiziksel özellikleri

Sodyum boratların en önemlileri sodyum 1:2 boratlar olup bunlar boraks dekahidrat, boraks pentahidrat ve susuz boraktır. Doğada tinkal minerali olarak bulunan boraks dekahidrat, renksiz monoklinik kristal yapısında bir tuzdur. Sulu çözeltileri hafif alkali reaksiyon gösterirler. pH'sı yaklaşık 9.2 olan bu çözeltiler iyi bir tampon etkisine sahiptir. Doygun boraks çözeltisi 105°C de kaynar. Boraksın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi şekil 3.8'de verilmiştir.

Doğada tinkalkonit minerali halinde bulunan boraks pentahidrat, dekahidratın atmosferde dehidrasyonu sonucu oluşan birikintiler halinde bulunur. Boraks çözeltilerinin 60°C sıcaklığın üstünde kristalizasyon ile elde edilir. Kristal yapısı hegzagonal sisteme ait olmasına rağmen, kristallerin dış görünüşlerinden dolayı “oktahedral boraks” olarak isimlendirilir.



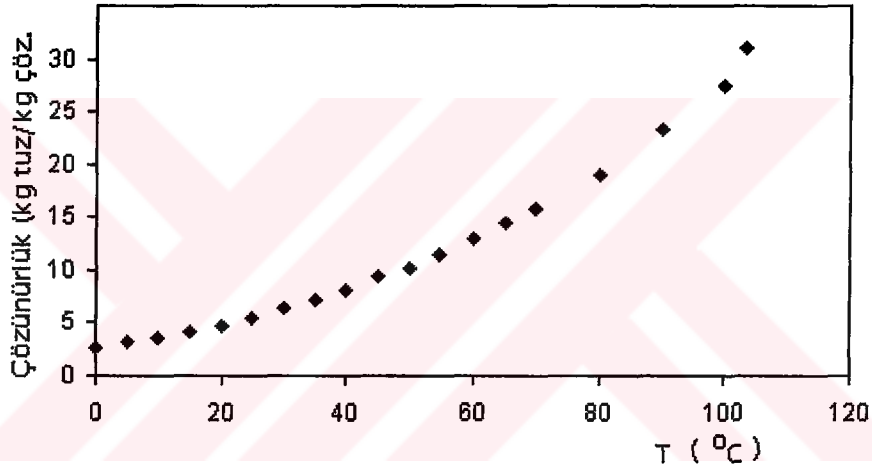
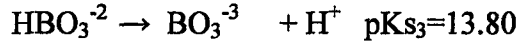
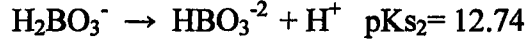
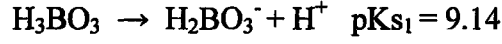
Şekil 3.8. Boraksın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi

3.6.1.3. Borik asitinin fiziksel özellikleri

Ortoborik Asit (H_3BO_3), molekül ağırlığı 61.83 g/mol, B_2O_3 içerdiği % 56.3, erime noktası 169°C, özgül ağırlığı 1.44 g/cm, oluşum ısısı -1089 kJ/mol, çözünme ısısı +22.2 kJ/mol olan kristal yapılu bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, şekil 3.8’de görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doymuş çözeltiyi 80°C den 40°C ye soğutmak yeterli görülmektedir. Çözeltilerindeki KCl, KNO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 gibi tuzlar çözünürlüğünü artırmakta, NaCl, $CaCl_2$ gibi tuzlar ise düşürmektedir. Boraks eklenmesi ile poliboratlara oluşmaktadır. Sulu çözeltilerinde gliserin, mannit gibi

hidroksi bileşikleri ile borikasit-diol kompleksleri yapmakta ve bu özelliği nedeniyle kantitatif analizde yardımcı madde olarak kullanılmaktadır.

Borik asit tribazik bir asit olup, asit sabitleri aşağıda görüldüğü gibidir:



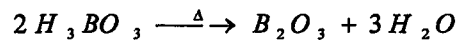
Şekil 3.9. Borik asitin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi

Borik Asidin değişik konsantrasyondaki çözeltilerinin pH değerleri aşağıda çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. H₃BO₃ çözeltilerinin 20°C deki pH değerleri

% Ağırlık	0.1	0.5	1.0	4.0
PH	6.1	5.6	5.1	3.9

Borik asit 500 °C'ye kadar ısıtılırsa yapısındaki tüm su buharlaşarak susuz B₂O₃ haline dönmeye başlar. Bu bozunmaya ait eşitlik aşağıdaki gibidir.

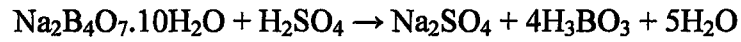


Borik asitin su buharı içinde uçuculuğu vardır. Normal basınçta kaynayan sulu bir çözeltinin buharındaki borik asit konsantrasyonu, çözeltideki konsantrasyonun 1/300'ü civarındadır. Aşırı ısıtılmış buhardaki asit, 144°C sıcaklığın altında H₃BO₃,

üstünde ise HBO₂ halindedir. Ancak metaborik asitin uçuculuğu, ortoborik asittinkinden daha düşüktür.

Yukarıda açıklanan nedenler dolayısıyla jeotermal kaynaklardaki buharlarda ve kondensatlarında sık sık yüksek bor konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Borik asit, tinkal veya kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Bu üretim şekline ait reaksiyonlar;

1. Tinkalden borik asit üretimi



2. Kolemanitten borik asit üretimi



Bu iki yöntemden biriyle üretilen borik asit daha sonra kristalizasyon prosesi ile kristallendirilir.

3.6.2. Amonyum pentaborat çözeltisinin hazırlanması

Literatürden alınan Amonyum pentaboratın çözünürlük değerlerinden yararlanarak 30°C de aşırı doymun Amonyum pentaboratın çözeltisi hazırlandı. Yalnız burada dikkat edilmesi gereken bir husus var ki o da; kullanılan madde Amonyum pentaboratın oktahidrat olduğu için maddenin yapısındaki 8 mol suyun hesaba katılmasıdır. Bu sebeple maddenin yapısındaki su miktarı hesaplanıp buna göre çözelti 6 litreye tamamlanmalıdır. Önce bir miktar saf su ilave edildikten sonra balon jopenin ağzı kapatılıp iyice çalkalandı. Daha sonra ölçüz çizgisine kadar saf su ilave edilerek içine bir manyetik balık ilave edildikten sonra 30°C ye ayarlanmış olan manyetik ısıtıcıda bütün Amonyum pentaborat tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Böylece 30°C de 6 litre aşırı doymun Amonyum pentaborat çözeltisi hazırlanmış oldu.

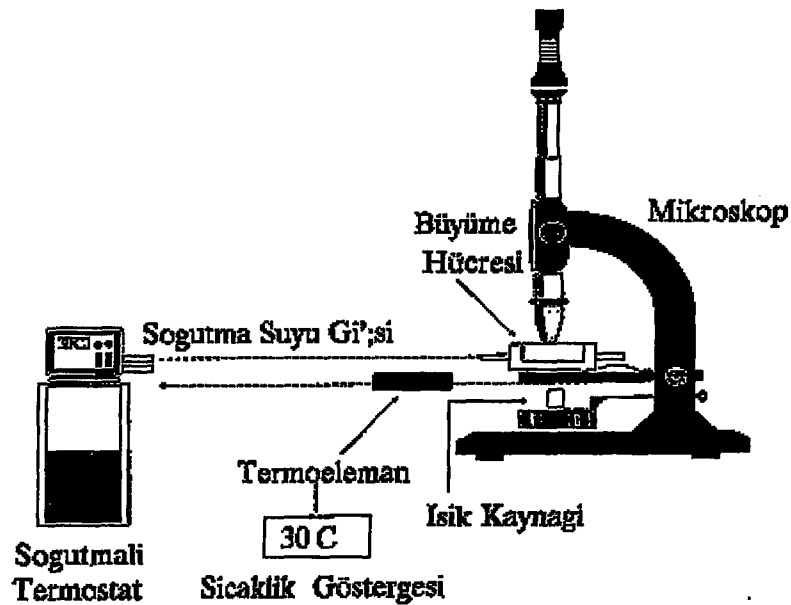
3.7. Yöntem

Deneysel çalışma esnasında akışkan yatak sistemi yöntemiyle Amonyum pentaboratın kristalizasyon kinetiği araştırılmıştır. Bu amaçla kristalizasyona etki eden üç farklı parametre incelendi. Bu parametrelerden ikisi sabit tutularak üçüncü faktörün değişen değerlerine karşılık yapılan deneylerle kristalizasyon kinetiği çıkarıldı. Elde edilen grafiklerin karşılaştırılması ile bu üç faktörlerin kristalizasyon kinetiği üzerine etkisi araştırıldı. Şimdi deneysel aşamada kullandığımız akışkan yatak yöntemini inceleyelim.

3.7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistemler

3.7.1.1. Durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi

Amonyum Penta borat kristallerinin yapısının ve metastabil bölge genişliğinin safsızlıklar tarafından nasıl etkilendiğini gözlemek amacıyla durgun ortam tek kristal hücrelerinde bir seri deney yapılmıştır. Bu amaçla kullanılan deneysel sistem aşağıdaki gibidir. Şekilde görüleceği gibi, sistem temel olarak mikroskop ve tek kristal hücreden oluşmaktadır. Deneylerin gerçekleştirildiği çeketli tek kristal hücre pleksiglastan yapılmış olup soğutmalı termostat ile sıcaklığı ayarlanmıştır.

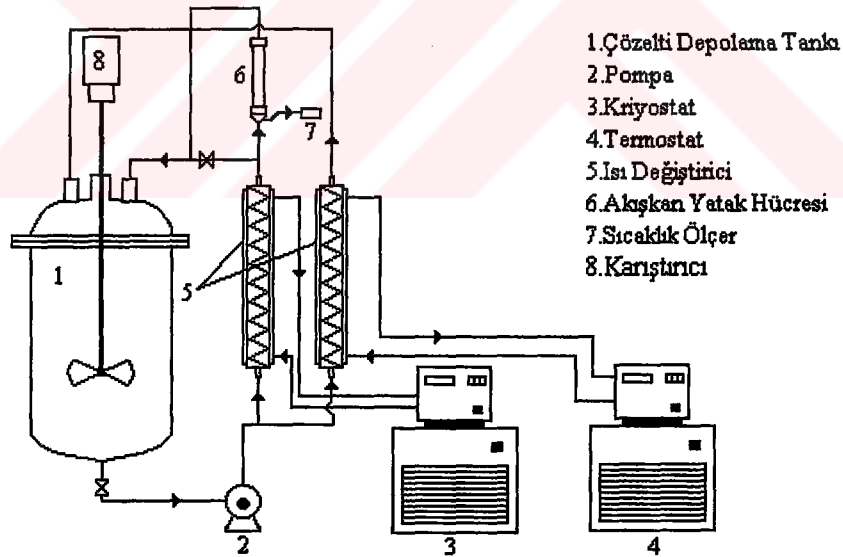


Şekil 3.10. Deneylerde kullanılan durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi

30 °C de hazırlanan Amonyum Penta borat çözeltisine deney yapmadan önce aynı konsantrasyonda olmak üzere boraks pentahidrat, borik asit ve NaCl gibi safsızlıklar ayrı ayrı katılarak çözelti fazına geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra ise mikroskop altında seçilen aynı kalitedeki kristallerden biri alınarak çalışma sıcaklığına getirilen ve herhangi bir safsızlık içeren çözeltinin içerisine atılmış ve kristal yapısı gözlenmiştir. Çalışmalar göstermiştir ki boraks pentahidrat, borik asit ve NaCl Amonyum Penta borat kristallerine etki yapığı gözlenmiştir. Kör deneme diyebileceğimiz bu çalışmalardan sonra ise akışkan yataklı sisteme geçilmiştir.

3.7.1.2 Akışkan yatak kristalizörü

Toplam büyüme hızının ölçümü için kullanılan deney düzeneği aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.11. Deneysel çalışmalarda kullanılan akışkan yatak sistemi

Tüm düzenek camdan imal edilmiş olup toplam çözelti kapasitesi 6 litre civarındadır. 6 litre civarındaki çözelti hacmi magnetik bir pompa vasıtasıyla sürekli olarak sistemde sirkülasyonda tutmaktadır. Söz konusu deney düzeneğinde sıcaklık yatağın girişine konulan termo elemanla ± 0.1 °C hassasiyetle ölçülmüştür.

Her bir deney için yatak içerisine 2.5000g \pm 10 mg incelenecek elek fraksiyonuna sahip maddenin kristalleri koyularak sabit bir akışkanlaştırma hızında deneyler yürütülmüştür. Sistemde aşırı doygunluğun yaratılması soğutucuya bağlı soğutmalı termostat vasıtasıyla sağlanmıştır. Deneyler sırasında sistemde nükleasyon oluşmaması için sabit sıcaklıktaki bir termostat yardımıyla tanktaki çözelti sıcaklığının, doygunluk sıcaklığının üstünde tutulması sağlanmıştır. Deneyler 12 dakida sürdürülmüş ve bu süre boyunca her dakika başı yatak sıcaklığı termo elmanda okunarak kaydedilmiş ve bu sıcaklıkların ortalama değeri hesaplamalarda esas alınmıştır. Düzenek üzerinde iki adet by-pass hattı olup sistemde deney süresince sirkülasyon sağlanarak sıcaklığın sabit tutulması sağlanmıştır.

Deneylerde kullanılan kameralar 20cm yükseklikte ve 1.6 cm çapında olup camdan imal edilmişlerdir. Kameraların alt ve üst kısımlarına 100 μ m 'luk elek telleri konularak kristal kaybolması engellenmiştir.

Deney düzeneğinde kameralar kolayca değiştirilecek şekilde tasarlanmıştır. Bu durumda içerisine kristal konulan bir kamerayı bir önceki kamerayla yer değiştirmek için önce by-pass hattı açılarak çözeltinin orada akması sağlandı. Daha sonra kameralar yer değiştirilerek çözeltinin kristallerin üzerine akması sağlanır. Gerekli akışkanlaştırma debisi ise hassas bir şekilde vanayla ayarlandı.

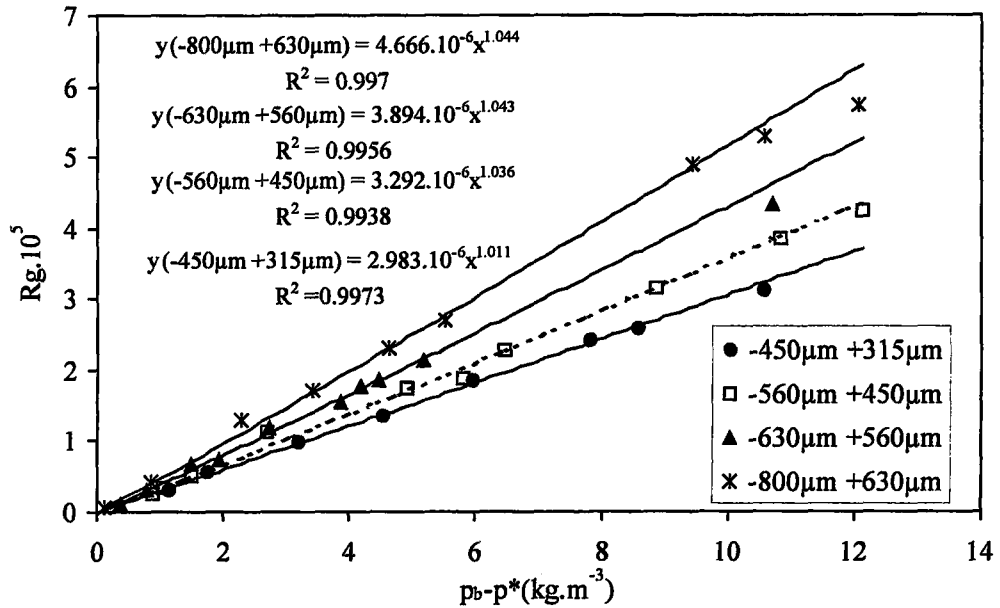
4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

1- Saf Ortamda Büyütülen Amonyum Pentaboratın Kristalizasyon Kinetiği

Bor bileşiklerinden olan Amonyum pentaborat sıcak çözeltilerinin soğutarak kristallendirilmesi ile üretilmektedir. Dolayısıyla Amonyum pentaboratın üretiminin son adımı olan ve ürün kalitesini etkileyen kristalizasyon prosesinin iyi kontrol edilmesi ve etki eden faktörlerin iyi belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle Amonyum pentaboratın kristalizasyon hızının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi partikül boyutu ve sıcaklık faktörleri göz önüne alınarak incelenmiştir. Farklı partikül boyutu ve farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar ayrı ayrı incelenerek aşağıda verilmiştir.

a) Partikül Boyutun Kristalizasyon Kinetiğine Etkisi

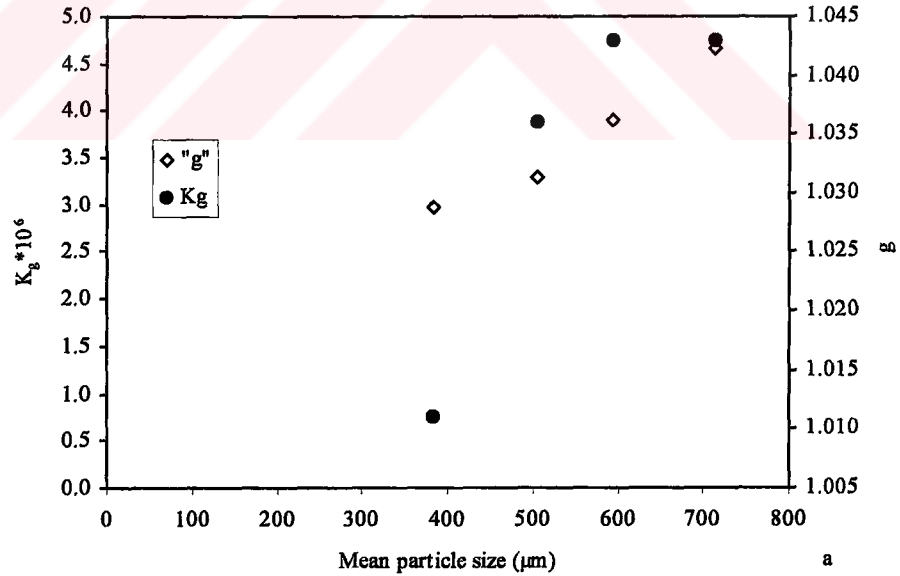
Partikül boyutunun Amonyum pentaboratın kristalizasyon kinetiğine etkisi incelenmek amacıyla dört farklı partikül boyutu fraksiyonu alınarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Amonyum pentaboratın büyüme hızının farklı partiküller varlığında aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi Şekil 1 ' de verilmiştir.



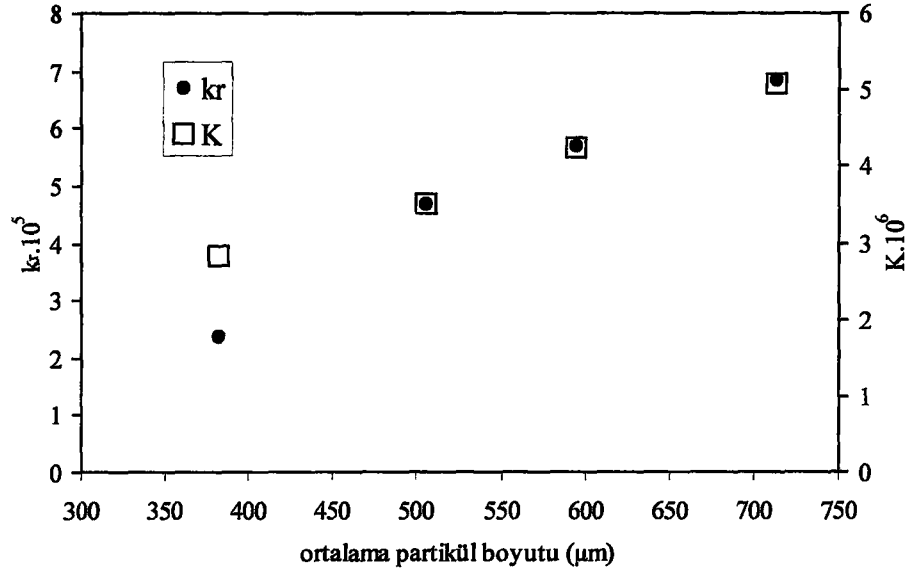
Şekil 4.1. APBO kristallerinin 30 °C de büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi

Şekil 4.1' de görüleceği gibi partikül boyutunun artmasıyla kristal büyüme hızı aşırı doygunluğa bağlı olarak artmaktadır. Büyük partiküllerin daha hızlı büyümesi yüzey alanın daha fazla olmasına bağlanabilir. Aynı şekil üzerinde büyüme hızlarının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi denklem 3.20 formatında verilmiştir. Bu denklemde görüleceği gibi partikül boyutunun artmasıyla toplam büyüme hız sabiti artmakta toplam büyüme derecesi ise hemen hemen 1 civarında sabit kalmaktadır. Toplam büyüme hız derecesinin 1.011 ile 1.044 arasında değişmiş olması kristallizasyon büyüme hızının ya difüzyon veya 1. derecede bir reaksiyon tarafından kontrol edildiği ön fikrini vermektedir. Kesin karara varabilmek için kütle transfer katsayısı, K reaksiyon hız sabiti k_r 'nin bulunması gereklidir. Bu amaçla şekil 4.1' de verilen datalar şekil 3.7' de verilen bilgisayar programında değerlendirilerek partikül boyutuna bağlı difüzyon ve reaksiyon adımlarına ait kinetik parametreler (K , k_r , r) bulunmuştur.

Partikül boyutuna bağlı olarak çeşitli kinetik parametrelerin (K , k_r , r) partikül boyutuna bağlı olarak değişimi şekil 4.2'de verilmiştir.



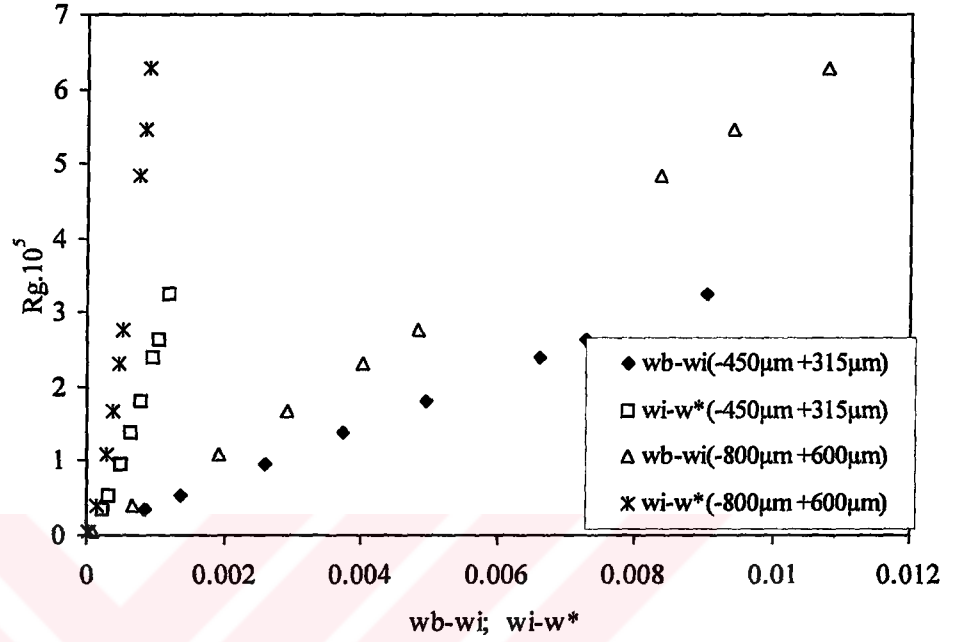
Şekil 4. 2 a. APBO nun ortalama partikül boyutu ile hız sabitlerinin (K_g , g , k_r , K) değişimi



Şekil4. 2 b. APBO nun ortalama partikül boyutu ile hız sabitlerinin (K_p , g , k_r , K) değişimi

Şekil4.2 a 'da partikül boyutuna bağlı olarak toplam büyüme hız sabiti K_g ve toplam büyüme hız derecesinin partikül boyutuna bağlı olarak değişimi verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi toplam büyüme hız sabiti partikül boyutunun 400 mm den 600 mm' ye artmasıyla hızlı bir şekilde artarken 600mm den sonra sabit bir değer almaktadır. Şekil4.2 b' de ise reaksiyon hız sabiti k_r , ve kütle transfer katsayısı, K ' nin partikül boyutuna bağlı olarak değişimi verilmiştir. Bu şekle göre k_r 'nin değeri $2.5 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-5}$ arasında değişirken kütle transfer katsayısı olan K ' nin değeri ise $3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ arasında değişmektedir. Bu bizi şu sonuca götürmektedir. Kütle transfer katsayısının reaksiyon hız sabitinden daha düşük olması Amonyum pentaboratın incelenen partikül boyutu aralığının büyüme hızının difüzyon ve reaksiyon kontrollü olduğu fakat temel olarak difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varabiliriz. Amonyum pentaboratın büyüme hızının kütle transfer adımı tarafından kontrol edilmiş olması nedeniyle kütle transfer katsayısı olan K değeri K_g ye yaklaşmaktadır. Bu madde için reaksiyon hız derecesi, r , -800+630, -630+560, -560+450 ve -450+315 partikül boyutu için sırasıyla 1.49, 1.49, 1.41, 1.39 değerleri elde edilmiştir. Şekil4.2 b'de k_r değerlerinin partikül boyutuna bağlı olması beklenmezdi. Fakat elde edilen sonuçlar reaksiyon hız sabitinin partikül boyutuna bağlı olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni kristalin yüzey kalitesi ile (Kristal yüzeyindeki kırılmalar, burgular veya yüzey yükü) ilişkili olabilir.

Amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızlarına etki eden difüzyon ve reaksiyon adımlarına ait itici güçlerin büyüme hızları üzerine etkisi şekil4.3'te verilmiştir.

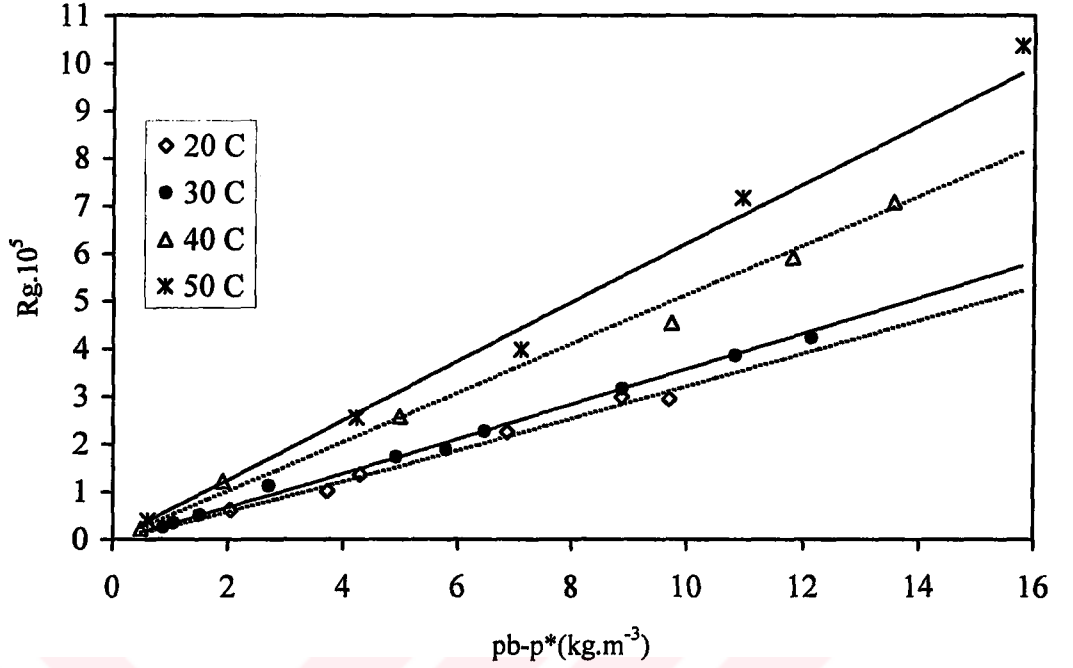


Şekil 4.3 Farklı partikül boyutuna sahip APBO kristallerinin büyüme hızlarına difüzyon ve reaksiyon itici güçlerin 30 °C deki etkisi

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi difüzyon itici güçlerinin değeri reaksiyon itici güçleri değerinden oldukça fazladır. Dolayısıyla buna bağlı olarak kütle transfer katsayısı K daha düşük bir değer alacaktır. K'nın küçük değerler almış olması kristalizasyon prosesini difüzyon kontrolü olmasına sebep olur.

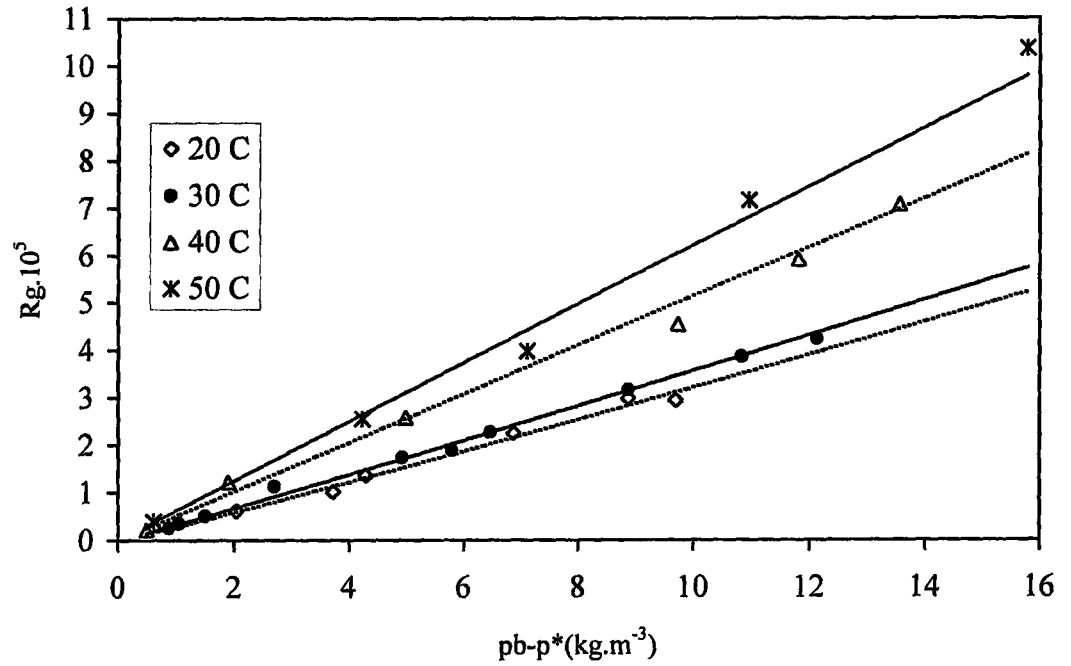
a) Sıcaklığın Amonyum pentaborat üzerine etkisi

Sıcaklığın amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızlarına etkisini incelemek amacıyla -560+450 mm boyutundaki partiküllerin 20, 30, 40, 50 °C sıcaklarda farklı aşırı doygunluklarda deneyler yapılmıştır. Amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi Şekil4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 (-500+450µm) partikül boyutuna sahip olan APBO kristallerinin büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.4'te görüleceği gibi sıcaklığın artmasıyla aynı aşırı doymulukta büyüme hızları artmaktadır. Kristalizasyonda sıcaklığın artmasıyla büyüme hızının diagonala yaklaşması difüzyon etkinliğinin arttığını göstermektedir. Şekil 4.4'te verilen aşırı doymuluk büyüme hızı değerleri eşitlik 3.20 kullanılarak toplam büyüme hız sabiti ve toplam büyüme hız derecesi bulundu. Bu şekilde bulunan Kg ve g değerleri bilgisayar programı kullanılarak her bir sıcaklık için reaksiyon hız derecesi, reaksiyon hız sabiti ve kütle transfer katsayısı K bulunmuştur. Farklı sıcaklıklar için elde edilen kinetik parametreler (Kg, g, kr, K) çizelge 1'de verilmiştir. Aynı tabloda deneysel değerleri ifade eden eşitlik 3.20 ile bulunan değerler temsil eden eşitlik 3.31 arasındaki standart sapma verilmiştir. Standart sapma değerlerinin 10⁻³ civarında olması bulunan kinetik parametrelerin tatmin edici olduğunu göstermektedir. Aynı tabloda reaksiyon hız sabiti 1*10⁻⁵ ile 2.5*10⁻² değerleri arasında sıcaklıkla değişirken kütle transfer katsayısı, K, ise 3*10⁻⁶ ile 5.6*10⁻⁶ arasında sıcaklıkla oldukça az bir değişim uğramaktadır. Bundan dolayıdır ki düşük sıcaklıklarda reaksiyon adımının kristal büyüme hızı üzerine bir etkinliği varken 50 °C gibi bir sıcaklıkta ise kristal büyüme hızı tamamen difüzyon kontrollü olmaktadır. Şekil 4.5'teki difüzyon ve reaksiyon itici güçlerinin reaksiyon hızları üzerine etkinliği de tablo 1'i doğrulamaktadır.



Şekil 4.5. (-500+450µm) partikül boyutuna sahip olan APBO kristallerinin büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi

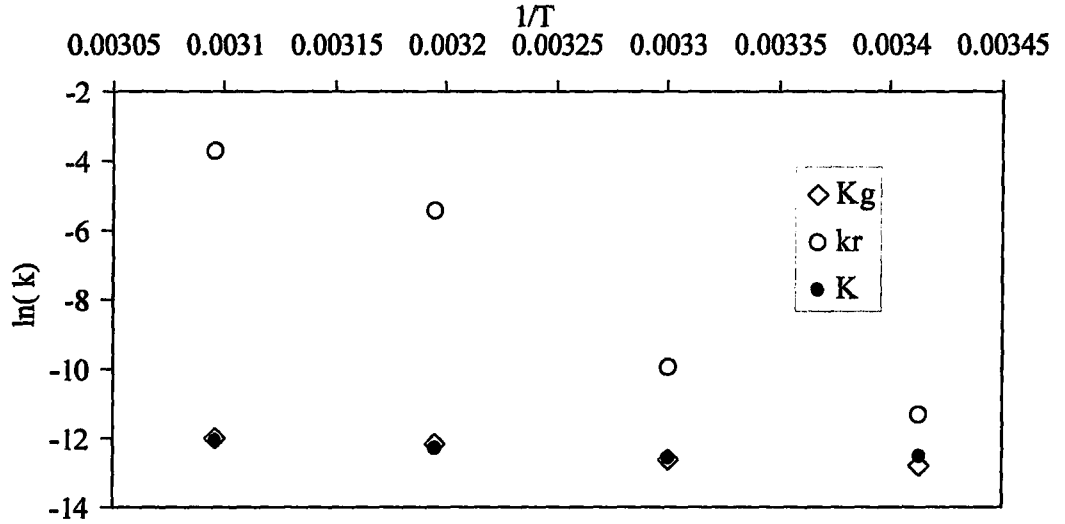
Herhangi bir kristalizasyon olayında sıcaklık ile kristal büyüme hızlarındaki değişimde elde edilen toplam büyüme hız sabiti, K_g , kütle transfer katsayısı, K , ve reaksiyon hız sabiti, k_r ' yi kullanarak her bir adım için aktivasyon enerji eşitlikleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$K_g = k_{g0} e^{-\frac{E_g}{RT}} \quad (\text{Toplam büyüme hızı için arhenüs eşitliği}) \quad (4.1)$$

$$K = k_d e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (\text{Kütle transfer adımı için arhenüs eşitliği}) \quad (4.2)$$

$$k_r = k_{r0} e^{-\frac{E_r}{RT}} \quad (\text{Reaksiyon adımı için arhenüs eşikliği}) \quad (4.3)$$

4.1, 4.2, 4.3 eşitliklerinden yararlanarak $\ln(K_g)$, $\ln(K)$, $\ln(k_r)$ ' e karşı $\frac{1}{T}$ değerleri çizildiğinde Şekil4.6'daki gibi elde edilen doğruların eğiminde toplam büyüme hızı, difüzyon ve reaksiyon adımları için aktivasyon enerjisi 22.642, 12.296, 214.836 kJ/mol olarak bulundu.

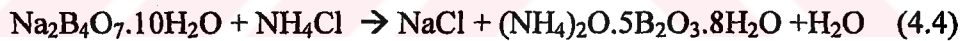


Şekil 4.6 Arhenius eşitliğine göre toplam büyüme hız sabitlerinin, reaksiyon hız sabitlerinin ve difüzyon hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi

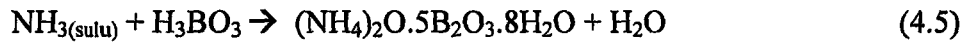
Şekil 4.6'da görüleceği gibi reaksiyon adımının difüzyon adımının hızına göre sıcaklığın artmasıyla daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.

2- Saf Ortamda Büyütülen Amonyum Pentaboratın Kristalizasyon Kinetiği

Amonyum pentaborat oktahidrat, amonyum klorür ve boraksın reaksiyonu ile aşağıdaki verilen denkleme göre üretilebilir.



Bu reaksiyona göre temel ürün olarak amonyum pentaborat ve sodyum klorür oluşmaktadır. Amonyum pentaboratın üretimi için diğer bir yöntem ise amonyak ve borik asitinin reaksiyonu ile gerçekleşmektedir.

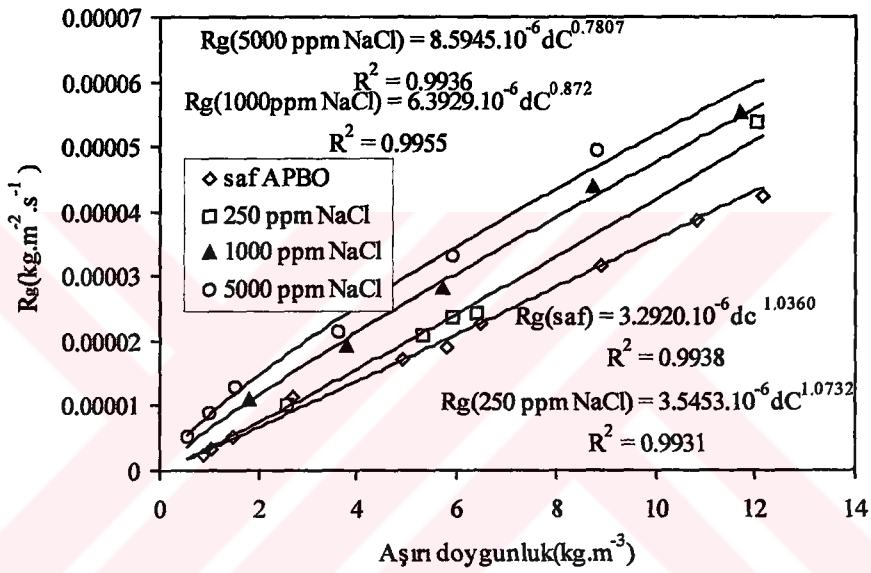


Bu reaksiyon denklemine göre oluşan katı ürün amonyum pentaborattır.

Amonyum pentaboratın endüstriyel olarak kristalizasyon ile üretildiğini düşünecek olursak oluşan ürünün kalitesi temel olarak 1. reaksiyon eşitliğine göre boraks dekahidrat ve sodyum klorür de 2. reaksiyon eşitliğine göre ise borik asit fazlalığında etkilenmesi beklenmelidir. Bundan dolayı amonyum pentaborat

kristallerinin büyüme hızları üzerine sodyum klorür, boraks ve borik asit safsızlıkların etkisi ayrı ayrı incelenmiştir.

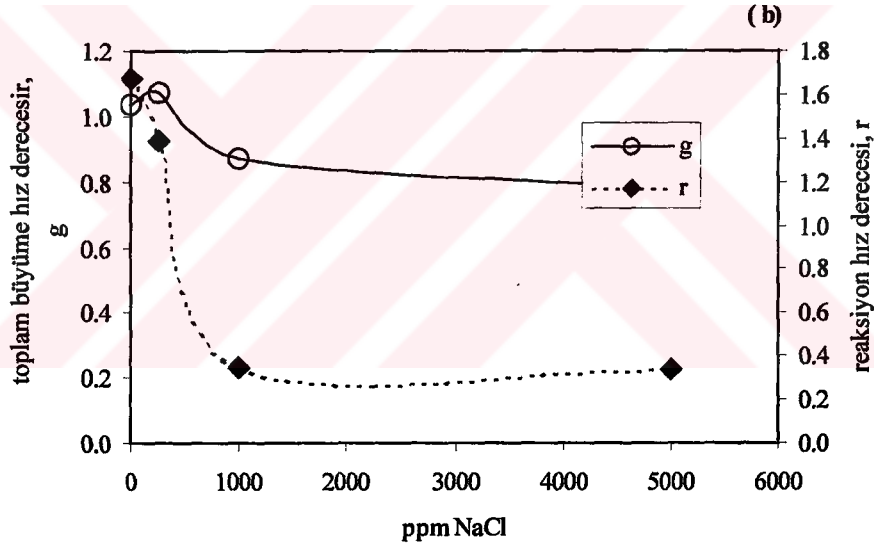
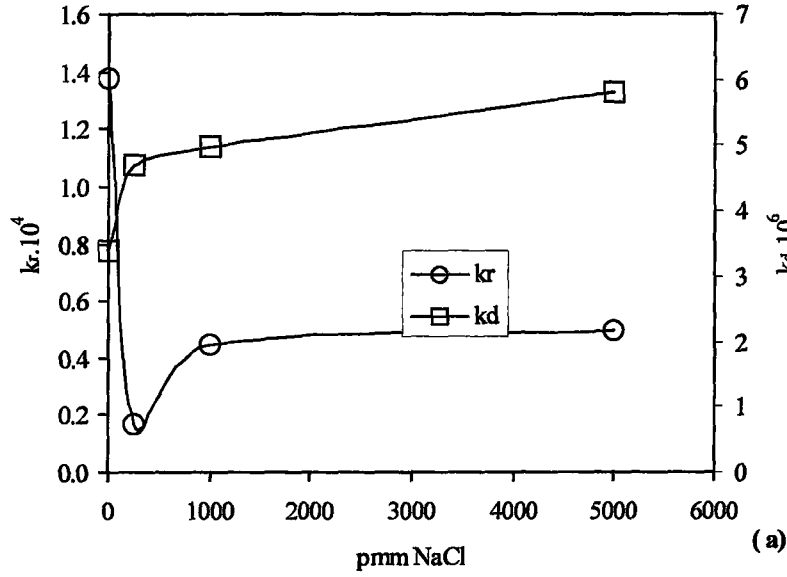
Amonyum pentaborat kristallerine 0, 250, 1000 ve 5000 ppm sodyum klorür safsızlığının büyüme hızlarının aşırı doymunluğa bağlı olarak değişimi şekil 4.1'de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde saf ve farklı sodyum klorür safsızlıklarındaki toplam büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimini ifade eden eşitlik 3.20 formatında verilmiştir.



Şekil 4.7. NaCl safsızlığını içeren doymun çözelti ile APBO kristallerinin büyüme hızlarına etkisi

Şekil 4.7'de görüleceği gibi toplam büyüme hız derecesi, g çözeltildeki sodyum klorür safsızlık konsantrasyonunun artması ile 1.036 değerinde 0.7807 değerine kadar düşmüştür. Aynı şekilde çözeltildeki sodyum klorür safsızlığı konsantrasyonu arttıkça kristallerin büyüme hızları da arttığı görülebilir. Şekil 4.7' de verilen aşırı doymunluk, toplam büyüme hız değerlerinde yararlanarak amonyum pentaborat kristallerine etki eden difüzyon ve reaksiyon adımlarına ait kinetik parametreler (k_r , K , r) şekil 3.7' de verilen bilgisayar programı ile bulunmuştur.

Şekil 4.8'de büyüyen amonyum pentaborat kristallerine ait kinetik parametrelerin farklı sodyum klorür safsızlık konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir.

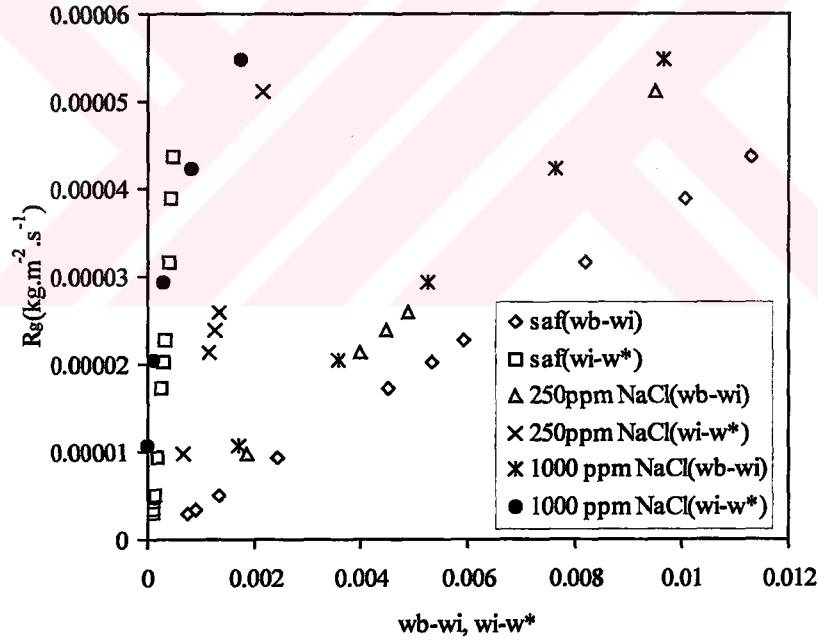


Şekil 4.8. Farklı konsantrasyondaki NaCl safsızlıklarının büyüme hız sabitlerine (k_r , k_d , g , r) etkisi

Şekil 4.8'a da görüleceği gibi kütle transfer katsayısı K , sodyum klorür konsantrasyonunun artması ile artarken reaksiyon hız sabiti, k_r ise önce hızlı bir şekilde düşmekte daha sonra ise sabit bir değere varmaktadır. Hem kütle transfer katsayısı K , hemde reaksiyon hız sabiti k_r için etkin sodyum klorür konsantrasyonu 1000 ppm'e kadardır. 1000 ppm'in üstündeki sodyum klorür konsantrasyonlarında, sodyum klorürü safsızlığın kinetik parametreler üzerinde fazla bir etkinliğinin olduğunu söylememiz güçtür. Şekil 4.8 b'de ise toplam büyüme hız derecesi, g ve reaksiyon hız derecesi, r 'nin farklı sodyum klorür konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir. Şekilde

görülebileceği gibi 1000 ppm'e sodyum klorür varlığına kadar her iki değer de düşmekte fakat reaksiyon hız derecesinin daha hızlı gerçekleşmektedir. Sonuç olarak bu kinetik parametreler (g, r) içinde etkin sodyum klorürü konsantrasyonu 1000 ppm'e kadar olduğunu söyleyebiliriz.

Daha öncede söz ettiğimiz gibi bir kristalin büyümesine etki eden iki seri direnç vardır. Bunlar difüzyon ve reaksiyon adımları tarafında kontrol edilirler. Buna karşın her iki direnç içinde iki ayrı itici güç vardır. Difüzyon adımı için itici güç, $w_b - w_i$ iken reaksiyon adımı için $w_i - w^*$ dir. Yukarıda bulunan kinetik parametreler kullanılarak toplam büyüme hızının, R_g reaksiyon ve difüzyon itici güçlerine bağlı olarak değişimi 0, 250, 1000 ve 2000 ppm NaCl varlığında Şekil 4.9' da verildiği gibi elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Difüzyon ve reaksiyon itici güçlerinin farklı NaCl konsantrasyonları ile değişimi

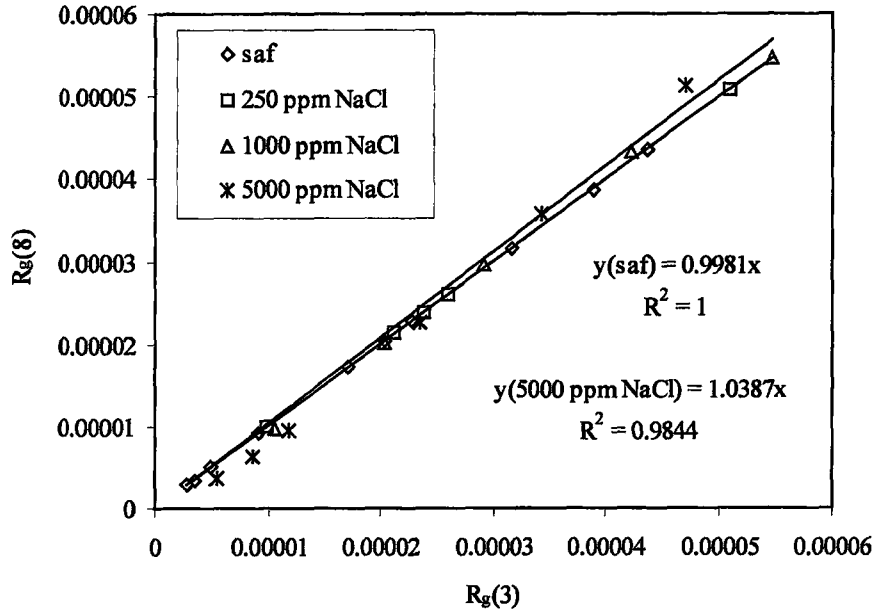
Aynı büyüme hız değerleri için difüzyon itici gücü, reaksiyon itici güçünden daha büyüktür. Fakat çözeltideki NaCl konsantrasyonu arttıkça difüzyon itici gücünün azaldığı görülebilir. Sonuç olarak doygun amonyum pentaborat çözeltisinde NaCl konsantrasyonu arttıkça kristal büyüme hızı üzerine difüzyon etkinliği azalmakta fakat bütün büyüme hızları için reaksiyon adımının etkinliği istisnasız difüzyon adımının

etkinliğinden daha azdır. Bütün bunlar sodyum klorürü varlığında amonyum pentaborat kristallerinin büyüme kinetiğinin temel olarak difüzyon adımı tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Kütle transfer katsayısı, K reaksiyon hız sabiti, k_r ve reaksiyon hız derecesi, r 'nin sayısal olarak 0, 250, 1000, 5000 ppm NaCl ile nasıl değiştiğinin sayısal değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Aynı çizelgede deney sonuçlarını ifade eden eşitlik 3.20 ile bulunan sonuçları ifade eden eşitlik 3.31 arasındaki standart sapmalarda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Amonyum pentaboratın kinetik parametrelerinin NaCl konsantrasyonu ile değişimi

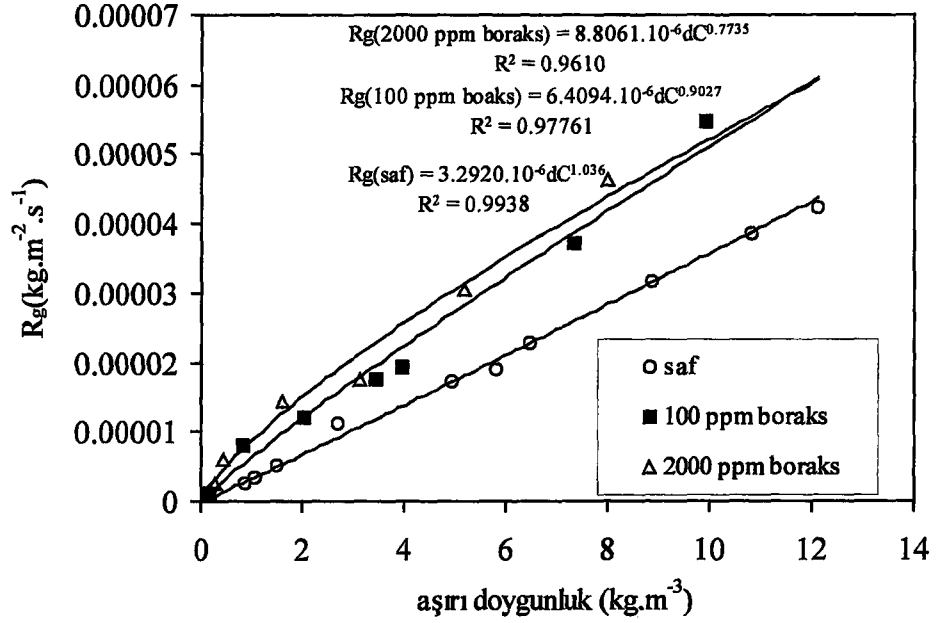
Ortam	$k_r \cdot 10^4$	$K \cdot 10^6$	r	Eşilik 3.20 ile 3.31 arasındaki standart sapma
0 ppm NaCl	1.3747	3.3789	1.67	0.0064
250 ppm NaCl	0.1663	4.7019	1.39	0.0033
1000 ppm NaCl	0.4454	4.9680	0.35	0.0458
5000 ppm NaCl	0.4961	5.8183	0.34	0.1694

Şekil 4.10'da ise deneysel ve elde edilen değerlerin birbirine karşı farklı hız konsantrasyonlarında nasıl değiştiğini göstermektedir. Eğer $R_g(3.20) = R_g(3.31)$ olsaydı elde edilen deneysel değerler ile bulunan kinetik parametrelerin tamamen uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 4.10'da görüleceği gibi elde edilen doğruların eğiminin bir civarında olması bulunan kinetik parametrelerin deneysel sonuçları iyi bir şekilde ifade ettiğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.10. Hesaplama ile bulunan büyüme hız değerleri gösteren eşitlik 3.20 ile deneysel değerleri gösteren eşitlik 3.31'in kıyaslanması

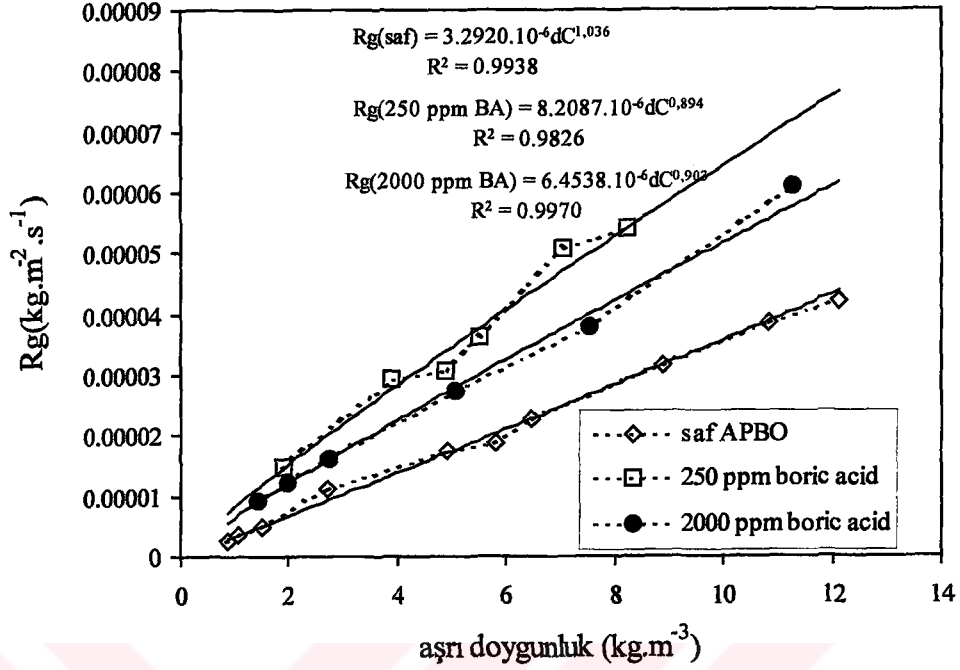
Amonyum pentaborat kristallerinin büyüme kinetiği üzerine ikinci safsızlık olarak 100 ve 2000 ppm boraks denenmiştir. Şekil 4.11' de amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızlarına boraks safsızlığı varlığında aşırı doyumluğa bağlı olarak değişimini göstermektedir. Şekil 4.11' de çözeltideki boraks konsantrasyonu artıkça aynı aşırı doyumluk için kristal büyüme hızı artmaktadır. Fakat bu artış oranı 0-1000 ppm arasında hızlı iken 100-2000 ppm arasında artış oranı nispeten azalmaktadır.



Şekil 4.11. Boraks safsızlığının 30 °C'de APBO kristallerinin büyüme hızları üzerine etkisi

Aynı şeki üzerinde toplam büyüme hızının aşırı doymuluğa bağlı olarak değişimi formülize edilmiş hali ile bu formüllere ait regresyon katsayıları, R² verilmiştir. Boraks konsantrasyonunun artması ile toplam büyüme hız sabiti artarken toplam büyüme hız derecesi ise azalmaktadır.

Başka bir seri deneyde ise borik asi safsızlığının amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızları üzerinde etkisi incelenmiştir. Bu amaçla amonyum pentaborat çözeltisine 250, 2000 ppm borik asit katılmıştır. Şekil 4.11 borik asit safsızlığının amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızlarına etkisini göstermektedir. Aynı şekilde görüleceği gibi 250 ppm borik asit konsantrasyonuna kadar amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızı saf ortama göre hızlı bir şekilde artarken 200 ppm borik asit varlığında ise amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızı düşmektedir. Aynı şekil üzerinde toplam büyüme hızının aşırı doymuluğa bağlı olarak formüle edilmiş hali ve bu formüllere ait regresyon katsayıları verilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı borik asit safsızlıklarının 30 °C'de APBO kristallerinin büyüme hızları üzerine etkisi

Hem boraks ve hemde borik asittin amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızlarına etkisini gösteren şekil 4.10 ile 4.11 deki değerlerden yararlanarak şekil 3.7' de verilen bilgisayar programının ile kinetik parametreler(k_r , K ve r) bulunmuştur. Her iki safsızlık içinde elde edilen değerle çizelge 4.2 de verilmiştir. çizelge 4.2 de görülceği gibi kütle transfer kasayısının değerleri reaksiyon hız sabitinin değerlerinde oldukça düşüktür. Buda bized şu sonucu çıkarabiliriz, hem saf ve hemde boraks ve borik asi safsızlığı varlığında kineik parametreler her ne kadar değişim gösterebilir amonyum penabora kristallerinin büyüme kinetiği temel olarak difüzyon kontrollüdür.

Çizelge 4.2. Boraks ve borik asit safsızlıklarının amonyum penaborat kinetik parametrelerine etkisi

Ortam	$k_r \cdot 10^4$	$K \cdot 10^6$	r	Eşilik 3.20 ile 3.31 arasındaki standart sapma
Saf	1.3039	3.3798	1.69	0.0062
100 ppm boraks	0.5432	5.2011	0.43	0.0685
2000 ppm boraks	0.4727	6.0143	0.38	0.1907
250 ppm borik asit	0.3851	7.5736	0.56	0.0079
2000 ppm borik asit	0.4386	5.48071	0.42	0.0234

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada amonyum pentaboratın büyüme hızları üzerine sodyum klorür, boraks ve borik asitin aşırı doygunluğa bağlı olarak etkileri akışkan yatak sistemi kullanılarak incelenmiştir. Akışkan yatak sistemi kullanılmasının nedenlerinin başında bu tip bir sistemde elde edilen kinetik parametrelerin endüstriyel uygulamada kullanılabilir olmasıdır. Bu çalışmada elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. Sodyum klörür varlığında sodyum klorür konsantrasyonunun artmasıyla amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızı artmaktadır. Çözeltideki sodyum klorür safsızlığın konsantrasyonu artıkça reaksiyon hız sabitinin değeri düşmekte, kütle transfer katsayısının değeri ise artmaktadır. Amonyum pentaborat kristallerinin büyüme olayı sodyum klorür konsantrasyonu artıkça kinetik kontrolünün etkinliğinin arttığını göstermektedir.
2. Amonyum pentaborat çözeltisinde boraks safsızlığı olması durumunda amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızı safsızlık miktarının artması ile artmaktadır. Fakat bu artış ilk 100 ppm'de oldukça hızlı iken 2000 ppm'de giderek azalmaktadır. Tıpkı sodyum klörürde olduğu gibi boraks safsızlığın etkisi ile kütle transfer katsayısı artarken reaksiyon hız sabiti ve reaksiyon hız derecesi düşmektedir.
3. Borik asit varlığında ise 250 ppm borik asit kadar toplam kristal büyüme hızı hızlı bir şekilde artarken 2000 ppm'de ise reaksiyon hızının düştüğü görülmüştür. Borik asitin kinetik parametreler üzerindeki davranışı ise sodyum klorür ve boraksta olduğu gibi toplam büyüme hızına bağlı olarak değişim göstermektedir.
4. Amonyum pentaborat kristallerinin büyüme hızına her ne kadar sodyum klorür, boraks ve borik asitin etkinliği var ise de kristal büyüme hızı temel olarak difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur.
5. Reaksiyon sonucu kristalizasyon ile üretilen amonyum pentaborata sözü edilen safsızlıkların etkisi ayrı ayrı bu çalışmada incelenmiştir. Fakat birden fazla safsızlık durumunda kristal büyüme hızını nasıl olacağı ayrıca incelenebilir.

KAYNAKLAR

- BEKER, Ü.G., 1992. Amonyum Pentaborat ve Borik Asitten Bor Oksit Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 98 s., İstanbul Türkiye.
- BOURNE, J.R., DAVEY, H., GROS, K., and HUNGERBUHLER, J., 1976. The rotating disc configuration in the measurement of crystal growth kinetics from solution. *Journal of Crystal Growth*, 34: 221-219.
- BOTSARIS, G.D., and REID, R.C., 1967. Incorporation of ionic impurities in crystals growing from solution. *A.I.Ch.E.JI*, 13 p.
- CHIANESE, A., 1988. Growth and dissolution of sodium perborate in aqueous solutions by using the rdc technique. *Journal of Crystal Growth*, 91: 39-49.
- CHRISTOFFERSEN, J., and CHRISTOFFERSEN, M. R., 1979. Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite. *Journal of Crystal Growth*, 47: 671-679.
- COCHRAN, W.G., 1934. *Proc. Camb. Philosophical Magazine*, 50:365-375.
- GARSIDE, J., 1971. The concept of effectiveness factors in crystal growth. *Chemical Engineering Science*, 26: 1425-1431.
- GASCA, C., MULLIN, J.W., and GARSIDE, J., 1967. Crystallisation of aluminium potassium sulfate a single crystals. *Transactions of institution of chemical engineers*, 46: 11-18.
- GIBBS, J.W., 1948. *Collected works, thermodynamics*, Yale Univ. Press, 951 s, New Haven.
- GÜRBÜZ, H., and ÖZDEMİR, B., 2003. Experimental determination of the metastable zone width of borax decahydrate by ultrasonic velocity measurement. *Journal of Crystal Growth*, 252:343-349.
- JANCIC, S.J., and GROOTSCHOLTEN P.A.M., 1984. *Industrial crystallization*. Yale Univ. Press, Delf Univ. Press, 45 p, Fledelfia.
- KARAKAYA, C., BULUTCU, N., and ULRICH, J., 1992. Growth rates of boric acid Crystal in a laboratory scale fluidized bed. *Journal of Chemistry*, 16:144- 150.
- MYERSON, A.S., 1993. *Handbook Industrial Crystallization*. Butterworth-Hein. Ltd., 17 p, New York.
- MULLIN, J.W., 1993. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann Ltd., p.p. 211, London
- NOYES, A.A., and WHITNEY, W.R., 1897. Rate of solid substances in their own solution. *Journal of the American Chemical Society*, 19: 930-934.
- NYVLT, J., SOHNEL, O., MATUCHOVA, M., and BROUL, M.; 1985. The kinetic of industrial crystallization. *Journal of Elsevier*, 12:1243-1249.
- OSTWALD, W., 1900. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben und die Quecksilberoxyds oberflächen spannung fester körper *Zeitschrift die für physikalische chemie*. *Zeitschrift für physikalische chemie*, 34:495- 503,
- PETER, H. K., 1956. *The Chemistry of Borates*. Borax Co. Solidated. 756 p, LONDON. S.W.I.
- SEARS, G.W., 1958. The effect of poisons on crystal growth. *Journal of Crystal*

- Growth, 22: 441-445.
- SBORGİ, U., 1912. *Ati Accad.* 853 s, Lincei.
- ŞAHİN, Ö., 1999. *Yüzey yükünün kristalizasyon kinetiğine etkisi. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, 127 s., İstanbul.
- ŞAHİN, Ö., SAYAN, P., and BULUTCU, A., N., 2000. Application of genetic algorithm for determination of mass transfer coefficients, *Journal of Crystal Growth*, 216: 475-482.
- ŞAHİN, Ö., ÖZDEMİR, M., KENDİRCİ, H., and BULUTCU, N., 2000. Determination of growth and dissolution mass rate of boric acid crystals by a simple computer program. *Journal of Crystal Growth*, 219: 75-85.
- ŞAHİN, Ö., 2002. Effect of borax on the crystallization kinetics of boric acid. *Journal of Crystal Growth* 236: 393-399.
- ŞAHİN, Ö., 2002. Effect of electrical field and temperature on crystal growth rates of boric acid. *Crystal Res. Technol.* 37: 183-192.
- ŞAHİN, Ö., ÖZDEMİR, M., ASLANOĞLU, M., and GÜRBÜZ, U., 2001. Calcination kinetics of ammonium pentaborate using the coats-redfern and genetic algorithm method by thermal analysis. *Ind. Eng. Chem.* 40. 1465-1470
- THOMSON, 1881 W., On the equilibrium of a vapour at a curved surface of a liquid. *Philosophical magazine*, 4: 448- 452.
- WILCOX, W.R., 1971. Preparation and properties of solid state materials. *Lefever*, 60:12-23.

ÖZGEÇMİŞ

1979 Yılında Batmanda doğdu. İlkokul öğrenimimi Batmanda Hürriyet ve Sakarya İlkokulunda Ortaokul Öğrenimimi Yüzüncü Yıl İlk Öğretim Okulunda, Liseyi' de Batman Fatih Lisesinde tamamladı.

1997 yılında ÖSS ve ÖYS sınavına girerek, Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Ve 1997 – 1998 öğretim yılında Kimya Bölümüne kaydımı yaptırarak 2000 – 2001 öğretim yılında Üniversite Lisans Eğitimimi başarıyla bitirdi.

2001 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve halen göreve devam etmektedir.

ÖZET

Bu çalışmada amonyum pentaboratın kütle transfer katsayısını, reaksiyon sabitini ve reaksiyon hız derecesini ifade eden kinetik parametrelerine sodyum klorür, boraks ve borik asit'in etkisi hiçbir kabul yapılmadan bir bilgisayar programıyla hesaplanmıştır. Hemde Amonyum pentaborat oktahidratın büyüme hızı değişik partikül boyuları için aşım doygunluğunun bir işlevi olarak hesaplandı. Bu işlemler laboratuvarında akışkan yatak kristalizör siseminde 20-50 °C farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi.

Deneyle, bir akışkan yatak kristalizöründe yürütülmüştür. Stok çözelti kabının kapasitesi 5 litredir. Stok çözeltisinin doygunluk sıcaklığı 30 °C civarında 12 dakika boyunca herhangi bir büyümenin olmadığı sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sıcaklık itici güç doygunluk sıcaklığı ile deney sıcaklığı arasındaki fark ile belirlendi. Sıcaklık itici gücü çözünürlük değerleri kullanılarak konsantrasyon itici gücüne dönüştürüldü. -560+425 µm boyutuna sahip 2.5 ± 0.001 gram aşı kristalli amonyum pentaboratın kristal büyümesi deneylerinde kullanıldı. Çözeli hızı, kristallerin kristal büyüme hücresinde üniform dağılım olacak şekilde ayarlandı ve kristallerin 12 dakika boyunca büyümesine izin verildi. Çözeltinin sıcaklığı akışkan yatak içine yerleştirilen 0.1 °C hassasiyetindeki bir termometre ile dakikada bir kaydedildi. Deney sonunda kristaller uzaklaştırıldı ve sonra 24 saat boyunca havada kurutuldu. Kurutmadan sonra kristaller, amonyum pentaboratın kütle büyüme hızını belirlemek için tartıldı.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir. Saf ortamda amonyum pentaborat oktahidratın büyüme hızları temel olarak difüzyon tarafından kontrol edilirken sodyum klorür, borik asit ve boraks safsızlığı varlığında ise hem difüzyon hemde reaksiyon adımı tarafından kontrol edilmektedir. Amonyum pentaborat çözeltisindeki bu safsızlıkların varlığı kütle transfer katsayısını artırırken reaksiyon hız sabitini düşürmektedir. Amonyum pentaborat kristalleri için kütle transfer sabiti K , yüzey reaksiyon sabiti k_r ve reaksiyon hız derecesi r saf ortam ,

sodyum klorür, borik asit ve boraks varlığında basic dili ile yazılan bir bilgisayar programı ile hesaplandı. Partikül boyutu ve sıcaklığın artması (K_g, k_r, K) kinetik parametrelerin değerlerin artmasına neden olduğu bulundu. Amonyum pentaborat oktahidratın büyüme hızı baştan sona 40 °C' den daha düşük sıcaklıklarda hem difüzyon hemde reaksiyon adımları tarafından kontrol edildi. Buna karşılık 40 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda ise difüzyon tarafından tamamıyla kontrol edildi.



SUMMARY

In this study the effect of sodium chloride, borax and boric acid on the kinetic parameters of mass transfer coefficient, K , surface reaction constant, k_r and reaction rate order, r of ammonium pentaborate have been calculated by a computer program under no assumptions. Also growth rate of ammonium pentaborate octahydrate have been measured as a function of supersaturation for various particle size and different temperature range of 20 °C to 50 °C in a laboratory-scale fluidized bed crystallizer.

The experiments were carried out in a fluidized bed crystallizer. The capacity of the stock solution vessel is 5 l. Saturation temperature of stock solution is measured during the experiment at a point where there is no growth in 12 min. around 30 °C. The temperature driving force is determined the difference between experimental temperature and saturation temperature. The temperature driving force was converted the concentration driving force by using the solubility data. An amount of 2.5 ± 0.0001 g seed crystals having sieve fraction of $-560+425 \mu\text{m}$ was used in experiments of crystal growth of APBO crystals. When the system reached the desired operation temperature, seed crystals (2.5 ± 0.0001 g) were placed into the cell of crystallizer. The solution velocity was adjusted so that the crystals were uniformly suspended in crystal growth cell and they were allowed to grow for 12 min. The temperature of solution was recorded in 1 min interval, within 0.1 °C sensitivity, by a thermometer placed at the inlet of the fluidized bed cell. At the end of the run, the crystal were removed and then dried in air for 24 h. After drying, the crystals were weighed to determine the mass growth rate of Ammonium pentaborate.

The results obtained in this study can be summarized as follow the growth rates of ammonium pentaborate octahydrate (APBO) in pure were found to be mainly controlled by diffusion whereas it is controlled by both diffusion and reaction steps in the presence of sodium chloride, boric acid and borax. The presence of these

impurities in the APBO solution decreases the reaction rate constant while increasing the mass transfer coefficient. The mass-transfer coefficient, K , the surface reaction constant, k_r and reaction order, r for the growth of ammonium pentaborate crystals were calculated in pure state and presence of sodium chloride, borax and boric acid by a computer programme written in basic language. It was found that increasing the temperature and particle size cause increase the values of the kinetic parameters (K_g , k_r , K). Overall growth rate of ammonium pentaborate octahydrate is controlled by both diffusion and reaction steps at the temperature lower than 40 °C, whereas it is completely controlled by diffusion at the temperature higher than 40 °C.

