

**T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**POTASYUM PENTABORAT TETRAHİDRAT ve  
LİTYUM TETRABORAT TRİHİDRATIN ÜRETİMİ  
ve ÜRETİM ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

**MEHMET SAİT İZGİ**

**DOKTORA TEZİ**

**I. DANIŞMAN: Prof. Dr. HACALİ NECEFOĞLU**

**II. DANIŞMAN: Prof. Dr. ÖMER ŞAHİN**

**HAZİRAN-2010**

**KARS**

Bu tez çalışması 108M043 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

**T.C.**  
**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**POTASYUM PENTABORAT TETRAHİDRAT ve**  
**LİTYUM TETRABORAT TRİHİDRATIN ÜRETİMİ**  
**ve ÜRETİM ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

**HAZIRLAYAN**  
**MEHMET SAİT İZGİ**

**DOKTORA TEZİ**

**I. DANIŞMAN: Prof. Dr. HACALİ NECEFOĞLU**  
**II. DANIŞMAN: Prof. Dr. ÖMER ŞAHİN**

**HAZİRAN-2010**  
**KARS**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı doktora öğrencisi Mehmet Sait İZGİ'nin Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU ve Prof. Dr. ÖMER ŞAHİN danışmanlığında, doktora tezi olarak hazırladığı “**Potasyum Pentaborat Tetrahidrat ve Lityum Tetraborat Trihidratın Üretimi ve Üretim Şartlarının Belirlenmesi**” adlı çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda, jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy **BİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

22 / 06 /2010

Adı ve Soyadı	İmza
<b>Başkan :</b> Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU	.....
<b>Üye :</b> Prof. Dr. Ömer ŞAHİN	.....
<b>Üye :</b> Doç. Dr. Fikret AKDENİZ	.....
<b>Üye :</b> Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ	.....
<b>Üye:</b> Yrd. Doç. Dr. Yusuf ERSAN	.....

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

Prof. Dr. Abdullah DOĞAN  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bir yüzey prosesi olan kristalizasyon işlemi, aşırı doymun bir çözeltide kristal yüzeyine maddenin difüzyonu ve yüzeye gelen maddenin kristal şebekesine yerleşmesi kademelerinden oluşur. Bu kademelerin her biri farklı kuvvetlerin ve faktörlerin etkisi altındadır. Çözelti ortamında bulunan çeşitli safsızlıklar ortamın pH'ı ve kristalizasyon işleminin gerçekleştirildiği ortamın hidrodinamik şartlarında bu adımların etkilenmiş olması kristal dış görünüşü ve partikül boyut dağılımını etkilemektedir.

Bu çalışmada ortaya konan temel kavram doğal olarak bulunmayan fakat borik asit ve KOH'ın reaksiyonu ile elde edilen Potasyum Pentaborat Tetrahidrat ve Borik Asit ve LiOH reaksiyonu sonucu elde edilen Lityum Tetraborat Tetrahidratın endüstriyel üretim şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Lityum Tetraborat Tetrahidratın aşırı doymunluğa yatkın olduğundan üretimi Püskürtmeli Kurutucu sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Potasyum Pentaborat Tetrahidratın kristalizasyonla üretiminde ise nükleasyon sisteminde saf ve çeşitli safsızlıklar varlığında metastabil bölgesinin genişliğine etkisi incelendi. Ayrıca kritik nüklei çapı, kritik nüklei sayısı, yüzey gerilimi gibi parametreler belirlendi.

Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın tek bir kristalin saf ortam ve safsızlıklar varlığında habit değişimi belirlendi. Aynı partikül boyutu, aynı aşırı doymunlukla ve aynı hidrodinamik koşullarda farklı büyüme hızlarında büyüdüğü yani kristal büyüme hızlarında saçılım gösterdiği belirlendi.

Potasyum Pentaborat tetrahidrat'ın endüstriyel üretim şartların ve parametrelerin belirlenmesi için MSMPR sistemi kullanıldı. Bu sistemde hem saf ve hem de Ca, Mg, Pb, Fe ve alkol gibi safsızlıklar varlığında partikül sayı yoğunluğunun ortalama partikül boyutuna bağlı olarak her bir durum için incelenerek en uygun üretim şartları belirlendi.

Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen sonuçlar kullanılarak ülkemiz için önem arz eden Potasyum PentaboratTetrahidratın endüstriyel üretim şartları ve parametreleri kristalizasyon prosesi için belirlendi. Diğer önemli bir bor bileşiği olan Lityum Tetraborat Tetrahidratın üretimi ise en uygun çözelti debisi, giriş ve çıkış gaz sıcaklıkları kullanılarak Püskürtmeli Kurutucuda gerçekleştirildi.

**2010, 179 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Potasyum Pentaborat Tetrahidrat, Lityum Tetraborat Trihidrat, Akışkan Yatak, MSMPR, Metastabil Bölge ve Püskürtmeli Kurutucu

## **ABSTRACT**

Crystallization operation, which is a surface process, occurs at the stages when substance is diffused to the surface of crystal of an excessively saturated solution and settling down of the substance on the crystal lattice. Each of these two stages is affected by different foresee and factors. Various impurities found in the solution environment, pH of environment and activation of these steps in the hydrodynamic conditions of the environment where crystallization operation realized affects habit and distribution of particular. The fundamental idea in this dissertation aims to determine industrial production condition for potassium pentaborate tetrahydrate (which is produced by reaction of Boric acid and KOH) and for Lithium tetraborate tetrahydrate (produced by reaction of Boric acid and LiOH). Since these both compounds are not found naturally. As lithium tetraborate tetrahydrate tends to excessive saturation and its production is realized by spray drying technique.

Furthermore, parameters such as critical nuklei diameter, critical nuklei numbers, and surface tension were determined. It was shown that the sole crystal of Potassium Pentaborate Tetrahydrate's habitual change in the presence of pure and impure environment with the same excessive saturation and the same hydrodynamic conditions presents different growing rates different from each other. In order to find out industrial production conditions and parameters of potassium pentaborate tetrahydrate MSMPR technique was utilized. In this technique, particle number intensity, depending on particle dimensions, is investigated for every situation to find out the most proper production conditions for both pure and in the presence of Ca, Mg, Pb, Fe and alcohol impurities.

Finally, by using the results obtained from this study, potassium pentaborate tetrahydrate's industrial production conditions and parameters were determined for crystallization process, which is vital for our country. On the other hand, the generation of important boron compound lithium tetraborate tetrahydrate realized by using the most suitable solution flowrate, gas entrance and exit heat in spray drier.

**2010, 179 Page**

**Key words:** Potassium Pentaborate Tetrahydrate, Lithium Tetraborate Trihydrate, Fluidized bed, MSMPR, metastable zone and Spray drier.

## ÖNSÖZ

Bu doktora tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı doktora programında, deneysel çalışmalar ise Siirt Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi bünyesi altındaki Bor ve Enerji Laboratuvarında yapılmıştır. Bu tezde Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın metastabil bölge aralığı, Durgun ortan tek kristal sistemi ile kristallerin hem saf ve hem de çeşitli safsızlıklar varlığında büyümeleri gözlemlendi. Ayrıca kristallerin üretiminde kullanılan diğer ve en önemli sistem olan MSMPR sisteminde çözelti besleme hızının, aşırı doygunluğunun, karıştırma hızının, elde edilecek olan endüstriyel ürünün partikül boyut dağılımına ve üretim sırasındaki üründen kaynaklanılabilecek kırılma, aglomerasyon, ikincil nükleasyon, ve boyuta bağlı büyüme gibi olaylara etkileri ayrı ayrı parametreler incelendi. Lityum Tetraborat Trihidrat çok kararlı olduğundan kristalizasyonla üretmek yerine stokiometrik oranlarda borik asit ve lityum hidroksit'in çözelti ortamında reaksiyona sokulmasıyla elde edilen Lityum Tetraborat Trihidrat'ın üretimi püskürtmeli kurutucu sisteminde üretimi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarında bana desteklerini esirgemeyen Siirt Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dekanı olan değerli hocam Prof. Dr. Ömer ŞAHİN, Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU'na, ayrıca, Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ hocama, Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR hocama ve çalışmalarında bana yardımcı olan mesai arkadaşlarım, Arş. Gör. Orhan BAYTAR, Arş. Gör. Mustafa KAYA ve Arş. Gör. Fevzi HANSU' ya ve ayrıca yaşamımın her aşamasında bana her türlü desteği sağlayan kıymetli Annem ve Babama teşekkür ederim.

Kars-2010

Mehmet Sait İZGİ

## İÇİNDEKİLER :

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER.....	ix
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
TABLolar DİZİNİ.....	xxi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxii
1. GİRİŞ .....	1
2.GENEL BİLGİLER .....	4
2.1. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler .....	4
2.2.1 Birincil Nükleasyon .....	9
2.3. Kristal büyümesi .....	14
2.3.1. Kristal büyüme hızının ölçüm yöntemleri .....	14
2.3.2. Kristalizasyon kinetiği üzerine etki eden faktörler .....	14
2.4. Kristal Büyümesinde Saçılma.....	23
2.5. Kristal Büyüme Teorileri .....	26
2.5.1. Yüzey Enerji teorisi .....	27
2.5.2. Adsorbsiyon Tabaka Teorileri.....	29
2.5.3. Difüzyon–Reaksiyon teorileri .....	31
2.5.3. Elektriksel Yüklerin Kristal büyüme Hızı Üzerine Etkisi .....	33
2.6. Bor Hakkında Genel Bilgiler .....	35
2.6.1. Bor Elementi .....	35
2.6.2 Bor Oksit .....	40
2.6.3. Borat Mineralleri.....	41
2.6.4 Borik Asit.....	44
2.6.5. Sodyum boratlar .....	44
2.6.6. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar .....	46
2.6.7. Lityum Boratlar .....	49
2.6.8. Kalsiyum İçeren Boratlar .....	50
2.6.9. Baryum Boratlar.....	51
2.6.10. Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar .....	51
2.6.11. Çinko Boratlar .....	51
2.6.12. Boron Fosfat.....	52
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	53
3.1. Metastabil bölge çalışmaları ve Nükleasyon Kinetiği .....	53
3.1.1. Nükleasyon kinetiğinin belirlenmesi.....	53
3.1.2. İndüksiyon Periyodu .....	57
3.2. Durgun Ortam Tek Kristal Çalışmaları.....	58
3.3. Difüzyon Çalışmaları .....	60
3.4. MSMPR ÇALIŞMALARI .....	62
3.4.1. Sürekli Kristalizasyon DeneYleri .....	62



3.4.2. Sayı yoğunluğu teorisi .....	63
3.4.3. Kristal sayı dengesi .....	64
3.4.4. Sayı Yoğunluğunun Deneysel Olarak belirlenmesi .....	73
3.5. PÜSKÜRTMELİ KURUTUCU (Spray Dryer) .....	75
3.5.1. PÜSKÜRTME .....	78
3.5.2. Püskürtücülerin Seçimi .....	84
4. BULGULAR.....	86
4.1. Metastabil Bölge çalışmaları.....	86
4.1.1. Saf Ortam Deneyleri .....	86
4.1.2. Safsızlıklar varlığında yapılan deneyler.....	95
4.2. DURGUN ORTAM TEK KRİSTAL ÇALIŞMALARI .....	99
4.2.1. Saf Ortamda Yapılan çalışmalar .....	99
4.2.2. Safsızlık Ortamda Yapılan çalışmalar.....	102
4.3. DİFÜZYON ÇALIŞMALARI .....	121
4.3.1. Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	121
4.4. MSMPR ÇALIŞMALARI .....	126
4.5. LİTYUM TETRABORAT TRİHİDRAT ÜRETİMİ .....	154
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	159
6. KAYNAKLAR .....	164
7. ÖZGEÇMİŞ .....	177

## SİMGELER DİZİNİ

<b>A</b>	: Tek kristalin yüzey alanı
<b>C</b>	: Aşırı doymuş veya doymamış çözelti konsantrasyonu
<b>C<sub>i</sub></b>	: Kristal – çözelti ara yüzey konsantrasyonu
<b>C<sub>katkı</sub></b>	: Katkı maddesinin basamak boyunca konsantrasyonu (adet/alan)
<b>C*</b>	: Doygun çözelti konsantrasyonu
<b>d.ç</b>	:Doygun Çözelti
<b>dC*/dT</b>	: Çözünürlük eğrisininin bölgesel eğimi
<b>G</b>	: Kristalin lineer büyüme hızı
<b>g</b>	: Toplam kristal büyüme hız mertebesi
<b>J</b>	: Nükleasyon hızı
<b>k</b>	: Boltzmann sabiti
<b>kd</b>	: Difüzyon için kütle transfer sabiti
<b>kn</b>	: Nükleasyon hız sabiti
<b>kr</b>	: Reaksiyon (entegrasyon) hız sabiti
<b>Li</b>	: Partikülün herhangi bir zamandaki eşdeğer çapı
<b>Lo</b>	: Partikülün başlangıçtaki eşdeğer çapı
<b>T</b>	: Sıcaklık
<b>t</b>	: Zaman
<b>n</b>	: Nükleasyon hız mertebesi
<b>R<sup>2</sup></b>	: Korelasyon katsayısı
<b>r</b>	: Reaksiyon (entegrasyon) hız mertebesi
<b>S</b>	: Aşırı doymunluk oranı
<b>α</b>	: Etkinlik faktörü
<b>γ<sub>yüzey</sub></b>	: Ara yüzey gerilimi
<b>σ</b>	: Bağlı aşırı doymunluk
<b>σ<sub>c</sub></b>	: Kritik bağlı aşırı doymunluk
<b>σ<sub>s</sub></b>	: Katı – sıvı ara yüzey gerilimi
<b>Φ</b>	: Elektriksel yüzey potansiyeli

<b><math>\Phi_0</math></b>	: Yüzey üzerindeki elektriksel yüzey potansiyeli
<b><math>\Delta C</math></b>	: Aşırı doygunluk veya doymamışlık
<b><math>\Delta L</math></b>	: Kristal yüzeyinin değişimi
<b><math>\Delta T</math></b>	: Aşırı soğuma veya ısınma
<b><math>\Delta t</math></b>	: Birim zaman
<b><math>2r_{\text{kritik}}</math></b>	: İki boyutlu kritik nükle çapı

## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>BCF</b>	: Burton – Cabrera – Frank
<b>CCG</b>	: Constant Crystal Growth
<b>MSMPR</b>	: Mixed Suspension Mixed Product Removal
<b>RF</b>	: Randolph Fluctuation
<b>PPT</b>	: Potasyum Pentaborat Tetrahidrat

## ŞEKİLLER DİZİNİ:

<b>Şekil 2.1.</b> Katı/Çözücü sistemi için Ostwald-Miers Diyagramı.....	6
<b>Şekil 2.2.</b> Üç faz arasındaki sınırdaki yüzey gerilimi. ( iki Katı, bir sıvı).....	11
<b>Şekil 2.3.</b> Hareketsiz Katkı Maddelerinin Basamağın Hareketi Üzerine Durdurma/Yavaşlatma Etkisi.....	20
<b>Şekil 2.4.</b> Kristal yüzey Büyüme Hızları: (a) Değişmeyen kristal ; (b) Örtüşen Kristal.....	28
<b>Şekil 2.5.</b> Çıkıntısız kristal büyütme yöntemi a) İstenilen pozisyona hareket, b) Tamamlanmış tabaka, c) Yüzey Nükleasyonu.....	29
<b>Şekil 2.6.</b> Kosel modelinin bir kristal yüzeyinde büyümeyi gösteren düz yüzey (A) basamaklar (B), kırıklar (C), yüzeyde adsorpsiyonla büyüyen üniteler (D), kenar boşlukları (E), yüzey boşlukları (F).....	30
<b>Şekil 2.7.</b> Burgu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi.....	31
<b>Şekil 2.8.</b> Kristal yüzeyindeki konsantrasyon değişimleri.....	33
<b>Şekil 2.9.</b> Elektriksel çift tabakanın gösterimi.....	34
<b>Şekil 3.1.</b> Metastabil bölge çalışmalarında kullanılan sistem.....	53
<b>Şekil 3.2.</b> Deneysel çalışmada kullanılan Durgun Ortam Tek Kristal Ölçüm Sistemi.....	58
<b>Şekil 3.3.</b> Difüzyon çalışmalarında kullanılan sistem.....	61
<b>Şekil 3.4.</b> Deneysel çalışmada kullanılan MSMPR sistemi.....	62
<b>Şekil 3.5</b> Sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı.....	64
<b>Şekil 3.6.</b> İdeal sayı yoğunluğu teorisinden sapmalar.....	74
<b>Şekil 3.7 (a).</b> Püskürtmeli kurutucunun Akış Şeması.....	75
<b>Şekil 3.7 (b).</b> Püskürtmeli Kurutucu.....	76
<b>Şekil 3.8.</b> Kurutma odasındaki Multinozzle sistemi .....	82

<b>Şekil 3.9.</b> Hava Basınçlı enjektör memesi ile Harici Karışım.....	83
<b>Şekil 4.2.</b> Metastabil bölge genişliğinin soğutma hızı ile değişimi.....	88
<b>Şekil 4.3.</b> $\ln(\beta)$ ile maksimum aşırı doymunluğun değişimi ( $\ln(\Delta T_{max})$ ).....	89
<b>Şekil 4.4.</b> $\ln(Kn)$ 'nın Sıcaklıkla değişimi.....	90
<b>Şekil 4.5.</b> Saf ortamda farklı sabit sıcaklıklarda çözeltiliye verilen aşırı doymunluğa bağlı olarak indüksiyon periyodunun ve $\Delta T_{max}$ 'ın değişimi.....	91
<b>Şekil 4.6.</b> $\ln(S)^{-2}$ 'ye karşın $\ln(\tau_{ind})$ değişimi.....	92
<b>Şekil 4.7.</b> Potasyum pentaborat tetrahidrat nükleilerin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doymunluk oranı bağıllığı.....	93
<b>Şekil 4.8.</b> Farklı pH değerlerinde soğutma hızına bağlı olarak potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltilisinin maksimum aşırı doymunluk miktarları ile değişimi.....	94
<b>Şekil 4.9.</b> Potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltilisinin pH'ının doymunluk sıcaklığına etkisi.....	95
<b>Şekil 4.10.</b> Potasyum pentaborat tetrahidratın maksimum aşırı doymunluk ve doymunluk sıcaklığına Ca(II) iyonlarının etkisi.....	96
<b>Şekil 4.11.</b> Potasyum pentaborat tetrahidratın maksimum aşırı doymunluk ve doymunluk sıcaklığına Mg (II) iyonlarının etkisi.....	97
<b>Şekil 4.12.</b> Potasyum pentaborat tetrahidratın maksimum aşırı doymunluk ve doymunluk sıcaklığına etil alkolün etkisi.....	98
<b>Şekil 4.13.</b> Potasyum pentaborat tetrahidratın partiküllerinin durgun ortam tek kristal sisteminde 0.524 g/tuz/100g dç. aşırı doymunluk ortamında eşdeğer partikül boyutunun zamanla değişimi.....	99
<b>Şekil 4.14.</b> Potasyum pentaborat tetrahidratın partiküllerinin durgun ortam tek	

kristal sisteminde, 0.500 g tuz /100 g dç. aşırı doymamışlık ortamında eşdeğer partikül boyutunun zamanla değişimi.....	100
<b>Şekil 4.15.</b> Potasyum pentaborat tetrahidratın lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	101
<b>Şekil 4.16</b> Aşırı doymuluk miktarına bağlı olarak potasyum pentaborat tetrahidratın lineer büyüme hızlarının değişimi.....	102
<b>Şekil 4.17.</b> 10 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	103
<b>Şekil 4.18.</b> 50 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	104
<b>Şekil 4.19.</b> 75 ppm kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	104
<b>Şekil 4.20.</b> 10 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi	105
<b>Şekil 4.21.</b> 50 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.....	106
<b>Şekil 4.22.</b> 75 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.....	106
<b>Şekil 4.23.</b> 50 ppm Ca(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	107
<b>Şekil 4.24.</b> 100 ppm Ca(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	108
<b>Şekil 4.25.</b> 250 ppm Ca(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	109
<b>Şekil 4.26.</b> 50 ppm Kalsiyum varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.....	110

<b>Şekil 4.27.</b> 100 ppm Kalsiyum varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	110
<b>Şekil 4.28.</b> 250 ppm Kalsiyum varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	111
<b>Şekil 4.29.</b> %1 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	112
<b>Şekil 4.30.</b> %5 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	112
<b>Şekil 4.31.</b> %7 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	113
<b>Şekil 4.32.</b> %10 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	113
<b>Şekil 4.33.</b> %1 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	114
<b>Şekil 4.34.</b> %5 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	115
<b>Şekil 4.35.</b> %7 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	116
<b>Şekil 4.36.</b> %10 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi....	116
<b>Şekil 4.37.</b> 100 ppm Mg(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	117
<b>Şekil 4.38.</b> 200 ppm Mg(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	118
<b>Şekil 4.39.</b> 300 ppm Mg(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	118



<b>Şekil 4.40.</b> 100 ppm Mg(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	119
<b>Şekil 4.41</b> 200 ppm Mg (II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	120
<b>Şekil 4.42</b> 300 ppm Mg (II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	120
<b>Şekil 4.43.</b> Diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.....	121
<b>Şekil 4.44.</b> $\bar{D}$ ve $\bar{D}^o (c_1^m)$ 'nin konsantrasyonu ile değişimi.....	123
<b>Şekil 4.45.</b> İntegral difüzyon katsayısının konsantrasyona bağlı değişimi.....	124
<b>Şekil 4.46.</b> Diferansiyel difüzyon katsayısının konsantrasyona bağlı değişimi	125
<b>Şekil 4.47.</b> 60-30 °C Aşırı doygunlukta, farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 60-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı).....	126
<b>Şekil 4.48.</b> 60-30 °C aşırı doygunlukta, farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: 60-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı).....	127
<b>Şekil 4.49.</b> 70-30 °C Aşırı doygunlukta farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 70-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı).....	128
<b>Şekil 4.50.</b> 70-30 °C Aşırı doygunlukta, farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: 70-30 °C, 98 ml/dak,	

400 rpm karıştırma hızı).....	129
<b>Şekil 4.51.</b> 80-30 °C Aşırı doygunlukta farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 80-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı).....	130
<b>Şekil 4.52.</b> 80-30 °C Aşırı doygunlukta, farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: 80-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı) .....	131
<b>Şekil 4.53.</b> Farklı aşırı doygunluklarda MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 400 rpm, 98 ml/dak. 6τ).....	132
<b>Şekil 4.54.</b> Farklı aşırı doygunluklarda MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: 400 rpm, 98 ml/dak. 6τ).....	133
<b>Şekil 4.55.</b> Farklı karıştırma hızlarında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 6τ, 80-30 C, 98 ml/dak).....	134
<b>Şekil 4.56.</b> Farklı karıştırma hızlarında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: 98 ml/dak., 6τ, 80-30 °C).....	135
<b>Şekil 4.57.</b> Farklı besleme debilerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 6τ, 400 rpm, 80-30 °C).....	136

<b>Şekil 4.58.</b> Farklı besleme debilerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulması (Üretim şartları: 6τ, 400 rpm, 80-30 °C).....	137
<b>Şekil 4.59.</b> Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerle MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.).....	138
<b>Şekil 4.60.</b> Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerle MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulması (Üretim şartları: : 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak) .....	139
<b>Şekil 4.61.</b> Farklı konsantrasyonlarda kurşun safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.).....	140
<b>Şekil 4.62.</b> Farklı konsantrasyonlarda kurşun safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulması (Üretim şartları: : 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak) .....	141
<b>Şekil 4.63.</b> Farklı konsantrasyonlarda Ca (II) safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.).....	142
<b>Şekil 4.64.</b> Farklı konsantrasyonlarda magnezyum safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.).....	143
<b>Şekil 4.65.</b> Farklı konsantrasyonlarda magnezyum safsızlığı varlığında MSMPR	

<p>sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: : 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak) .....</p>	144
<p><b>Şekil 4.66.</b> Farklı konsantrasyonlarda Etil alkol varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.).....</p>	145
<p><b>Şekil 4.67.</b> Farklı konsantrasyonlarda Etil alkol varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: : 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak)..</p>	145
<p><b>Şekil 4.68.</b> Farklı konsantrasyonlarda Etil alkol varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak) .....</p>	146
<p><b>Şekil 4.69.</b> Farklı konsantrasyonlarda Etil alkol varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: : 6τ, 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak)..</p>	146
<p><b>Şekil 4.70.</b> MSMPR siteminde saf ve farklı safsızlıkların varlığında üretilen potasyum pentaborat tetrahidratın -180+45 μm partikül boyutuna sahip kristallerinin mikroskobik fotoğrafları.....</p>	149
<p><b>Şekil 4.71.(a).</b> Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (SAF KB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O)</p>	149
<p><b>Şekil 4.71 (b).</b> Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları</p>	

(500 ppm Mg, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	150
<b>Şekil 4.71 (c).</b> Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (100 ppm Ca, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	150
<b>Şekil 4.71 (d).</b> Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (200 ppm Fe, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	151
<b>Şekil 4.71 (e).</b> Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (50 ppm Pb, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	151
<b>Şekil 4.71 (f).</b> Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (% 5 ALKOL, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	152

## TABLolar DİZİNİ:

<b>Tablo 2.1.</b> Büyümede saçılma gösteren maddelerle ilgili çalışmalar.....	24
<b>Tablo 3.1.</b> Bazı Püskürtmeli Kurutucu Maddeleri İçin Çalışma Parametreleri.....	82
<b>Tablo 4.1.</b> Eşitlik 3.4–3.7’den faydalanarak çıkarılan nükleasyonun kinetik parametreleri.....	93
<b>Tablo 4.2.</b> Sulu ortamdaki potasyum pentaborat tetrahidratın nükleasyon parametreleri.....	98
<b>Tablo 4.3.</b> Potasyum Pentaborat Tetrahidrat Kristallerinin safsızlık ortamındaki konsantrasyonları.....	159
<b>Tablo 4.4.</b> Püskürtmeli Kurutucu İle İlgili Deneysel Sonuçlar.....	161

## ÇİZELGELER DİZİNİ:

<b>Çizelge 2.1.</b> Nükleasyon Çeşitleri.....	8
<b>Çizelge 2.2.</b> Borat mineralleri.....	42
<b>Çizelge 2.3.</b> Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri.....	43
<b>Çizelge 2.4.</b> Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerde pH değerleri.....	49
<b>Çizelge2.5.</b> Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	50

## 1. GİRİŞ

Bor mineralleri, bor elementinin doğada değişik oranlarda boroksit ( $B_2O_3$ ) içeren 150'den fazla bileşikten meydana gelmiş olmasına rağmen ekonomik anlamda bor mineralleri Na, Mg ve Ca elementleri ile hidrat bileşikleri halinde doğal olarak bulunurlar. Günümüzde bu doğal bileşikler her ne kadar kıymet arz etse de maddi olarak fazla getirisi olmamaktadır. Bu nedenle bu doğal bileşiklerden yararlanarak katma değeri yüksek olan borik asit, sodyum perborat tetrahidrat ve monohidrat gibi rafineri veya amonyum borat, potasyum borat, lityum borat, bor karbür, bor nitür, boroksit gibi özel bor ürünlerinin üretilmesi ve endüstriyel üretim şartlarının belirlenmesi, yaklaşık bor yataklarının %70 civarındaki miktarlarına sahip ülkemiz için oldukça büyük önem arz etmektedir. Doğal olarak bulunan bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; tinkal, kolemanit, üleksit, probesit, borasit, pendermit, hidroborasit ve kernittir.

Özel bor ürünleri üretilirken bu doğal bor ürünleri ile Amonyak, Potasyum Hidroksit, Lityum Hidroksit gibi bileşikler uygun koşullarda reaksiyona sokularak Amonyum boratlar, Potasyum boratlar ve Lityum Boratlar elde edilmekte, fakat bu reaksiyona müteakiben elde edilen ürünün kalitesini belirleyen uygun bir kristalizasyon işleminin de yapılması gerekmektedir. Kristalizasyon eskiden beri uygulanan temel işlemlerden biri olmasına rağmen, olayı kontrol eden parametrelerin kontrolünde hala birçok bilinmezliği taşımaktadır. Bunun temel nedeni ise olayın kolay gibi görünmesine rağmen çok sayıda parametre tarafından kontrol edilmesinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak kristalizasyon aşırı doymun bir çözeltide binlerce molekülün bir araya gelmesi sonucu nükleasyonla yeni yüzeyin oluşması, bu oluşan yüzeye çözülden difüzyonla iyon aktarımı ve difüzlenen bu iyonun kristal şebekesine entegrasyonu, kristalizasyonu oluşturur. Oluşan bu kristallerin partikül boyut dağılımı ve habit yapısı, maddenin cinsine, verilen aşırı doymunluğa, hidrodinamik şartlara ve ortamdaki diğer iyonların miktarına ve cinsine bağlı olarak değişiklik gösterir.

Yüzyılların tecrübesi olarak, bazı katkı maddelerin kristalizasyon ortamına katılması, kristalizasyon hızını arttırmakta ve bazı maddeler ise kristal zehirlenmesine sebep



olmaktadır. Kristal zehirlenmelerine sebep olan maddeler durumunda kristal yüzeyi tamamen bloke edilmekte ve büyüme gerçekleştirilmektedir. Kristal kalitesine etkileyebilecek safsızlıklar çok değişiklik arz etmekle birlikte bunlardan en çok kullanılanları, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler çeşitli anorganik bileşikler, boyar maddeler ve ağır metalleri sayabiliriz. Ayrıca çözelti pH'ında kristal habit değişimine ve büyüme hızı üzerinde oldukça etkin olduğu bilinen bir gerçektir.

Kristalizasyonla ilgili açıklanamayan veya çok farklı faktörlere bağlı olarak açıklanamayan bir olay ise aynı aşırı doyumluk ve şartlarda aynı madde kristallerinin farklı hızlarda büyümesini ifade eden büyüme hızlarında saçılım olayıdır. Kristalizasyon bir yüzey işlemi olmasına rağmen kristallerin farklı yüzeylerinin farklı hızlarda büyümesi günümüzde bile anlaşılmaş değildir.

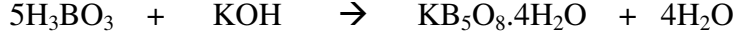
Kristalizasyonla üretilen ve hakkında sodyum bileşikleri kadar araştırma yapılmamış ticari bor bileşiklerinden bazıları da potasyum ve lityum boratlarıdır. Potasyum ve lityum boratların en önemlileri 1:2 boratlar, (potasyum tetraborat tetrahidrat,  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ) potasyum 1:5 boratlar (potasyum pentaborat tetrahidrat,  $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ ) ve lityum 1:2 boratlar (lityum tetraborat trihidrat,  $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$ ), lityum 1:1 boratlarıdır (lityum metaborat oktahidrat,  $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ ) dır.

Lityum boratlar uzun süre stabil kaldığından kristalizasyonla üretimi ekonomiklik bakımından sorun teşkil etmemektedir. Bu nedenle bilinen klasik kristalizasyon yöntemlerinden farklı yöntemler ile çöktürülmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, endüstride birçok kullanım alanı bulan ve uygulama alanlarına yönelik çok sayıda patent alınmış olan bu iki bor bileşiğın üretimi hakkında literatürde fazla bilgi bulunmamaktadır. Bu çalışma ile potasyum pentaborat tetrahidrat ve lityum tetraborat trihidratın üretim şartlarının belirlenmesi ve aynı zamanda literatürdeki boşluğın doldurulması hedeflenmektedir.

Potasyum pentaborat tetrahidrat, borik asit ve KOH in sulu ortamda reaksiyonunun  $B_2O_3/K_2O$  mol oranının 5 civarında tutulmasıyla elde edilebilir [1,2,3]. Bazı çalışmalarda

ise KOH yerine K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmıştır [4]. Potasyum pentaborat tetrahidratın üretim denklemi aşağıdaki gibi verilebilir.



Diğer taraftan potasyum pentaborat tetrahidratın akışkan yatakta kalsinasyonu, kalsinasyon sıcaklığına, gaz debisine ve partikül boyutuna bağlı olarak incelenmiştir [5]. Ayrıca kullanım alanı gittikçe çoğalan potasyum pentaborat tetrahidratın, bu çalışmayla gerçekleştirilmesi ile üretim şartlarının belirlenmiş olması bor zengini olan ülkemiz için hem ekonomik ve hem de literatürel olarak oldukça önem arz etmektedir. Bu çalışmayla potasyum pentaborat tetrahidratın üretimi için gerekli parametreler belirlenmiş olacaktır.

Diğer taraftan bizim önerdiğimiz püskürtmeli kurutucu sistem kullanılarak kristallendirilmekte zorlukla karşılaşılan lityum tetraborat trihidrat üretimine yönelik yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Dolayısıyla püskürtmeli kurutucu sisteminde lityum tetraborat trihidrat üretimi ilk kez bu çalışma ile tarafımızdan gerçekleştirildi. Lityum tetraborat kararlı bir madde olduğu için yüksek konsantrasyonlarda çözeltisi hazırlanabilmektedir. Bu nedenle püskürtmeli kurutma sisteminin ekonomik olduğunu söyleyebiliriz. Bu çalışmayla püskürtmeli kurutucuda lityum tetraborat trihidratın endüstriyel üretimi gerçekleştirilmiş olacaktır.

Sonuç olarak bu kadar yaygın kullanım alanına sahip bu bor bileşiklerinin üretim yöntemleri ve şartları hakkında literatürdeki bilgiler ne yazık ki gizli tutulmaktadır. Bu nedenle dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 65 ini elinde bulunduran ülkemiz için ticari değeri olan potasyum pentaborat tetrahidrat ve lityum tetraborat trihidratın üretim şartlarının ve yeni yöntemlerin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmayla bu boşluk doldurulmuş olacaktır.

## **2.GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler**

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 anlaşılması ve çok sayıda parametrenin etkin olmasındandır. 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 uygulama alanlarına göre değişmekle birlikte; oldukça saf, uygun boyutta, homojen ve düzgün dış görünümlü kristallerin üretimidir. Bahsi geçen saf kristalleri elde etmek oldukça kolay görünmesine rağmen bazı durumlarda aşırı doymunluğa yatkın olan maddelerin kristalizasyonunda ve bazen de çözelti ortamında bulunan safsızlıklardan dolayı sorunlar yaşanmaktadır. Ancak uygun büyüklükte ve homojen yapılı kristallerin üretimi, kristalizasyonu gerçekleştirilen maddenin nükleasyonunun gerçekleşeceği koşulların, hidrodinamik şartların ve safsızlıkların partikül boyut dağılımının ve büyüme kinetiğine etkilerinin bilinmesiyle belirlenebilir. Kristalizasyon işleminin maksimum verimlilikte yürütülebilmesi için çalışma koşullarına etki eden parametreler kristalizasyonu gerçekleştirilecek maddeye göre optimize edilmesi gerekir

Kristalizasyon işlemi çözelti içerisinde reaksiyon sonucu elde edilen veya çözülen maddelerin katı formunda ve saflaştırılmış halde elde edilmesi amacıyla kimyasal proses endüstrisinde uygulanan bir işlemdir. Saflaştırma ve ayırma tekniği olarak çok yaygın kullanılmakla birlikte Kristalizasyon işlemin gerçekleşebilmesi için;

**a) Çözünmüş durumdaki maddenin çözelti içerisinde aşırı doymun hale gelmesi gereklidir. Kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerek şart olarak kabul edilen bu durum, kristal**

oluşumu için yeterli olmayabilir. Bazı çözeltilerin, kristalizasyon olmaksızın sürekli olarak aşırı doymunluğunu artırdığı bilinmektedir. Bunun tipik örneği şeker çözeltileridir. Ancak aşırı doymunluk oluşmadan kristalizasyonun başlaması mümkün değildir. Bir sisteme aşırı doymunluk 4 farklı şekilde verilir. Bunlar;

√ Soğutma ile (çözelti soğutularak)

√ Çözücünün buharlaştırılması

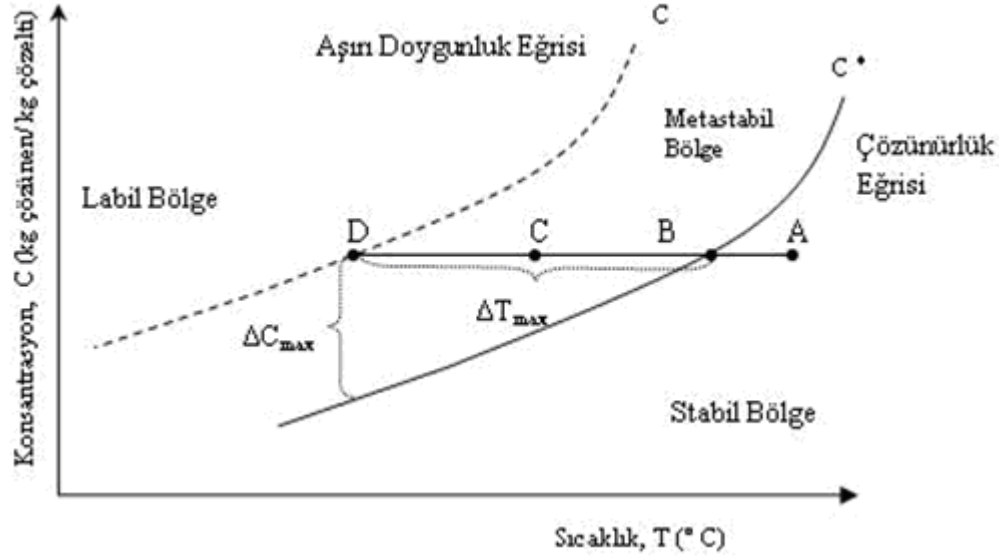
√ Kimyasal reaksiyon ile

√ Çözücünün bileşimini değiştirme ile (veya ikinci bir çözücü kullanımı)

Şeklinde sıralanabilir.

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

**c)** En son şart, aşırı doymun çözeltilerde oluşan nükleilerin konsantrasyon itici gücü nedeniyle büyümesini oluşturur. Kristal büyümesi ise ardışık iki adım tarafından kontrol edilir. Bu olayın ilk adımı 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. Çözünürlük eğrisi göz önüne alınarak soğutma ile kristalizasyon ve nükleasyon üzerinde etkin olan bölgeler Şekil 2.1’de verilmiştir.



**Şekil 2.1.** Katı/Çözücü sistemi için Ostwald-Miers Diyagramı [6]

Şekil 2.1'e bakıldığında 3 farklı bölgenin oluştuğu görülebilir. Bunlar;

√ Kristalizasyonun mümkün olmadığı stabil (Doymun olmayan bölge)

√ Nükleasyonun mümkün olmadığı, fakat ortama konan bir kristalin büyüdüğü metastabil bölge(Aşırı doymun)

√ Stabil olmayan veya labil (Aşırı doymun) bölge ki, burada ardışık nükleasyon ve aynı zamanda kristal büyümesi mümkündür.

Bütün bu bilgiler ışığında soğutma ile aşırı doymunluk verilen bir sistemde Şekil 2.1'de dikkate alınarak yorumlar yapılırsa; A noktasındaki bileşime sahip çözelti doymamış çözelti olarak tanımlanmakta, kararlı yapıya sahip bu çözeltiyi farklı soğutma hızlarında veya belirli bir hızla soğutulursa doymunluk değerinin (B noktası) altına inilmesine rağmen herhangi bir kristal oluşumunun gözlemlenmediği bir noktaya C noktasına ulaşılır. Bu noktadaki çözelti aşırı doymun çözelti olarak tanımlanır. Çözelti yarı kararlı olmakla birlikte içerisinde ani nükleasyon beklenmemektedir. C gerçek konsantrasyon olup, C\* ise denge konsantrasyonu olup ikisinin arasındaki fark aşırı doymunluğu verir.

Aşırı doymunluğu etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir [7,8].

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.

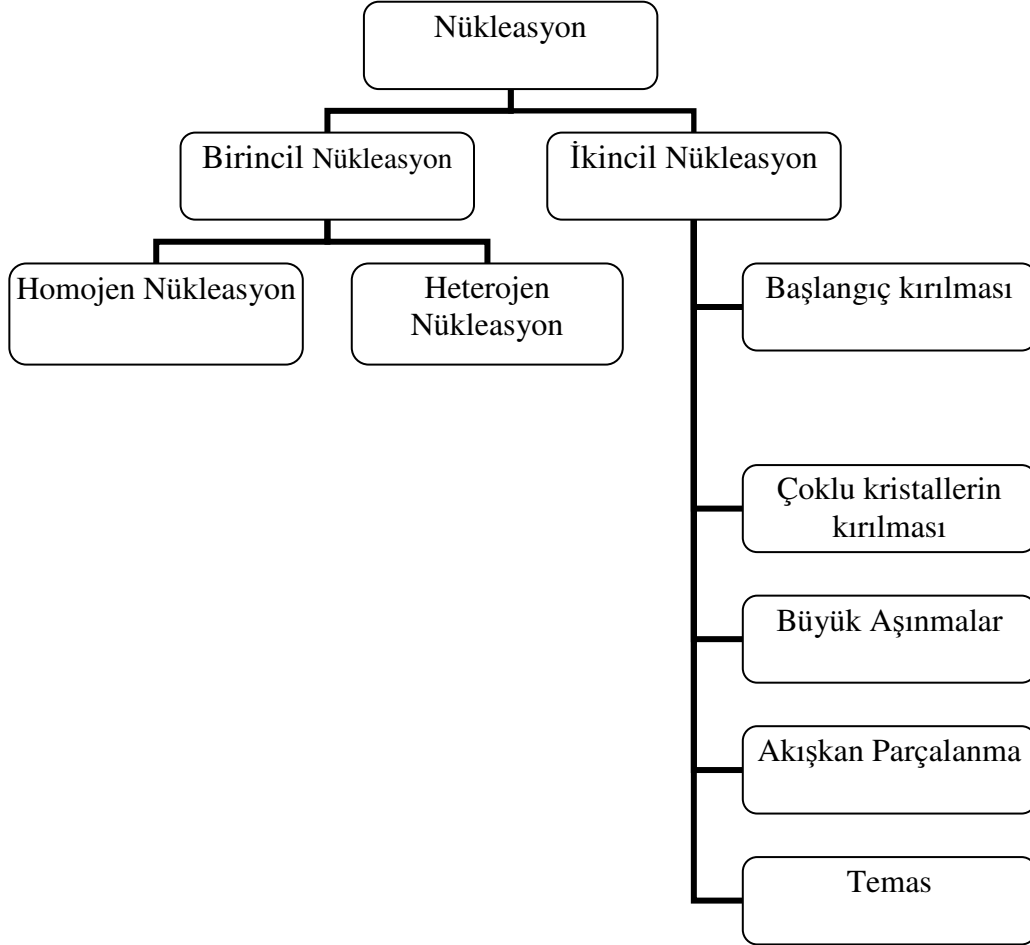
3) Aşırı Doymunluk Verme Hızı: Aşırı doymunluğun soğutma ile verildiğini düşünerek olursak, soğutma hızının artması metastabil bölgeyi genişletirken, yavaşlaması metastabil bölgeyi daraltır.

## 2.2. Nükleasyon

Çözeltide ortamında gerçekteşen kristalizasyon operasyonu iki adımda gerçekteştiği düşünölmektedir. Bunlardan birincisi fazların ayrılması veya yeni kristallerin doğması, ikinci adım ise bu kristallerin büyüyerek daha büyük partiköl boyutuna ulaşmasıdır. Bu iki adım sırasıyla nükleasyon ve kristal büyümesi olarak isimlendirilir. Endüstriyel olarak kristalizasyon prosesinin analizi için hem nükleasyon ve hem de kristal büyüme bilgilerine ihtiyaç vardır. Nükleasyonun gerçekteşebilmesi ve kristallerin büyümesi için aşırı doymunluğa ihtiyaç vardır. Bir sisteme aşırı doymunluk, genellikle soğutma, çözücü buharlaştırma veya yabancı madde ilavesi veya reaksiyon ile verilir. Eğer bir çözeltide yabancı katılar ve kristaller yoksa bu tip ortamlarda oluşan nükleasyonlara homojen nükleasyon, yabancı partiköller ve kristaller varsa oluşan nükleasyona heterojen nükleasyon denilir. Hem homojen ve hem de heterojen nükleasyon ortamında çözeltinin kendi kristalleri olmaksızın oluşan nükleasyona birincil nükleasyon, diğer taraftan çözelti ortamında kristallerin varlığında oluşan nükleasyona ise ikincil nükleasyon adı verilir. Bu

sebepten dolayı nükleasyon ve nükleasyon çeşitlerini daha açıklayıcı olması için aşağıdaki şemayla gösterebiliriz.

**Çizelge 2.1.** Nükleasyon çeşitleri



Aşırı doymuş bir çözelti, nükleasyonun gerçekleşmediği metastabil bölgede bulunur. Aşırı doymunluk belli bir limite kadar arttırılırsa hızlı bir şekilde nükleasyonu ardışık olarak gerçekleşir. Buna metastabil bölge limiti diyoruz. Nükleasyonun gerçekleştiği çeşitli mekanizmaları aşağıdaki gibi açıklayabiliriz.

## 2.2.1 Birincil Nükleasyon

### 2.2.1.1 Homojen Nükleasyon

Homojen bir çözeltide stabil nükleilerin nasıl gerçekleştiğine dair kesin bir bilgi bulunmamaktadır. Fakat yine de teoriksel olarak oluşumuna dair bazı yaklaşımlar mevcuttur. Herhangi bir sıcaklıkta aşırı doymun bir çözeltide çözeltinin her yerinde konsantrasyonun dağılımı eşittir. Ancak bölgesel konsantrasyonlarda farklı birikmelerin olduğu ve bu birikmelere bağlı olarak on ile yüz binleri bulan moleküller bir araya gelerek nükleilerin oluştuğu kabul edilmektedir. Nükleasyonun klasik teorisine göre [9,10] moleküller bir araya gelerek nükleileri aşağıdaki mekanizmaya göre oluşturabilmektedir.

$$a + a = a_2$$

$$a_2 + a = a_3$$

$$a_3 + a = a_4$$

$$a_2 + 2a = a_4$$

.....

$$a_{c-m} + a_m = a_c \quad (2.1)$$

Yukarıdaki mekanizmayla oluşan nükleilerin hızı Arhenius eşitliğine benzer aşağıdaki bir eşitlikle ifade edilir.[9,10]

$$B_0 = A \exp(-\Delta G_0/kT) \quad (2.2)$$

Burada A exponansiyel sabit olup teorik değeri  $10^{30}$  nüklei/( $\text{cm}^3 \cdot \text{sn}$ )'dir.

Daha çok moleküller bir araya gelerek nükleileri oluşturur ve bunu takiben nükleiler büyür. Benzer olarak çözeltideki iyonlar ve moleküller bir araya gelerek kısa süreli yapılar oluşturabilir. Bu kısa süreli zincirler başlangıçta oluşabilir veya düz tek tabakalı ve takiben



bir kristal şebeke oluşur. Çok hızlı şekilde oluşan bu yapı çok aşırı doymuluklardaki bölgelerde devam etmektedir.

### 2.2.1.2. Heterojen Nükleasyon

Çözeltideki ve eriyikteki nükleasyon hızını, sistemde bulunan çok az bir safsızlık tarafından etkileyebilmektedir. Aşırı doymun bir çözeltide yabancı safsızlıklar bulunması nükleasyon için gerekli enerjiyi düşürdüğü bir gerçektir. Genellikle heterojen bir sistemde nükleasyon, homojen bir sistemden daha az aşırı doymuluklarda gerçekleşir. Bunun nedeni heterojen sistemlerde enerji bariyerinin düşük olmasından dolayıdır [9]. Heterojen nükleasyon durumunda serbest enerjinin daha düşük olmasının nedenin çözelti ile katı arasındaki temas açısına (ıslanma açısı) aşağıdaki eşitlik ile bağlı olduğunu bulmuştur.

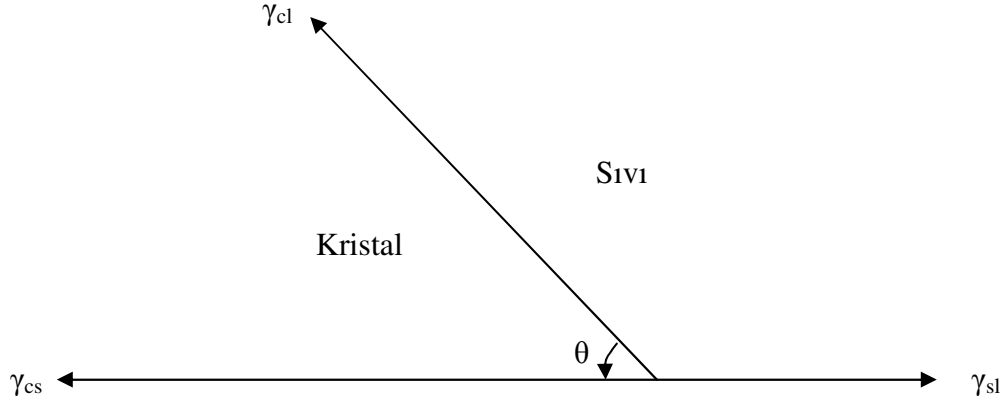
$$\Delta G_{Heterojen} = \phi \Delta G_{Homojen} \quad (2.3)$$

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

Eşitlik 2.3'e göre  $\phi$  değerinin (0-1) arasında olmasından dolayı heterojen nükleasyon için gerekli enerji, homojenden daha düşük değere sahiptir. Eşitlik 2.4'e göre de  $\theta$  açısının (0) olması durumunda nükleasyonun sürekli oluşabileceğini gösterebilmektedir. Fakat pratikte de böyle bir sistem mevcut değildir. Heterojen nükleasyon durumunda yüzey gerilimi 3 farklı yüzey gerilinden oluşur. Bunlar; katı kristal faz, c ve sıvı arasında  $\gamma$  ile ifade edilen  $\gamma_{cl}$ , başka bir yabancı katı yüzeyi ile s ve sıvı arasında oluşan  $\gamma_{sl}$  ve katı kristal fazı ile yabancı katı arasında oluşan  $\gamma_{cs}$  şeklinde gösterilebilir. Bütün bu kuvvetlerin dikey yöndeki ilişkileri

$$\gamma_{sl} = \gamma_{cs} + \gamma_{cl} \cdot \cos \theta \quad (2.5)$$

Eşitliği ile ifade edilir ve aşağıdaki şekil ile gösterilir.



**Şekil 2.2.** Üç faz arasındaki sınırdaki yüzey gerilimi. (iki Katı, bir sıvı)

Eşitlik 2.5'te geçen  $\cos\theta$  Şekil 2.2'ye göre aşağıdaki şekle göre yazılabilir.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{cs}}{\gamma_{cl}} \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6'ya göre  $\theta$  açısının aldığı değerlere farklı anlamlar alabilir.

$\theta = 180^\circ$ ,  $\cos\theta = -1$  ve  $\theta = 0$  Eşitlik 2.3 aşağıdaki şekli alır.

$$\Delta G_{\text{Heterojen}} = \Delta G_{\text{Homojen}} \quad (2.7)$$

Eğer  $\theta$  açısı  $0 - 180^\circ$  arasında değer alırsa  $\theta < 180$  olur.

$$\Delta G_{\text{Heterojen}} < \Delta G_{\text{Homojen}} \quad (2.8)$$

$\theta = 0$  olduğu zaman  $\theta = 0$  olur ve

$$\Delta G_{\text{Heterojen}} = 0 \text{ olur} \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.7, 2.8 ve 2.9 durumlarını ayrı ayrı açıklayacak olursak; kristal ile yabancı madde arasında herhangi bir ilişki bulunmadığı durumda (Sıvı–Katı sisteminde herhangi bir ıslanma açısı yoksa),  $\theta = 180$  ve eşitlik 2.6'ya göre nükleasyonun toplam serbest enerjisi homojen nükleasyonla aynıdır. Diğer bir durumda ise  $0 < \theta < 180$  bu durumda yabancı

madde ile kristal arasında kısmi ilgi vardır. (Çözelti ile katı arasında kısmi ıslanma vardır). Bu durumda eşitlik 2.7 geçerli olup bu eşitliğe göre nükleasyon çok kolay gelir. Çünkü nükleasyon için gerekli enerji homojen nükleasyon için gerekli olandan daha düşük bir değere sahiptir. Yabancı katı ile kristal arasındaki ilgi tamamen örtüşüyorsa ( tamamen ıslanma )  $\theta = 0$  ve nükleasyon için gerekli enerji 0'dır. Bu davranış aşırı kristallerin durumuna denk gelmekte olup çözeltide nüklei oluşmaz ve bu durumda formülasyonu eşitlik 2.9'da verilmiştir.

### 2.2.2. İkincil Nükleasyon

İkincil nükleasyonda aşırı doymuş çözelti ortamında kristallerin bulunması durumunda oluşmaktadır. Çözelti ortamında bulunan bu kristaller nükleasyonda katalitik etkiye sahiptir ve nükleasyon ortamına göre daha düşük aşırı doymuşlukta oluşur. İkincil nükleasyonla ilgili çeşitli araştırmalar yapılmasına rağmen mekanizması ve kinetiği tam olarak anlaşılmış değildir.

İkincil nükleasyonu açıklayabilmek üzere çeşitli teoriler önerilmiştir. Bu teorileri iki kategoriye ayırabiliriz. Bunlardan birincisi ikinci nükleasyonun kaynaklandığı ana kristaller olup bu teoride 1. başlangıç veya toz kırılmaları 2. iğne kırılmaları 3. çarpışma kırılmalarıdır. İkinci teoriye göre ise ikinci nükleasyonun kaynağı çözelti fazındaki katıdan kaynaklanmaktadır ve bu teoriye göre

1). Nükleasyondaki safsızlık konsantrasyonuna

2). Akışkan akımlarından kaynaklanan kırılmalarındaki nükleasyonu hesaba katmaktadır.

İkincil nükleasyonu açıklayabilmek için önerilen teoriler ayrı ayrı kısaca açıklayacak olursak; başlangıç veya toz kırılması ikincil nükleasyonun kaynağı aşırı kristalleridir ve kristaller büyüdükçe ince kristaller yüzeyde oluşur. Veya kristaller depolanırken toz halinde parçalanırlar. Bunlar çözelti ortamına konulduğunda yüzeyde oluşan ufak kristaller veya depolama sırasında parçalanan kristaller nükleiler gibi davranır [11, 12]. Bu kristaller kritik nüklei boyutuna sahip olan nükleilerden daha büyük olup ve bunun sonucu olarak

nükleasyon hızı çözeltilerdeki aşırı doymuşluğa ve karıştırma hızına bağlı olmaz. Bu mekanizma kesikli kristalizasyon için önemlidir.

Yüksek aşırı doymuşluklarda iğnemsiz veya dentrimsi kristaller büyür. Bu kristaller çözeltilerde kırılarak nükleiler gibi davranır. Bu olaya iğne kırılması adı verilir. Çok çok daha aşırı doymuşluklarda düzensiz çoklu kristaller bir araya gelir ve bunların kırılması ile birlikte çözelti ortamında nüklei merkezleri gibi davranırlar. Bu olay çoklu kristallerin kırılması olarak adlandırılır ve endüstriyel kristalizasyonda bu mekanizma ile nükleasyonun oluşması çok nadir görülür.

Yüksek karıştırma hızlarında kristallerdeki aşınmalar nüklei gibi davranan kırılmalar sebep olmaktadır. Bu olay kristallerde bulunan kenarların, köşelerin aşınmasıyla kırılması sonucu oluşur. Bu proses aşınma kırılması veya çarpışma olarak adlandırılır. Bu mekanizma varlığında nükleasyon hızı kristal sertliğinin süspansiyon konsantrasyonunun ve bekleme süresinin bir fonksiyonudur. Bu mekanizma endüstriyel olarak oldukça önemli olmasına rağmen ikincil nükleasyonun başka mekanizmalar tarafından etkisi kapatılmaktadır. Temas nükleasyonun kristalizasyonunda ikincil nükleasyonun en önemli kaynaklarından biridir. Üçüncü tip temas bir kristalizasyonunda söz konusudur. Bunlar kristal karıştırıcı ve kristal duvarı olarak sıralanabilir.

Safsızlık konsantrasyon teorisine göre çözelti, bir kristal varlığında daha düzenli yapıya geçtiği kabul edilir. Bu kristaller nükleilerin kaynağı olan kristal yakınındaki akışkanın bölgesel aşırı doymuşluğunu artırır. Çözeltide erimiş safsızlıklar nükleasyon hızını bastırdığı kabul edilir. Bu safsızlıklardan bazıları kristal şebekelerine yerleşir. Bu yüzden nükleasyon olasılığını artıran bir çözelti gradyeni oluşturur [13]. ikincil nükleasyonun oluşumuna dair akışkan parçalanma mekanizmasını önerdi. Yüksek aşırı doymuşluklarda kristal yüzeyi dentritik olarak büyür. Bu kristaller hem dentrilerin temasta olduğu çözeltinin akışından dolayı [12,14] veya dentrilerin büyümesinden dolayı kırılarak [15,16] nükleilerin kaynağını oluşturur. Kabul edilen başka bir olasılık kristali ile çözelti arasındaki sınır tabakasına nüklei kaynağı olduğudur. Bu akışkandaki ayırma kuvvetleri kristalin büyüdüğü bir çözeltilerde adsorbe olmuş bir molekül tabakasını uzaklaştırır.

## 2.3. Kristal büyümesi

### 2.3.1. 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. Bu amaçla bir miktar kristal alınıp aşırı doymun çözeltide belli bir süre bekletildikten sonra başlangıç ve sonuç kütle farkında büyüme hızına geçilir. Genel olarak toplam büyüme hızını bulmak için katı-sıvı tipi akışkan yatak sistemi kullanılır.

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 durgun ortam tek kristal ölçüm sistemlerini göstermektedir

### 2.3.2. Kristalizasyon kinetiği üzerine etki eden faktörler

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

#### 2.3.2.1. Sıcaklığın etkisi

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

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Eğer bu eşitlik integre edilirse,

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.11)$$

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.12)$$

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,

$$k_d = k_{do} e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (\text{difüzyon adımı}) \quad (2.13)$$

$$\text{ve } k_r = k_{ro} e^{-\frac{E_r}{RT}} \quad (\text{reaksiyon adımı}) \quad (2.14)$$

Eşitlikleri yazılabilir. Burada geçen  $k_d$ , Difüzyon adımı hız sabiti,  $k_r$ , reaksiyon adımı hız sabiti,  $E_d$ ; 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 [17,7].

### 2.3.2.2. PH'm Etkisi

Kristalizasyon ortamının pH değerlerinin değişimi bir asit ve bazla sağlanması durumunda kristallendirmek istenen maddenin çözünürlüğü de değişebilmektedir. Buna bağlı olarak çözeltinin pH'ı sadece büyüme ve çözünmeyi etkilemektedir [18,19]. Aynı zamanda aşırı doymuş çözeltinin osmotik basınç, yoğunluk, yüzey gerilimi ve metastabil bölge genişliği gibi [20] farklı fiziksel özelliklerini de etkilemektedir.

Bütün bu etkilere rağmen pH'ın kristalizasyon kinetiği üzerine sınırlı çalışma mevcuttur. Bazı çalışmalarda kristalizasyon kinetiğine çözeltinin pH etkisi göz önüne alınmış, bunlara örnek olarak ta fosfat tuzları, [21-23] ve CaCO<sub>3</sub> [24,25] verilebilir. Diğer çalışmalarda [61,62] çözelti ortamı kontrollü şekilde asit ve baz ilave edilerek kristalizasyon kinetiği üzerine pH etkisi incelenmiştir [26]. KCl kristallerine pH'ın etkisini incelediğinde, asidik ortamın tek kristalin (100) yüzeyi üzerinde bir etkisinin olmadığı fakat bazik ortamın büyüme hızını artırdığı belirlenmiştir. Bazik ortamın bu artışı pH  $\geq$  12 değerlerinde daha net olarak görülebilmektedir. Bu çalışmada çözelti ortamının pH'ını ayarlamak üzere HCl ve KOH kullanılmıştır [27]. NaCl' ün büyüme hızı üzerinde pH'ın etkisini incelemiş ve en iyi kristal büyüme şartlarının nötral ortam olduğunu, asidik ve bazik ortamlarda büyüme hızının yavaş olduğunu belirlemiştir.

Asitler ve bazlar genellikle kristalize olan madde ile ortak iyonlara sahip olacak şekilde çok yaygın kullanılırlar[28]. Son yıllarda yapılan çalışmalara göre pH değeri, kristalizasyon kinetiği ve özellikle çeşitli safsızlıklar üzerinde önemli bir etkinliğe sahiptir[29]. 4 farklı Cr<sup>3+</sup> tuzunun K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün büyüme ve çözünme hızlarına etkinliğini geniş bir pH aralığında incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre H<sup>+</sup> iyonlarının kristal yüzeyine adsorbsiyonunun mümkün olmadığı ve bu nedenle çözünme hızının düştüğü belirlenmiştir. Mullin [22] tarafından yapılan bir çalışmada ise Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, varlığındaki pH değerleri ADP ve KDP tek kristallerinin dış görünüşü üzerinde etkin olduğu belirlenmiştir.

### **2.3.2.3. Safsızlıkların etkisi**

Çözelti ortamında kullanılan çözücü ve kristallendirilecek madde dışındaki her şeye safsızlık diyebiliriz. Safsızlıklar bazen istenmediği durumlarda kristalizasyonu etkilerler ve bazen de kristalizasyon işleminin yönlendirilmesi ve ürün kalitesini değiştirmek amacıyla ortama ilave edilirler. Sulu çözeltiler için kullanılan safsızlıklar serbest asitler ve bazlar anorganik veya organik safsızlıklar veya farklı çözücüler olmak üzere alt gruba ayrılabilirler.

Bu amaçla kullanılan asitler ve bazlar çözeltinin pH'ını değiştirmek üzere kullanılır. Bununla ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 2.3.2.2'de verilmiştir. Anorganik safsızlıklara gelince, kristalizasyon üzerinde zayıf ve kuvvetli etkisi olmak üzere sınıflandırılabilirler. Kuvvetli etkiye sahip olanlar  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cd^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  gibi çok değerlikli kationlar ile  $WO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  gibi çok değerlikli anyonları içermektedir. Kuvvetli aktiviteye sahip olan safsızlıkların çok az miktarı (0,001-0,1% ağırlıkça) kristalizasyon üzerine etkin iken zayıf etkiye sahip olan safsızlıklar ile aynı etkiyi sağlamak için büyük miktarlarda (% 1-10 ağırlıkça) kullanmak gerekir. Kristalin büyümesini etkileyen inorganik safsızlıklar difüzyon kuvvetlerinin etkin olduğu kristallerin çözünmesine de genellikle aynı etkiye sahiptirler[30-32]. Kullanılan safsızlıkların diğer bir grubu ise organik safsızlıklar olup bunlardan özellikle yüzey aktif maddeleri ve boyar maddeler en çok kullanılanlarıdır. Organik safsızlıkların çok düşük konsantrasyonlarda (~1ppm) kullanılması bile çözelti ortamında bulunan kristallerin hızını ve habit değişimi üzerinde etkin olduğu belirlenmiştir. Büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin olası etkilerinde rol oynayan olaylar; yüzey adsorbsiyonu partikül büyüklüğü ve organik bileşiğin kristalin yüzeyindeki pozisyonu oldukça önem arz etmektedir. Organik safsızlıkların kristal büyümesi üzerinde bu kadar etkin olmalarına rağmen gerek düşük konsantrasyonlarda gerekse yüksek konsantrasyonlarda kristal çözünmesi üzerinde fazla etkin olmadıkları belirlenmiştir [30-33].

Kristalizasyon ortamında bulunan safsızlıkların etkilerini kristalizasyonda rol oynayan her bir adım için ayrı ayrı olup bunları, nükleasyonun üzerine etkileri, kristal büyüme üzerine etkileri ve habit değişimi olmak üzere üç ana başlık üzerinde inceleyebiliriz.

#### **2.3.2.3.1. Safsızlıkların Nükleasyon Üzerine Etkisi**

Safsızlıkların en büyük etkileri nükleasyon sırasında bölüm 2.2.1.2' de ifade edildiği gibi yüzey gerilimine etkiler olup çözelti içerisinde yüzey gerilimini aşırı düşüren safsızlıklar olduğu zaman nükleasyon hızı hızlı bir şekilde artacaktır. Bununla birlikte yüzey gerilimini artıran safsızlıklar bulunması durumunda ise nükleasyon hızı çözeltilde, hızlı bir şekilde düşmesine neden olacaktır [31, 32, 34-36].



Koordinasyon kompleksleri oluşturmaya karşı oldukça yüksek eğilimleri olan aktif anorganik katkı maddeleri nükleasyon hızını dşrrlenir. Bu katkılar kristalizasyon ortamına ilave edilirse; zelti içerisinde aktif iyonun yer aldığı heterojen yapılı kümecikler oluştururlar. Oluşan bu kümecikler bir araya gelerek zeltideki aşırı doygunluğu azaltırlar. Bu kümecikler zelti ortamındaki aşırı doygunluğun artması ile büyümeye devam ederler. Bazı katkı maddeleri ise örneğin jelatin, dekstrin gibi kolloidler zeltinin viskozitesini artırdığından dolayı zeltideki iyonların hareketliliğini yavaşlatırlar ve böylece partiküllerin kritik nüklei boyutuna ulaşmaları zorlanır [37].

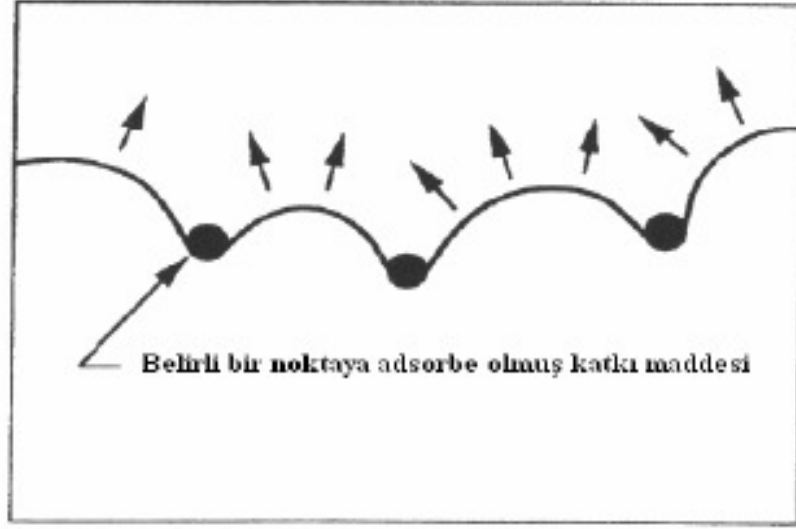
Polifosfatlar düşük znrlkteki karbonatlar ve sülfatlar ise kristalize olan maddenin yüzeyine seçimli adsorbsiyonu neticesinde kristal büyüme işleminin durdurmasına sebep olduğu bilinmektedir[30,33,36]. Kristal yüzeyine adsorbe olan safsızlıklar kristalizasyonu gerçekleştiren maddenin elektriksel çift tabakadaki yk dengesini bozmaya sebep olurlarsa buna bağlı olarak nükleasyon hızı da değişecektir [31]. Bununla birlikte kristalizasyon ortamına ilave edilen ve büyümeyi durduran bazı katkı maddelerinin benzer etkiyi nükleasyon üzerinde gösterdikleri belirlenmiştir. Bu tip katkılar zeltinin metastabil bölgesini genişlettikleri [38] veya doygunluk sıcaklığını daha st sıcaklıklara çıkardıklarından dolayı nükleasyonu etkiledikleri belirlenmiştir. Bunun aksine çeşitli safsızlıkların kristalize olacak madde ile daha az znen bir bileşik oluşturarak nükleasyon hızını artırdığına dair pek çok çalışma mevcuttur [24, 25].

#### **2.3.2.3.2. Kristal Büyümesi zerine Safsızlıkların Etkisi**

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

- a) Kinkler; büyümekte olan ve henüz tamamlanmamış girinti ve çıkıntılar
- b) Basamaklar; bu bölümde düz yüzeyleri birbirinden ayıran çıkıntılardır.
- c) Atomların düzenli olarak dağıtıldıkları düz yüzeyler

Bütün bu bölgeler ve bunlar ile ilgili teori Kosel modeli tarafından açıklanmıştır. Bu modeli göz önüne almamızın temel sebebi, bu modele göre bir kristalin büyüme hızı adsorbsiyon tabakasının oluşum hızına ve bu tabakadaki partiküllerin kristal yüzeyi tarafından yakalanma hızına bağlanmalarından, dolayısıyla olayda asıl etkili olanın adsorbsiyon tabakasının oluşum hızının rol oynamasıdır. Bilindiği gibi safsızlıkların kristal büyümelerine etkileri de kristalize olan maddenin yüzeylerinin farklı bölgelerine adsorbsiyonu ile mümkün olmaktadır [31, 39]. Çözelti ortamından kristal yüzeyine adsorbe olan safsızlıklar adsorbsiyon kuvvetine göre farklılık gösterirler. Yüzey üzerine kuvvetli adsorbe olan safsızlıklar kristal yüzeylerinde belirli bölgelerde adsorbe olarak o bölgeleri işgal ederler. Yüzeye daha zayıf bağlanmış safsızlıklar ise aşırı doygunluk, sıcaklık, safsızlık konsantrasyonu, yüzeyin yük dengesine ve yapısal özelliklerine bağlı olarak bir hareketlilik gösterirler [40]. Yüzeyde adsorbe olan katkı maddeleri Kosel modelinde gösterilen basamakların hızlarına etki yaparlar. Safsızlıkların adsorbsiyon kuvvetine bağlı olarak kristal büyüme hızları üzerindeki etkileri de o derece gözlenebilir. Kink yüzeylerinde adsorbe olan safsızlıklar tarafından büyüyen yüzeylerin büyüme hızlarına etkileri Cabrera ve Vermilyea [41] tarafından bir mekanizma ile açıklanmıştır. Cabrera ve Vermilyea teorisi yüzey üzerine kuvvetli bağlarla bağlanan “hareketsiz” katkı maddelerinin saf ortama kıyasla büyüme hızını oldukça düşürdüğünü ifade etmektedir. Aşağıdaki şekil 2.3 adsorbe olmuş maddelerin büyümekte olan bir yüzey üzerindeki etkilerini göstermektedir [40].



**Şekil 2.3.** “Hareketsiz” Katkı Maddelerinin Basamağın Hareketi Üzerine Durdurma/Yavaşlatma Etkisi

Cabrera ve Vermilyea’in adsorbe olan safsızlıklar varlığında büyüyen bir basamağın ilerleme hızı için aşağıdaki denklemi önermişlerdir.

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 - 2r_{kritik} \cdot C_{katki}^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.15 denkleminde verilen  $C_{katki}$  terimi, safsızlık maddesinin basamak boyunca konsantrasyonunu (adet/alan),  $V$  ve  $V_0$  sırasıyla basamağın saf ortamda ve safsızlık varlığındaki ortalama ilerleme hızlarını göstermektedir.  $r_{kritik}$  ise iki boyutlu nükleinin kritik çapını göstermektedir. Denklem 2.15’e göre safsızlık konsantrasyonu arttıkça kristallerin büyüme hızının düşmesine sebep olmakta ve yüzeye adsorbe olan safsızlık miktarı daha da artacak olursa iki safsızlık molekülü arasındaki mesafe kritik nükle çapından daha düşük değere ulaştığında kristalin büyümesi de duracaktır. Bu teoriye göre aşırı doymunlukla adsorbe olan katkı maddesi arasında bir ilişkinin bulunması gerektiği düşünülmüştür. Buna göre katkı maddesinin adsorbe olduğu bir yüzeyde belirli bir aşırı doymunluğun üstüne çıkılmadıkça büyümenin mümkün olmadığı kabul edilmiştir. Bunun nedeni ise aşırı doymunluğun artması ile kritik nükle çapının düşmesinden dolayıdır. Bu durum  $C_{katki}^{1/2} <$

2r kritik şeklinde ifade edilmiştir. 2 boyutlu kritik nükle çapının aşırı doymulukla değişimi[42];

$$2r_{kritik} = \left( \frac{2\alpha\gamma_{Yüzey}}{kT\delta} \right) \quad (2.16)$$

$\alpha$  Büyüme biriminin boyutunu  $\gamma_{yüzey}$ , ara yüzey gerilimini k boltzman sabitini ve  $\delta$  aşırı doymuluğu temsil etmektedir.

Cabrera ve Vermilyea'nın ardından Davey ve Mullin, yüzeye adsorbe olmuş katkı maddesi varlığında basamağın ilerleme hızı ile ilgili denklem 2.17'de verilen eşitliği önermişlerdir. Araştırmacılar, büyüme birimlerinin basamaklara difüzyonunun büyüme sırasında hız belirleyici basamağı oluşturduğunu ileri sürmüşlerdir. Yüzey üzerine adsorbe olan katkı maddelerinin difüzyon hızını önemli oranda düşürdüklerini ifade etmişlerdir [43].

$$\frac{V}{V_0} = (1 - \theta_{eq}) \quad (2.17)$$

Denklem 2.17'da verilen  $\theta_{eq}$  terimi, yüzeyin katkı maddesi tarafından kaplanan kısmını temsil etmektedir ve  $\theta_{eq} = 1$  olması durumunda basamağın ilerleme hızı sıfır değerini almaktadır. Davey ve Mullin modeline göre, bir yüzeyin tamamının katkı maddesi tarafından kaplanması neticesinde yüzeyin büyümesinin duracağı ileri sürülmüştür [43]. Kristalizasyon ortamında pek çok farklı türde katkı maddesi bulunabilmektedir (örneğin; metal iyonları, organik maddeler gibi). Kubota ve Mullin büyüme hızının bastırılması üzerine bir katkı maddesinin etkisinden bahsederken, o katkı maddesinin boyutunun, şeklinin ve yüzey ile yapacağı bağ türünün de dikkate alınması gerektiğini ileri sürmüşlerdir. Araştırmacılar, katkı maddesinin genel etkisinden bahsederken etkinlik faktörü ( $\alpha$ ) olarak tanımladıkları bir terimi Davey ve Mullin modeline eklemek suretiyle bu modelin kullanımında ortaya çıkan belirsizlikleri gidermeye çalışmışlardır. Denklem 2.18. Kubota-Mullin modeline göre tanımlanmış olan basamak ilerleme hızı ile adsorbe olan katkı maddesi arasındaki ilişkiyi vermektedir.

$$\frac{V}{V_0} = (1 - \alpha \theta_{eq}) \quad (2.18)$$

Yukarıda verilen eşitlikte  $\alpha > 1$  için; basamak ilerleme hızı sıfır değerine yaklaşmakta ( $\theta_{eq} < 1$  yani tamamen kaplanma veya adsorpsiyon durumu yok),  $\alpha = 1$  için; Davey – Mullin modeline benzer olarak basamak ilerleme hızı sıfır olmakta ( $\theta_{eq} = 1$ ) ve  $\alpha < 1$  için ise; basamak ilerleme hızı asla sıfır olmamaktadır ( $\theta_{eq} = 1$  olması durumunda bile) [44].

### 2.3.2.3.3. Habit Değişimi Üzerine Safsızlıkların 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. Kristalizasyon ortamında yer alabilecek organik veya anorganik katkı maddeleri kristal yüzeylerine seçimli olarak adsorblanabilirler. Buda kristalin dış görünüşü çok farklı bir şekilde değiştirecektir. Habit üzerine etkili olan özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz.

- Safsızlıkların etkisi
- Çözeltinin pH'sı
- Aşırı doymuluk miktarı ve soğutma hızı
- Kristalizasyon sıcaklığı

Organik yüzey aktif maddeler, kristal habitini değiştirmek amacıyla en çok kullanılan maddelerdir. Bu katkı maddeleri anyonik, katyonik ve nonyonik olmak üzere üç değişik yapıda yer alırlar. Anyonik ve katyonik aktif maddeler, başlı başına habit değişimine sebep olurken, nonyonik yüzey aktif maddeler ise, sadece habit modifiye edici olarak kullanılırlar. Özellikle yüzey aktif maddeler, son yıllarda artan bir şekilde endüstriyel olarak habit değişimi için kullanılmaktadır. [31]

## 2.4. Kristal Büyümesinde Saçılma

Büyüme hızlarında saçılma olayı, büyüme olayı başladığında yani deneyin başlangıcında aynı boyuta sahip kristallerin aynı deneysel şartlar altında (sıcaklık, aşırı doygunluk, çözelti) farklı hızlarda büyüme olarak ifade edilmektedir. Bu saçılma tek kristal hücrelerinde yapılan ölçümlerde rahatlıkla gözlemlenmektedir. 1970–80 yılları arasında bu sapmaların etkisini ortadan kaldırabilmek için çok fazla sayıda partikül boyutuna bağlı büyüme modelleri geliştirilmiştir [45]. Daha sonraki çalışmalarda bu sapmaların fiziksel nedenleri üzerinde durulmuş ve kinetik modeller yeniden düzenlenmiştir.

Gerçekte büyümedeki saçılmanın varlığının görülmesi 1949 yılına kadar uzanmaktadır [46]. Bir kristali iki eşit parçaya böldüğünde her bir parçanın farklı hızlarda büyüdüğünü deneysel olarak göstermiştir. Benzer olay şekerle yapılan deneyler sonucu [47], tarafından ve  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  için [48], tarafından gösterilmiştir. Daha sonraki yıllarda birçok araştırmacı farklı maddeler için kristal büyümesindeki saçılmaları göstermiştir. Bu konuda oldukça detaylı bir derleme [49], tarafından sunulmuştur. Tablo 1’de kristal büyümesi sırasında saçılma gösteren maddelerle yapılan çalışmaları göstermektedir.

**Tablo 1.** Büyümede saçılma gösteren maddelerle ilgili çalışmalar [47-74].

No	Yazar	Madde	Deneysel Sistem
1	BERGLUND ve K.A. (1983)	Potasyum nitrat	Tek kristal hücresi
2	BERGLUND ve LARSON (1982)	Sitrik asit monohidrat	Tek kristal hücresi
3	BERGLUND ve LARSON (1984)	Sitrik asit monohidrat	Tek kristal hücresi
4	BUNN (1949)	?	Tek kristal hücresi
5	ELANKOVAN, BERGLUND (1987)	Dekstroz	Tek kristal hücresi
6	GARSIDE (1979)	Potasyum şapı	Tek kristal hücresi
7	GARSIDE ve RISTIC (1983)	Amonyum dihidrojen fosfat	Tek kristal hücresi
8	GIROLAMI, ROUSSEAU (1985)	Potasyum şapı	Kesikli kristalizör
9	HEFFELS (1986)	Şeker	-----
10	JANCIC, VAN ROSMALEN, PEETERS (1984)	Potasyum şapı	Akışkan yatak

Tablo 1'in devamı

11	JANSE, JONG (1979)	Potasyum dikromat Potasyum şapı	Akışkan yatak - Kesikli kristalizör
12	JONES, LARSON (1999)	Sodyum nitrat, potasyum sülfat	Tek kristal hücresi
13	KELEŞ, SAYAN, BULUTCU (1996)	Borik asit	Tek kristal hücresi
14	KLUG, ROBERT, PİGFORD, (1989)	Sodyum sülfat	Tek kristal hücresi- Kesikli kristalizör
15	LIANG, HARTEL, BEGLUND (1987)	Şeker	Tek kristal hücresi
16	MATHIS -LILLEY ve BERGLUND (1985)	Potasyum şapı	Tek kristal hücresi
17	MİTROVIĆ, ZEKIĆ, PETRUSEVSKI (1999)	KDP	Tek kristal hücresi
18	NATAL'INA ve TREIVUS (1974)	$KH_2PO_4$	Tek kristal hücresi
19	RAMANARAYANAN (1982)	Amonyum dihidrojen fosfat	-----
20	RAMANARAYANAN, BERGLUND, LARSON (1985)	Amonyum dihidrojen fosfat	Tek kristal hücresi
21	ŞAHİN, BULUTCU (2001)	Potasyum sülfat	Tek kristal hücresi
22	SAHİN, BULUTCU (2002)	Sodium perborat tetrahidrat	Tek kristal hücresi
23	SAHİN, BULUTCU (2003)	Boric asit	Tek kristal hücresi
24	SHANKS and BERGLUND (1985)	Şeker	Tek kristal hücresi
25	TAVARA, GARSIDE (1982)	Potasyum sülfat Potasyum şapı	Akışkan yatak
26	TEODOSSIEV (1987)	Amonyum şapı	Tek kristal hücresi- Kesikli kristalizör
27	WRIGHT ve WHITE (1969)	Şeker	Kesikli kristalizör

Tablo 1'de büyüme hızlarındaki saçılma ile ilgili verilen bütün çalışmalarda kullanılan maddelerin ortak davranışı: a) aynı boyuta sahip ve aynı koşullarda bulunan kristaller farklı büyüme hızlarına sahip, b) Zamana bağlı olarak partikül boyutundaki değişim lineer olması ve bunun boyuta bağlı büyümenin olmadığını göstermesi.

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

Büyüme hızlarında saçılmanın nedenleri ile ilgili ilk görüş Janse [59] ve Bennema [74], tarafından yapıldı. Janse ve De Jong, büyüme hızlarındaki saçılmanın, kristallerin büyüdüğü ortamdaki çözeltinin hızına bağlı olmayıp kristal yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon adımıyla kaynaklandığını ileri sürdüler. Daha sonra bu konuda birçok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda; büyümedeki saçılmanın nedeninin yüzey reaksiyonu ile ilgili olması gerektiğini göstermiştir [59, 74]. Bu saçılmaların açıklanmasında kullanılabilinecek en eski teori Burton, Cabrera ve Frank tarafından geliştirilen BCF teorisidir [75]. Bu teori kristal yüzeyindeki dislokasyon noktalarının dağılımına bağlı olarak farklı büyüme hızlarının olabileceğini göstermektedir [72]. Büyüme hızlarında saçılma sebep olabilecek iki önemli temel neden öne sürmüştür. Bunlar; kristallerin büyüdüğü ortamda bulunan safsızlıkların etkisi ve aynı maddenin aynı kristallerinin farklı yüzeylerinin büyümelerindeki saçılımdır.

Kristal büyüme ortamında safsızlıkların bulunması, büyüyen spirallere başlangıç noktası oluşturabilmekte ve aynı zamanda kristal yüzeyinde bulunan spiralleri bloke edebilmektedir. Garside tarafından büyüme hızlarında saçılma etkisi gösteren diğer olay ise kristal yüzeylerinin farklı hızlarda büyümesidir. Bu olay kristal yüzeylerinin farklı sertliklere sahip olmasında kaynaklandığı ileri sürülmüş ve bu farklılık her bir yüzeyin yüzey yapısını yani farklı hatalara sahip olmasını sağlamakta ve bunların sonucu olarak büyüme hızlarında saçılma sebebiyet vermektedir. Büyüme hızlarındaki saçılımın kristal sertliğine bağlayan bu görüş Budz [76] ve Ulrich [77], tarafından deneysel olarak desteklenmiştir. Botsaris [78], ise yaptığı çalışmalarda aynı kristallerin farklı yüzeylerinin farklı hızlarda büyümesinin kristalizasyon ortamındaki safsızlıklara ve safsızlıkların adsorpsiyonuna bağlı olduğunu gösterdi.

Tüm araştırmacılar büyümedeki saçılmanın kristal büyüme aşamasında yüzeye difüzyonla gelen parçacıkların yüzeye entegrasyonu nedeniyle oluştuğu konusunda aynı fikri



paylaşmaktadırlar. Kristalizasyon bir yüzey olayı olduğu için yüzey özelliklerinin bu olayı etkilemesi doğaldır. Buna karşılık kristal büyümesinin tam tersi olarak kabul edilen çözünme olayının tamamen difüzyon nedeniyle oluştuğu kabul edilmekteydi. Oysa Fabian [79],  $K_2SO_4$  ile yaptıkları çözünme deneylerinde tıpkı büyümedeki gibi bir saçılım olayını belirlemişlerdir. Çözünme bölgesindeki saçılım varlığı Şahin [69, 70], tarafından borik asit ve sodyum perborat tetrahidrat için de deneysel olarak belirlendi. Bu çalışmalarında büyüme ve çözünme hızlarındaki saçılıma kristal yüzeyinde bulunan statik yükün sebep olduğunu öne sürmüş ve deneysel olarak bunu ispatlamışlardır. Bu olgu, çözünmenin de yüzeyin kendine özgü özelliklerinden etkilendiğini göstermektedir. Bu tip özellik gösteren maddelerin özellikle kristalizasyon dizaynı aşamasında değerlendirilmesi için iki temel model geliştirilmiştir.

Bunlar;

- Gelişi güzel saçılma (Randolph Fluctuation ) ya da kısaca RF modeli [72, 80].
- Sabit kristal büyümesi (Constant Crystal Growth ) yada kısaca CCG modelidir [81, 82].
- CCG modelinde her bir kristalin kendine özgü büyüme hızı olduğu varsayımı geliştirilmiş olup, bu durum aynı ortamda büyüyen iki insanın farklı uzama hızları sonucu farklı boylara sahip olmasına benzemektedir.

Tüm araştırmacılar büyümedeki saçılmanın kristal büyüme aşamasında yüzeye difüzyonla gelen parçacıkların yüzeye entegrasyonu nedeniyle oluştuğu konusunda aynı fikri paylaşmaktadırlar. Kristalizasyon bir yüzey olayı olduğu için yüzey özelliklerinin bu olayı etkilemesi doğaldır. Buna karşılık kristal büyümesinin tam tersi olarak kabul edilen çözünme olayının tamamen difüzyon nedeniyle oluştuğu kabul edilmekteydi. Önceki bilgilerin tamamen doğru olmadığını gösteren bu olgu, çözünmenin de yüzeyin kendine özgü özelliklerinden etkilendiğini göstermektedir.

## **2.5. Kristal Büyüme Teorileri**

Kritik boyuttan daha büyük nükleiler stabil nükleiler olup aşırı doygun bir çözeltide oluştuktan sonra gözle görülebilecek seviyede büyümeye başlarlar. Çok sayıda kristal

büyüme teorisi sürülmesine rağmen burada önemli olan birkaç tanesi verilecektir. Çok sayıda kristal teorilerin tarihsel gelişimi ve aradaki bağıntıları araştırmak amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır [12, 83-86]. Bu teorilerden bazıları aşağıda verilmiştir.

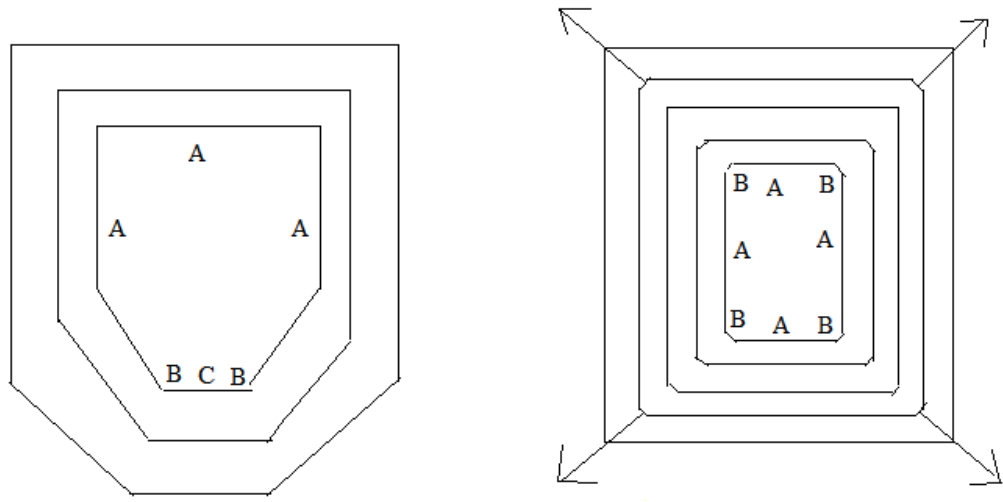
### 2.5.1. Yüzey Enerji teorisi

1878 Gibbs [88], kendi çözeltisinde büyüyen kristalin çözelti ile dengeye gelmesi durumunda sabit basınç ve sabit sıcaklıkta toplam serbest enerjinin minimum bir değerde olacağını belirtmiştir. Eğer birim hacim başına düşen serbest enerji sabit kristalin bütün

yönleri için sabit olduğu düşünülürse  $\sum_{i=1}^n a_i \cdot g_i = \text{minimum}$  burada  $a_i$ ,  $n$  yüzeyle sınırlı

$i$ 'nci yüzeyin alanını,  $g_i$ ;  $i$ 'nci yüzeyin birim alanına düşen serbest yüzey enerjisine düşen serbest enerjidir. Bu yüzden eğer bir kristal aşırı doymun bir çözeltide büyümeye bırakılırsa kristal çözeltiyle dengeye gelene kadar farklı yüzeylerine büyür ve bütün kristal yüzeylerinin toplamı minimum bir enerjiye sahiptir. Fakat daha sonraları Wulff göstermiştir ki, kristallerin dengeye varma şekli yüzeylerinin serbest enerjilerine bağlı olduğu ve o kristal yüzeylerinin yüzey enerjileri ile orantılı bir hızda büyüdüklerini önerdi.

Yüzey enerjisi ve yüzeylerinin büyüme hızları ancak kristal şebeke örgüsünün yoğunluğuna ve karışıklığı ile ters orantılı olmalıdır. Bu yüzden düzensiz yapıya sahip olan yüzeyler daha hızlı bir şekilde büyümesi beklenir. Başka bir deyimle yüksek yüzey indeksli daha düşük olanlardan daha hızlı büyür. Kristal yüzeylerin büyüme hızları o yüzeylere dik yöndeki dışarıya doğru büyümesiyle ölçülür. Gerçektende kristallerdeki sabit yüzey açıları devam ettiği sürece büyüme ve çözünme boyunca yüzeydeki değişimler birbirine paralellik arz eder. Fakat rastgele yapıda olan yeni bir geometrisi olmayan kristallerin durumu farklılık arz etmekte olup büyüme hızı yüzeyden yüzeye değişiklik gösterir.



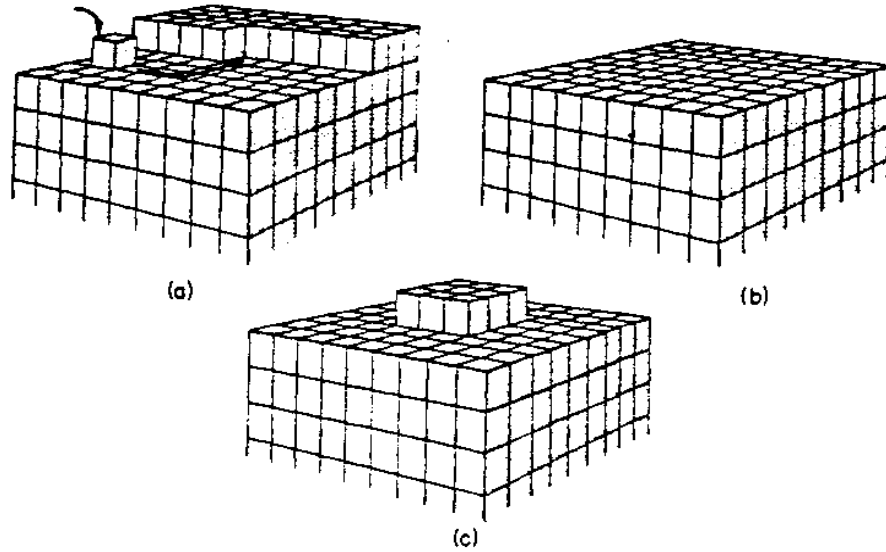
**Şekil 2.4.** Kristal yüzey Büyüme Hızları: (a) Değişmeyen kristal ; (b) Örtüşen Kristal

Büyüyen bir kristalin geometrisini bozmadan ideal bir şekilde büyüdüğünü göstermektedir. Böyle kristallere “değişmeyen” kristaller olarak isimlendirilir. Bu şekilde 2 A yüzeyi de aynı hızda büyümekte daha küçük olan üç yüzeyleri de daha hızlı daha büyümekte en küçük olan C yüzeyleri de en hızlı büyümektedir. Benzer olarak fakat bunun tam tersine bu tip bir kristallerin çözültide çözünmesi olarak görülür. Bu durumda C yüzdesi diğer yüzeylerden daha hızlı çözünür. Fakat pratikte kristaller büyürken geometrik şekillerini koruyamazlar; bu durumda daha küçükler daha hızlı büyür teorisi elemine edilir. Ve bu tip bir yaklaşım “üst üste binme olarak bilinir. Şekil 2.4. (b) böyle bir kristalin farklı adımlarda büyümesini göstermektedir. Bu şekle göre en küçük olan b yüzeyi a’dan hızlı büyümekte fakat daha sonra kaybolmaktadır. Şu ana kadar kristal büyümesinin yüzey enerji teorisini ifade eden genel bir eşitlik kabul edilebilmiş değildir. Çünkü bu teoriyi destekleyen az olay vardır. Bu teori hala dikkat çekmeye devam etmekle birlikte bu teorideki en büyük açıklanamayan eksiklik, kristalizasyonda aşırı doymunluğun ve çözelti hareketlerinin kristal büyüme hızı üzerine etkisini açıklayamamasıdır.

### 2.5.2. Adsorbsiyon Tabaka Teorileri

İlk olarak (Volmer) tarafından kristal yüzeylerinde molekül veya katı atomlarının tabakalar halinde adsorbsiyonun varlığı büyüme mekanizmasının temelini olarak görülmüştür. Çok sayıda bilim adamı Volmerin bu orjinal fikrine katkıda bulundu. Volmer teorisi veya başka bir deyimle Gibbs – Volmer teorisi dinamiğine dayanan bir teoridir. Bu teoriye göre kristalize olan maddenin birim kristal yüzeyine varlığında hemen şebekeye bağlanmaz. Fakat sadece serbestlik derecelerinin birini kaybeder ve kristal yüzeyi boyunca kolaylıkla hareket eder (Yüzey Difüzyonu).

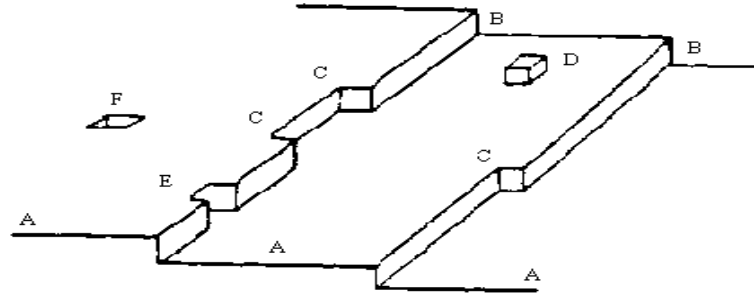
Bu yüzden kristal ünitesinin üstünde zayıf bir adsorbsiyon tabakası vardır ve dinamik denge bu tabakayla çözelti arasında sağlanır. Bu adsorbsiyon tabakası veya üç faz olarak isimlendirilir. Kristal büyümesinde ve ikincil nükleasyonun oluşumunda oldukça etkin rolü vardır. Bu adsorbsiyon tabakasının kalınlığı 10 nm’i geçmez ve genellikle 1 nm yakınlarındadır.



**Şekil 2.5.** Çıkıntısız kristal büyütme yöntemi a) İstenilen pozisyona hareket,

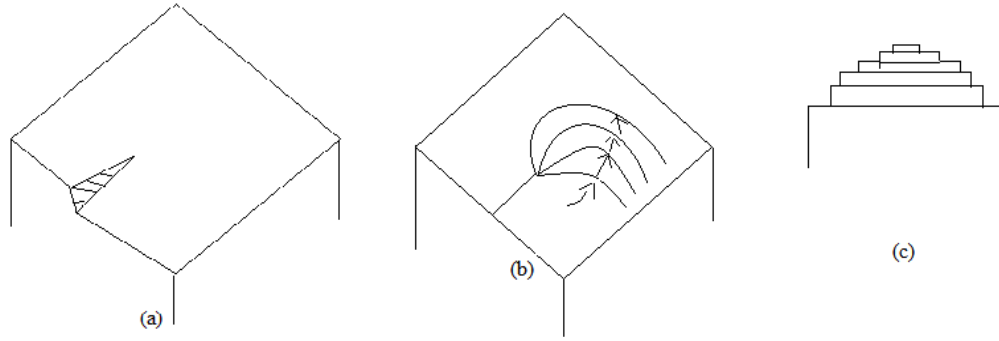
b) Tamamlanmış tabaka, c) Yüzey Nükleasyonu

Atom iyon ve moleküller aktif merkezlerin en büyük olduğu çekim kuvvetlerin yönündeki şebekeye bağlanırlar ve ideal şartlarda bütün yüzey tamamlanıncaya kadar bu bağlanmalar devam eder [89]. Büyüyen bir kristal yüzeyi ile bir teori ortaya atmış ve düz tabakalı kristal yüzeyi mono atomik yükseklikte hareket ettiği ve bu mono atomik yüksekliklerin bir veya daha fazla yükseltiden meydana geldiğini ifade etmiştir. Bu modele ait gösterim şekil 2.6' da gösterilmiştir.



**Şekil 2.6.** Kosel modelinin bir kristal yüzeyinde büyümeyi gösteren düz yüzey (A) basamaklar (B), kırıklar (C), yüzeyde adsorpsiyonla büyüyen üniteler(D), kenar boşlukları (E), yüzey boşlukları (F)

Büyüme üniteleri sekilerdeki kristaller arasında bağlantıyı kurar; sekiler bütün yüzey boyunca tamamlanıncaya kadar hareket eder. Yeni bir adım yüzey nükleasyonunu oluşturur ve Bu olay genellikle köşelerden başlar. Bir kristalin yüzeyi ne kadar çok seki ile kaplanırsa büyüme hızı bu şekilde belirlenebilir. Fakat ne yazık ki bu maksimum büyüme hızlarındaki seki sayısı her zaman aynı değildir. Bilindiği gibi kırılan bir kristalin yüzeyi hızlı bir şekilde büyüyerek tepecik oluşturur ve daha sonra ise büyüme hızı oldukça düşer. [90]'da şöyle bir ikileme ortaya atmıştır. Çok az sayıda kristallerin tabaka tabaka ve mükemmel büyüyeceğini ortamdaki çeşitli etkilerden dolayı ifade etmiştir. Çoğu sayıda kristaller yüzeyde adımların oluşmasına sebep olan düzensizlikler içerir ve bunun sonucu olarak büyüme hızı bastırılır. Bunlardan bir tanesi de burğu düzensizliği olup kristal büyümesi için oldukça etkindir. Kristal yüzeyinde burğu düzensizlikleri oluştuğunda kristal yüzeyi spiral oluşturacak şekilde büyür. Şekil 2.7. burğu düzensizliğinden başlayıp spiral şeklindeki büyümesini göstermektedir.



**Şekil 2.7.** Burgu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi

Spiralin kavisli maksimum bir değeri aşmayıp bu değeri; 2 boyutlu nükleasyon için kritik çapa bağlı olarak belirlenir. Çok sayıda düzensizlik içeren kristal yüzeylerin davranışı aynı özellik taşıyan tek bir kristalin davranışı ile aynıdır. Burton, Cabrera ve [91] (BCF), spiral şeklinde büyüyen kristaller için bir teori geliştirmişlerdir. Bu teoriye göre büyüme hızı ile aşırı doymunluk arasındaki ilişkisi

$$R = A\delta^2 - \tanh(B/\delta) \quad (2.19)$$

Bu eşitlikte geçen R büyüme hızı,  $\delta =$  aşırı doymunluk,  $\delta = S - 1$  burada  $S = C/C^*$ , A ve B sıcaklığa bağlı birer sabittir. Eşitlik 2.19'de düşük aşırı doymunluklarda (BCF) eşitliği R  $\propto \delta^2$  olur. Fakat yüksek aşırı doymunluklarda R  $\propto \delta$  olur. Diğer bir deyimle aşırı doymunluğun artmasıyla lineer büyüme hızı üstel olarak değişmektedir.

Chernov [92], tarafından önerilen hacim difüzyon modelinde aynı sonucu vermektedir. Şunu vurgulamak gerekir ki (BCF) teorisi buhar fazındaki kristal büyümeleri için türetilmiştir. Fakat daha sonra çözelti fazı için uygulamaktır. Fakat her iki sistemde sistemlerin karmaşık olmasından dolayı birbiri ile bağdaştırmak mümkün değildir.

### 2.5.3. Difüzyon-Reaksiyon teorileri

Bu teorinin esası Noyes [93], tarafından atılmış olup bu teoriye göre büyüyen bir kristalin katı birikimi difüzyon prosesi tarafından kontrol edilmektedir. Aynı şekilde bu teori kristalizasyonun çözünmenin tersi olduğu ve her iki prosesinde çözelti ile katı yüzeyi

arasındaki konsantrasyon farkı tarafından kontrol edildiği kabul edilmiştir ve bu amaçla kristalizasyon için aşağıdaki gibi eşitlik önerilmiştir.

$$\frac{dm}{dt} = km \cdot A(C - C^*) \quad (2.20)$$

Burada m, t zamanında katı yüzeyinde biriken katı miktarı, A kristal yüzey alanı, C çözültideki katı konsantrasyonu (Aşırı doyumluk, C\* denge doyumluk konsantrasyonu, km kütle transfer katsayısı) Bu teori aynı zamanda büyüyen kristal ile çözülti arasında katı moleküllerinin difüze olduğu oldukça ince bir durgun tabakanın olduğunu kabul etmişler ve [94]'teki eşitlik 2.21'de aşağıdaki gibi modifike etmiş;

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{F} \cdot A(C - C^*) \quad (2.21)$$

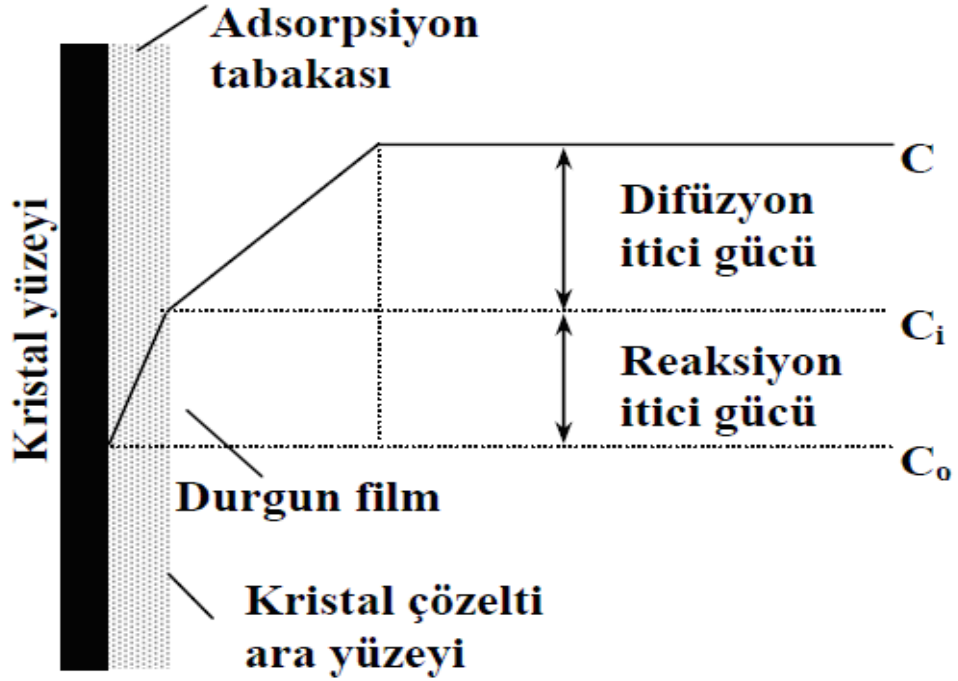
Burada D difüzyon sabiti  $\delta$ = difüzyon tabakasının kalınlığı katı-çözülti arasındaki hıza karıştırma hızına vb. şeylere bağlıdır. Bu teoriyle ilgili önemli bir çalışmada [95], tarafından refraktive indeksi ölçülerek yapılmış olup, bu ölçümlerde sulu çözültide büyüyen NaCl'ün yüzeye yakın çözülti konsantrasyonlarının doyum olmayıp aşırı doyum olduğu belirlenmiştir.

Bütün bu bilgiler ışığında kristal büyümesinin difüzyon teorisinde kayda değer modifikasyonlar yenilikler Berhoud [96] ve Valetton [97], tarafından ileri atılmış olup buna göre kristal büyümesi 2 adımda meydana gelmektedir. Bunlar katı moleküllerin kristal şebekesine yerleşmesini ifade eden birinci derece kontrollü reaksiyon adımıdır. Bu iki adım farklı konsantrasyon itici güçleri tarafından kontrol edilmiş olup aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot A(C - C_i) \quad \text{Difüzyon Adımı} \quad (2.21)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r \cdot A(C - C^*) \quad \text{Reaksiyon Adımı} \quad (2.22)$$

Bu eşitliklerde geçen  $k_d$ , kütle transfer katsayısı,  $k_r$  yüzey reaksiyonundaki reaksiyon hız sabiti,  $C_i$  kristal çözelti yüzeyinde çözeltideki katı konsantrasyonudur. Bu iki adımı içeren şekilsel gösterimi aşağıdaki gibi yazabiliriz.



**Şekil 2.8.** Kristal yüzeyindeki konsantrasyon değişimleri

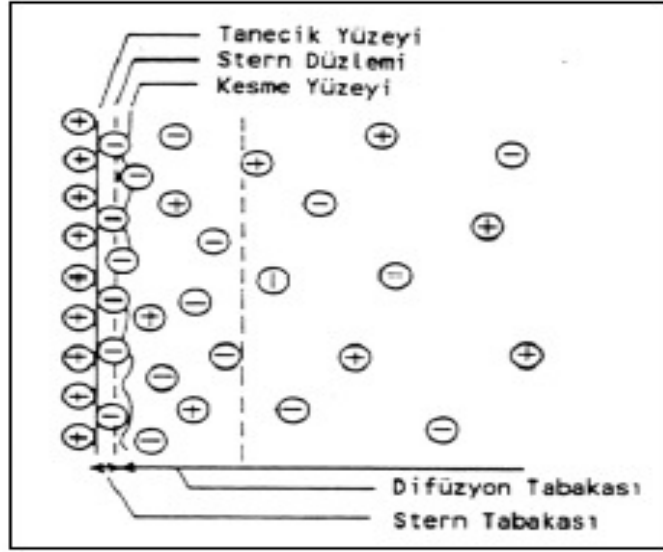
Noyes ve Whitney, büyümekte olan bir kristalin yüzeyine katı madde birikimini, bir difüzyon prosesi olarak tanımlayan ilk kişilerdir. Bunlar, kristalizasyon olayını çözünme olayının tersi olarak görerek her iki prosesin katı madde yüzeyi ile çözelti arasındaki konsantrasyon farkı tarafından kontrol edildiğini bulmuşlar [93].

### 2.5.3. Elektriksel Yüklerin Kristal büyüme Hızı Üzerine Etkisi

Elektriksel olarak yüklü bir yüzey; elektrolit bir çözelti ile temas ettiği zaman zıt yüklü iyonların birbirini çektiği ve benzer yüklü iyonların birbirlerini ittikleri bilinmektedir. Böyle bir etkileşim sonucunda yüzey etrafında birbirine paralel iyonik atmosferden oluşan iki tabaka meydana gelmektedir. Yüze potansiyel kazandıran birinci tabaka yüzeyin üzerinde, yüzey ile ters işaretli olan ise hemen yüzeyin yanında yer almaktadır. Bu yapı



elektriksel çift tabaka veya (Stern Tabakası) olarak adlandırılmaktadır [98]. Elektriksel çift tabaka filtrasyon olayında, ıslanma özelliklerinin değişiminde, koloidal etkileşimlerde, kolloidlerin kararlığında ve partiküllerin büyümelerinde en önemli rolü oynamaktadır. Bu yüzden elektriksel çift tabakanın yapısı hakkında birçok model ve teori ortaya atılmıştır [99].



**Şekil 2.9.** Elektriksel çift tabakanın gösterimi

Elektriksel çift tabaka ile ilgili ilk çalışmalar 1871 yılında Helmholtz tarafından yapılmıştır. Helmholtz ters yüklü iyonların yüzey yükünü nötralize edecek şekilde yüzey boyunca bir tabaka halinde sıralandığını ileri sürmüştür. Geliştirdiği modelde elektriksel potansiyel yüzeyde belirli bir değerden ( $\phi_0$ )'dan başlayarak azalmakta ve ana çözelti sıfır değerine ulaşmaktadır. Gouy ve Chapman iyonların termal hareketlere maruz kaldıklarını ve bu sebeple belirli bir konumda sürekli durağan olamayacaklarını ileri sürmüşlerdir. 1924 yılında ise Stern yukarıda bahsedilen iki modelinde yetersiz kaldığını ve en doğru modelin bu iki modelin birleştirilmesi olduğunu ileri sürmüştür

## 2.6. Bor Hakkında Genel Bilgiler

Bor (B, periyodik cetvelin 5. elementi, atom ağırlığı 10,8) doğada genelde boratlar olarak adlandırılan bileşikleri halinde ve tüm yer kabuğunda yalnızca 10 ppm oranında bulunur. Ancak geniş kapsamlı kullanım alanlarıyla bor cevherleri ve bileşikleri günümüz modern ve ileri teknoloji endüstrilerinin önemli bir girdisidir. Medeniyetlerin ortaya çıkışından (M.Ö. 8. yy) bu yana kullanıldığı bilinen bor bileşiklerinin en önemli kullanım alanları; cam, sır, frit ve emaye üretimi, alev almayı geciktiriciler, yakıtlar, temizleme ve ağartma, elyaf ve kompozitler, metalürji, zirai, tıbbi ve nükleer uygulamalardır.

Türkiye’de bor madenciliği 1865’de Compaigne Industrielle des Mazures tarafından Susurluk ilçesinin 9 km güneyinde, Aziziye köyündeki yatakta başlamıştır. 1956’da Emet yakınlarında bulunan kolemanit yataklarını Etibank’ ın işletmeye başlaması ve 1971-1978’de bor madenciliğinin devletleştirilmesine kadar çeşitli yerli ve yabancı şirketler tarafından işletilmiş ve hiçbir katma değer elde edilmeden ham maden olarak ihraç edilmiştir. Türkiye’de bor madenlerinin devletleştirilmesinden sonra, Etibank madenlerde konsantratörlerin yanında, Bandırma ve Kırka’da bor cevherlerinden temel bor bileşiklerini üreten tesisler kurmuştur. Bor bileşikleri üretim tesislerinin kurulmasında teknoloji alımında sorunlar yaşanmış, eski teknolojilerin yarattığı çeşitli sorunların giderilmesi için çaba gösterilmiş ve geliştirmeler yapılmıştır. Bu raporda bor cevherleri ve bileşikleri ile ilgili çeşitli veriler değişik kaynaklardan derlenmiştir. Ancak pek çok kaynakta çelişkili rakamlara rastlanmaktadır. Bunun temel nedenleri verilerin hesaplanmasında kabul edilen esasların belli olmaması, verilerin azlığı nedeniyle sağlıklı olmayan tahminlerin yapılmış olması, farklı ürün gruplandırılmalarının yapılması ve hatta ticari nedenlerle verilerin saptırılmasıdır. Ancak bu çelişkiler Türkiye açısından yapılan yorumları pek etkilememektedir.

### 2.6.1. Bor Elementi

Bor (B) elementi periyodik tablonun IIIA grubundaki tek ametaldir. Atom ağırlığı 10.81 g/mol, atom numarası 5 olan bor elementi grubundaki diğer elementlerden ziyade daha çok

Karbon (C) ve Silisyuma (Si) benzer. Doğada %19.10-20.31 oranında bulunan  $^{10}\text{B}$  ve %79.69-80.90 oranında bulunan  $^{11}\text{B}$  olmak üzere iki kararlı bor izotopu vardır. Bu izotoplardan  $^{10}\text{B}$  maden cevherinin çoğu Türkiye'den olmak üzere Türkiye ve Kaliforniya'dan elde edilir.  $^8\text{B}$ ,  $^{12}\text{B}$  ve  $^{13}\text{B}$  izotopları ise bir saniyeden daha az yarılanma ömrüne sahiptir. Termal nötronların absorpsiyonu için gerekli geçiş bölgeler  $^{10}\text{B}$  izotopunda çok fazla bulunur ( $3.835 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$  (3835 barn)). Bu nötron absorpsiyonu  $\alpha$ -partiküllerini oluşturur.

Borun evrensel bolluğu çok düşüktür. Ancak meydana gelişi iki nedenden dolayı çok şaşırtıcıdır. İlki, bor izotopları bir yıldızın termonükleer reaksiyonlarının oluşum zincirinde bulunmaz. İkincisi ise bor bir yıldızın aşırı termal koşullarında ortamda bulunamaz. Bu nedenle borun oluşumunun spallation denen bir proste interstellar gazın kozmik ışın bombardımanından meydana geldiği ileri sürülmektedir [100]. Bor ton başına 3 g lık bir konsantrasyonla yer kabuğunda bulunan en yaygın 51. elementtir. Doğada en çok bulunan bor mineralleri alkali ve toprak alkali boratlar olup bunlar; boraks,  $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , kernit,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , kolemanit,  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve uleksit  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'dir.

### 2.6.1.1. Bor elementinin özellikleri

Elementel bor başlıca üç durumdan etkilenen kompleks bir kimyaya sahiptir. Bunların ilki, bor yüksek bir iyonlaşma enerjisine sahiptir. 1. iyonlaşma potansiyeli 8.296 eV, 2. iyonlaşma potansiyeli 23.98eV, 3. iyonlaşma potansiyeli 37.75 eV' tur. İkinci durum bor küçük boyutlu bir atomdur. Üçüncü olarak borun elektronegatifliği (2.0), elektronegatifliği 2.5 olan karbon ve 2.1 olan hidrojene benzer sonuçlar verir.

Borun elektronik yapısı  $1s^2 2s^2 2p^1$  dir ve 3 değerlik elektronuna sahiptir. Diğer IIIA grubu elementlerine gelince yüksek iyonlaşma enerjisinden dolayı tek değerlikli bileşikler hakkında bilgi yoktur. Bor trikovalent bileşikler oluşturur.  $\text{BX}_3$ , X=halojenler, alkiler gibi. Bu bileşikler  $120^\circ$  lik bağ açısına sahiptir. Bu bileşikler, borun boş p orbitallerinin elektron çifti alıcı yani Lewis asidi gibi davranmasıyla oluşur. Alüminyum alkil ve halojenürleri elektron eksikliğini doldurmak için dimerleşir. Ancak bor atomu güçlü bir şekilde koordine

olamayacak kadar küçüktür. Bor oksijen içeren boratlar, poliboratlar, borosilikatlar, peroksoboratlar vb. gibi bileşikler için yüksek aktifliğe sahiptir. Bor diğer bor bileşiklerini ve borik asidi oluşturmak için 100 °C 'nin üstünde bir sıcaklıkta suyla tepkime verir.

Bor karbona nazaran elektronu eksik olduğu için, bir elmas kafesinde karbonla yer değiştirdiğinde kafeste elektron boşluklarına (hollerine) neden olur. Bu kafes boşluklarını doldurmak için elektronlar hareket ettiğinden dolayı, elmas infrared ışığı absorplar. Böylece Hope elması ve diğer mavi renkli elmaslardaki mavi renk bu şekilde oluşur.

Bor, grafitle izoelektronik olan B-N bileşiklerini oluşturur. Küçük boyut interstitial alaşım tipi metal boritlerin oluşumunda önemli bir rol oynar. Bor, titanyum, zirkonyum ve hafniyum gibi kendisinden daha az elektronegatif olan metallerle boritleri oluşturur.

Borun elektron boşluğu sıradan iki elektronlu bağ oluşumuna izin vermez. Bor çok merkezli bağlar oluşturabilir. Bu yüzden bor hidrürler hidrokarbonlardan tamamen farklı bir yapıya sahiptir. 3/2 spine sahip olan <sup>11</sup>B çekirdeği bor nükleer magnetik rezonans spektroskopisinde kullanılır.

Kristal bor çok inerttir. Düşük saflık oranı, yüksek sıcaklıklar ve kristaldeki zayıf noktalar veya kristal içindeki değişikliklerin hepsi kimyasal tepkinirliği artırır. Kimyasal analizde boru çözmek 2/1 oranında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> (derişik) karışımı için kullanılır, fakat bor kaynayan HF veya HCl' de çözünmez. Ayrıca bor 500°C'nin yukarısında derişik NaOH' e karşı tepkinir değildir. Oda sıcaklığında F<sub>2</sub> ile tam olarak tepkime verirken, sadece O<sub>2</sub> ile yüzeysel olarak tepkimeye girer.

Elementel bor fiziksel özellikleri özellikle saflık ve kristal oluşumundan etkilenir. Amorflu toz şekline ek olarak, bor 4 kristal şekle sahiptir: α-rombohedral, β-rombohedral, α-tetragonal, β-tetragonal. α-rombohedral şekli 2180 °C' de erir ve 3650°C'de süblimleşir. Yoğunluğu 2.45 g/mL'dir. Karşılaştırmalı olarak amorf bor 2300°C'de erir ve yaklaşık 2250 °C' de süblimleşir ve yoğunluğu ise 2.35g/ml' dir.

Bor, Mohs skalasına göre 9.3' lük bir sertliğe sahiptir. Bu sertliğinden dolayı ışın kırıcı bir katı olarak kullanılır. Oda sıcaklığında çok düşük elektrik iletkenliğine sahiptir ( $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). Öyle ki bor bu haliyle yarı iletken olarak sınıflandırılır. Bu değerler  $\alpha$ -rombohedral için geçerlidir. Borun  $\alpha$ -rombohedral şekli en basit kristal yapıya sahiptir. Bu yapı biraz deforme olmuş küp şekline benzer. 1200 °C' de  $\alpha$ -rombohedral bor sıkışır ve 1500 °C'de  $\beta$ -rombohedral bora dönüşür. Bu termodinamik olarak borun en kararlı formudur. Birim hücrede 104 bor atomu vardır. Merkezde  $B_{12}$  ikosahedron ve dışa dönük 12 pentagonal bor atomu pramidleri bulunur. Ek olarak 20 bor atomu kompleks koordinasyonu tamamlar [100].

### 2.6.1.2. Borun hazırlanması

1807' de Sir Humphry Davy tarafından keşfedilip isimlendirilen amorf bor ilk olarak borik asidin elektroliziyle elde edildi. 1808'de bor borik asidi indirgemek için potasyum kullanılarak üretildi. Başlangıçta reaksiyonlar %50' den daha az bor içeriğiyle sonuçlandı. % 90'ın üzerinde saflıkta bor üretimi yapılan proses ise 1892'de borik asidin magnezyumla indirgenmesiyle geliştirildi. Magnezyumla borik asidin indirgenmesi olan Moissan prosesi bor üretiminde en yaygın bir şekilde kullanılan ticari bir prosestir. Borik asidin indirgenmesinde kalsiyum ve potasyum gibi birçok reaktif kullanılmasına rağmen en etkin olan madde magnezyumdur.

Bu proses % 90–92 saflıkta ürün verir. Proseste oluşan magnezyum oksidi ayırmak için karışım asitle ekstrakte edilir. Sonra birkaç kez yıkanarak kurutulur. Kimyasal işleme bu saflık % 95–97' ye artırılır. Bor öğütülür ve yaklaşık 1 mikrometre boyutlu partiküller halinde kullanılır hale getirilir. 1909' da ise %99' un üzerinde saflıkta bor triklorürün alternatif akım arkı kullanılarak hidrojenle ayrışması ile elde edildi. Bu üç metot yani elektrolitik indirgeme, kimyasal indirgeme ve termal ayrışma hala laboratuarlarda kullanılır. Yüksek saflıktaki bor (% 99'dan daha büyük) diboran,  $B_2H_6$ , gibi bor hidrürlerin termal ayrışmasıyla %99 saflıkta elde edilir. Bir başka ticari proses % 99' dan daha fazla bor saflığında verim verir. Bu proseste di boran gibi bor hidrürler termal olarak ayrıştırılır [101]. Çünkü sadece bor ve hidrojen başlangıç materyalinde bulunur. Kirlilik en az

seviyede ve mikrometrenin altındaki tozlar gaz nükleasyon prosesiyle oluşturulur. Borun oluşum kinetikleri literatürde geniş bir şekilde tartışılmıştır [102].

### **2.6.1.3. Borun uygulama alanları**

Bor elementi metalürjiden elektroniğe kadar çok çeşitli endüstri kollarında kullanılır. Diğer uygulama alanları seramik, piroteknik ve nükleer kimyadır. Bor toksik değildir. Yinede işyerlerinde bor tozunu teneffüs etmekten kaçınılmalıdır. Borun diğer metallerle oluşturulan karışımları çeliği sertleştirmek için [103, 104], turbojet motorlarında bakırın iletkenliğini artırmak için ve pirinç ve bronz alaşımlarının yapımında deoksitleyici ve degazlaştırıcı madde olarak kullanılır. Bunlara örnek ferrobör ve mangan bor alaşımlarıdır.

Bir diğer metalürjik uygulama alanı bor yanında demir, nikel veya kobalt içeren amorflu magnetik alaşımların yapımıdır. Bor güç dönüştürücülerde gerilimi yüksek voltajdan düşük seviyeye çekmek için ham mıknatıs olarak kullanılır.

Kalıcı magnetik özelliklere sahip bir diğer materyal neodymium-demir-bor,  $Nd_2Fe_{14}B$ 'dur. Pechiney Group' un üyesi olan Aimants Ugima hem Birleşik Devletler'de hem de Avrupa'da nadir toprak magnetlerinin üretimine liderlik yapar. Japon Sunitomo Special Metals firması Neomax ticari ismiyle anılan bu nadir toprak magnetlerini (mıknatıslarını ) üretir. 1987' de ilk dünya solar meydan okuma yarışını (The First World Solar Challenge Race)  $Nd_2Fe_{14}B$  kullanılarak üretilen elektrik motoru kazandı. Ayrıca bilgisayar ciplerinin düğmeleri ve hoparlör gibi elektronik aygıtları yapmak için kolaylıkla şekillendirilebilen  $Nd_2Fe_{14}B$  bağlı polimer maddeler patentleşmiştir.

Polikristal silisyum karbit,  $SiC$ , olan seramik bor ve  $\beta$ -silisyum karpit kullanılarak hazırlanmıştır [105]. Bor sinterleşmiş gövdeyi yoğunlaştırmak için ağırlıkça % 3–0.3 oranında kullanılan sinterleştirici bir maddedir. Artan yoğunluk mukavemeti artırır.

Bor lifleri tungsten teli üzerine bor triklorürün kimyasal buhar birikmesiyle oluşturulur. Yüksek performans arttırıcı (kuvvetlendirici) bor fiberler 10–20 mm çapında elde edilebilir. Bunlar başlıca epoksi reçinelerinde alüminyum ve titanyum da kullanılır. Ticari olarak golf

kulübü şaftlarında, tenis racketlerinde ve olta çubuğunda kullanılır. Bunların yanında başlıca kullanım alanı havacılık endüstrisidir.

Bor jetlerde katı yakıt olarak kullanılmak üzere üzerinde çalışmalar yapılan önemli bir maddedir [106, 107]. Bunun yanında ince partiküllü (ortalama 0.3 µm boyutlu ) bor ise roketlerde gaz üreten katı yakıt olarak kullanılmaktadır [108].

Bir oksit ile karıştırılan bor piroteknik olarak kullanılır. Böylece askeri açıdan füze, mermi gibi savaş gereçlerinin yapımında kullanılır. Bununla beraber otomobillerdeki güvenlik aksesuarı olan hava yastığında kullanılır. Bu sayede hava yastığını tehlike anında azotla dolduran sodyum azid başlatılır [109]. Diğer bor bileşikleri de hava yastığı ve piroteknik uygulamalarında kullanılabilir.

## **2.6.2 Bor Oksit**

Formül ağırlığı 69.62 g/mol olan boroksit,  $B_2O_3$ , tek ticari önemi olan oksittir. Diboran trioksit, borik anhidrür ya da susuz borik asit olarak da bilinir.  $B_2O_3$  normal olarak camsı halde bulunur. Camsı form renksiz, sert, kaba cam benzer bir katıdır. Bu renksiz camsı katı 4 Mohs sertliğine sahiptir ve yükselen sıcaklıklarda borik asidin dehidrasyonu ile hazırlanır. Oda sıcaklığında biraz hidroskopiktir. Borik oksit ( $B_2O_3$ ) iki kristal formda bulunur.  $B_2O_3$ 'ün en yaygın kristal şekli hegzagonal veya alfa-formudur. Uygun basınçta 200-250 derecede kristalize olur. Daha az görülen monoklinik beta- formu ise 4000 MPa da ve 600 °C kristallenir. Tarihsel olarak sıvı ve camsı  $B_2O_3$  moleküler yapılarında bir tartışma mevcuttur. Yapının üçgensel  $BO_3$  ve boroksol halkalarının gelişigüzel dağılması ile oluştuğuna inanılır.

### **2.6.2.1. Kimyasal Özellikler**

Ergimiş  $B_2O_3$  1000 °C' yi aştığında birçok metal ve alaşım için koroziftir. Bu  $B_2O_3$ 'ün ergime sıcaklığını azaltma özelliğindedir. Bu, bor elementin metal yüzeyini temiz ve oksijen saldırılarına karşı hassas yapmasından dolayıdır.  $B_2O_3$  ün yüksek sıcaklıklarda Mg, Al ve alkali metallerle indirgenmesi  $B_{12}O_3$  gibi suboksitler oluşturur.

### 2.6.2.2. Boroksit Üretimi

Yüksek saflıkta  $B_2O_3$  (% 99) rafine Borik asit'in eritilmesi ile oluşturulur. Boroksit aynı zamanda amonyum pentaboratın (500-900 °C) termal bozunması ile de oluşur.  $(NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O)$  [110].

### 2.6.3. Borat Mineralleri

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

**Çizelge 2.2.** Borat mineralleri

Mineral	Bileşik formülü	% $B_2O_3$ (ağırlıkça)
Sassolit	$B(OH)_3$	56.3
Boraks(tinkal)	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10 H_2O$	36.5
Tinkalkonit	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4.67 H_2O$	48.8
Kernit	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$	50.9
İnyoit	$2CaO \cdot 3 B_2O_3 \cdot 13 H_2O$	37.6
Meyerhofferit	$2CaO \cdot 3 B_2O_3 \cdot 7 H_2O$	46.7
Kolemanit	$2CaO \cdot 3 B_2O_3 \cdot 5 H_2O$	50.8
Prikeit (pandermit)	$4CaO \cdot 5 B_2O_3 \cdot 7 H_2O$	49.8
Üleksit	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5 B_2O_3 \cdot 16 H_2O$	43.0
Probertit	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5 B_2O_3 \cdot 10 H_2O$	49.6
Hidroborasit	$CaO \cdot MgO \cdot 3 B_2O_3 \cdot 6 H_2O$	50.5
İnderit	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15 H_2O$	37.3
Szaibelit (asharit)	$2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$	41.4
Datolit	$2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	21.8
Hawlit	$4CaO \cdot 5 B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 5 H_2O$	44.4



Çeşitli alkali ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki çözünürlükleri Çizelge 2.3' te verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Alkali metal ve amonyum boratların farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerdeki çözünürlükleri.

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

**Çizelge 2.3'ün (Devamı)**

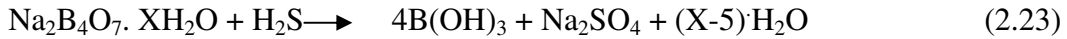
Bileşik	Konsantrasyon, Kütlece %					
	50	60	70	80	90	100
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20.88	24.34	27.98	31.7	36.2	41.2
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.50	3.76	4.08	4.35	4.75	5.17
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.84	8.43	9.43	10.5	11.8	13.4
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	21.72	26.88	32.25	38.1	44.3	51.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9.55	15.90				
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$		16.40	19.49	23.3	28.37	34.63
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		14.82	17.12	19.8	23.31	28.22
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		38.3	40.7	43.7	47.4	52.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6.88	9.05	11.7	14.7	18.3	22.3
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24.0	28.4	33.3	38.2	43.2	48.4
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	46.1	47.2	48.2	49.	50.3	
$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6.52	8.69	11.4	14.3	18.1	23.75
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^h$	6.4	8.31	10.5	13.8	18.0	23.45
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21.2	27.2	34.4	43.1	52.7	
$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	14.4	18.2	22.4	26.4	30.3	

## 2.6.4 Borik Asit

Borik asit ismi Ortorombik borik asit ile ilgili ve ticari değeri olan yapı bu olup doğada da Sasolit mineralleri olarak bulunur. Metaborik asidin 3 farklı kristal yapısı bulunmaktadır. Borik asidin bu yapıları boroksit hidratları,  $B_2O_3 \cdot 3H_2O$  (Ortorombik asit) ve metaborik asit için  $B_2O_3 \cdot H_2O$  olarak görülebilir.

### 2.6.4.1. Borik asit üretimi

Borik asidin çoğunluğu inorganik bir boratla sülfürik asidin reaksiyonu ile üretilmektedir. A.B.D’ de sodyum boratlar kullanılırken. Avrupa da ise genellikle kalsiyum boratlar kullanılmaktadır. Türkiye’ de ise bu amaçla hem kolemanit hem de tinkal kullanılmaktadır. Granül boraks ile veya boraks çözeltisiyle sülfürik asit reaksiyona girerse



Şeklinde bir tepkime gerçekleşir.

### 2.6.4.2. Borik asidin kullanım alanları

Borik asit farklı alanlarda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir [111]. “1”1Borik asit birçok eriyik üretiminde; tekstil, fiber glas, optik, borisilika rezistans, seramik ve porselen de kullanılmaktadır. Birçok bor bileşiği direkt olarak borik asitten üretilmektedir. Bunlar sentetik inorganik bor tuzları, bor fosfatlar, floro boratlar, bor trihalitler, bor esterleri, bor karpit ve ferro bor gibi metal alaşımlarıdır İnorganik boratlar genellikle iyi bir yanmayı geciktiricidirler [112]. Borik asit yalnız veya bir sodyum bileşiği ile karıştırıldığında selülozik materyaller için iyi bir ateş geciktiricidir.

## 2.6.5. Sodyum boratlar

### 2.6.5.1. Disodyum tetraborat dekahidrat

Disodyum Tetraborat Dekahidrat boraks dekahidrattır. Boraks dekahidrat,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  veya  $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$  formüllü, moleköl ağırlığı 381.6, kristal yapısı monoklinik,

spesifik ısısı 1.611 k J/ (kg. K) (25- 50 °C) boraks minerali olarak doğada bulunur. Boraks dekahidratın kristal yapısı, nükleasyonu, büyüme hızı inorganik ve yüzey aktif organik maddelere karşı oldukça hassastır [113]. Boraks pentahidrat ile dekahidrat eğrileri 60.6-60.8 °C de çakışmaktadır. Bunun anlamı 60.6 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda hazırlanan doygun boraks dekahidrat çözeltisi bu kritik sıcaklığın altına soğutulduğunda boraks pentahidrata ( $N_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ) kristallenir.

### **2.6.5.2. Sodyum pentaborat pentahidrat**

Sodyum pentaborat pentahidrat  $NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$  veya  $Na_2O_5 \cdot B_2O_3$ ; formül ağırlığı 295.11, monoklinik yapı, doğada sborgite minerali şeklinde bulunur. Isı kapasitesi, entropisi ve diğer termal ölçümleri 15- 45 K arasında yapılmıştır [114]. Sodyum pentaborat  $Na_2O \cdot B_2O_3$  mol oranı 0.2 olan bir çözeltide kristalizasyonla kolaylıkla elde edilebilir. Tek kristal X-Ray çalışmaları Sodyum pentaborat pentahidratın  $Na_2[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$  yapısında olduğunu göstermiştir [115].

### **2.6.5.3. Sodyum perborat**

Sodyum perborat, sodyum metaborat ile hidrojen peroksidin sulu ortamda reaksiyona sokulmasıyla ve bunu takiben çözeltinin kristalizasyonu ile Sodyum Perborat Tetrahidrat halinde üretilir. Bu amaçla boraks ve NaOH metaborat çözeltisinin üretimi için (40- 90 °C) kullanılır. Sodyum Perborat Tetrahidratlar üretim ortamında silis, karbon, magnezyum, kalsiyum ve organik bileşikler gibi safsızlıklara karşı oldukça hassastırlar. Çeşitli ülkelerin bor bileşiklerini üretim kapasiteleri Tablo 14 de verilmiştir. ABD ve Türkiye tablo 14' de görüleceği gibi en önemli iki üreticidir. ABD 1990 yılında yaklaşık 24000 ton Türk kolemaniti ithal etmiştir [116]. 1986 yılında Türkiye yaklaşık 1 milyon ton konsantre mineral üretmiştir. Oysa bu üretimin 89500 tonu ancak kendisi rafineri edebilmiştir. Avrupa Ülkeleri, ABD' den daha çok sodyum perborat kullanmaktadır. Avrupa Ülkelerinin yıllık sodyum perborat tüketimi 400 bin ton civarındadır. Perborat genel olarak Avrupa da toz deterjanda kullanılmaktadır. Bunun temel nedeni ise Avrupa'daki etkin çamaşır yıkama

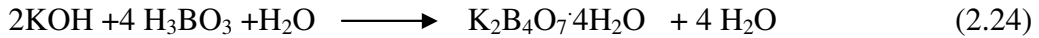
suyu sıcaklığının 60 °C' nin üzerinde olmasıdır. ABD' de ise bu 38 °C olarak belirlenmiştir [117]. Bu sıcaklığın artmasıyla deterjandaki fosfat yerine perborat kullanımını artmıştır.

## 2.6.6. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar

### 2.6.6.1 Dipotasyum tetraborat tetrahidrat

Dipotasyum tetraborat tetrahidrat,  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ , molekül ağırlığı 305.49, kristal yapısı ortorombik olup, borakstan daha çok suda çözünür. Çözünürlük değerleri Çizelge 2.4.' de, pH değerlerinin konsantrasyonla değişimi Çizelge 2.4' te verilmiştir. Potasyum tetraborat tetrahidrat 65 °C de hiçbir kristal suyunu kaybetmeden kurutulabilir. Potasyum tetraborat tetrahidratın bozunması 85 ve 115 °C de atmosferdeki suyun kısmi buhar basıncına bağlı olarak başlar. Termogravimetrik çalışmalar göstermiştir ki 2 mol su 112 ile 140 °C arasında kaybolurken 1 mol su 200 -230 °C ve en son kalan bir mol su ise 250- 290 °C' de kaybolmaktadır [118]. Tek kristal X- Ray çalışmaları Potasyum tetraborat tetrahidratdaki borat iyonunun borakstaki borat iyonu ile aynı yapıda olduğunu yani yapı formülünün  $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$  şeklinde olduğunu göstermiştir [119]

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



Kapalı formülü  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  şeklinde olan potasyum tetraborat tetrahidratın açık formülü  $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$  [119] şeklinde olduğu belirlenmiştir.  $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$  formülüne bakıldığında potasyum tetraborat tetrahidratın yapısında bulunan 4 mol suyun 2 molü yapı suyu (OH) gruplarında gelen kalan 2 molü de kristal suyu olduğu kolaylıkla görülebilir. Potasyum tetraborat tetrahidrat yağlayıcı olarak [120], cam aksamlarda [121], dezenfektan olarak [122], lenslerin bakımında [123, 124] ve deterjanlarda [125] kullanım alanı bulmuştur.

**Çizelge 2.4.** Potasyum tetraborat tetrahidratın sulu çözeltilerde pH değerleri

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

Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi aşağıdaki (Çizelge 2.5) gibidir.

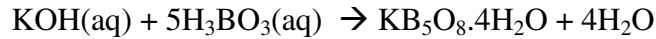
**Çizelge 2.5.** Potasyum tetraborat tetrahidratın sudaki çözünürlük değerlerinin sıcaklıkla değişimi

T, °C	% Ağırlık ( $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ )	T, °C	% Ağırlık ( $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ )
0	8.2	45	28.4
			31.4
5	10.0	50	
			34.3
10	11.8	55	
			37.3
15	13.6	60	
			40.6
20	15.8	65	
			43.6
25	17.8	70	
			50.0
30	20.4	80	
			56.6
35	22.7	90	
			63.3
40	25.4	100	

### 2.6.6.2. Potasyum pentaborat tetrahidrat

Potasyum pentaborat tetrahidrat,  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , formül ağırlığı 293.20, kristal yapısı ortorombik prizma, 296.6 K deki ısı kapasitesi 329.0 J/ (mol K) olup, çözünürlüğü sodyum pentaborattan daha düşüktür. Katı halin ısı kapasitesi ölçümleri geniş bir sıcaklık aralığında yapılmıştır [114]. Potasyum pentaborat tetrahidrat normal şartlar altında stabildir. Dehidratasyon ısı 106-134 °C arasında 110.8 K J/ mol olarak hesaplanmıştır [118]. Potasyum pentaborat tetrahidratın termal stabilitesi bulunduğu ortamdaki suyun kısmi buhar basıncına oldukça bağlıdır.

Potasyum pentaborat tetrahidratın katı hal formülü sodyum [126] benzer olarak  $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  şeklinde gösterilir [127]. Potasyum pentaborat tetrahidrat, borik asit ve KOH in sulu ortamda reaksiyonunun  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  mol oranının 5 civarında tutulmasıyla elde edilebilir [1-3]. Bazı çalışmalarda ise KOH yerine  $\text{KCO}_3$  kullanılmıştır [4].



Potasyum pentaborat, endüstrinin birçok dalında kullanım alanı bulmuş ve bu kullanım alanları günden güne artmaktadır. Potasyum pentaboratın kullanım alanlarının birçoğu patentleşmiş durumdadır. Potasyum pentaborat tetrahidratın yağlama yağlarında katkı maddesi olarak [128-132], reçine ve killerde [133-135], betonlarda yangın geciktirici olarak [136], sıvı deterjanlarda [137], metal boyalarında [138], özel bor camlarında [139], deodorantlarda [140] v.b. gibi birçok endüstri dalında kullanılmaktadır

### 2.6.6.3. Diamonyum tetraborat tetrahidrat

Diamonyum tetraborat tetrahidrat,  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  veya  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  formülüyle gösterilmekte olup molekül ağırlığı 263.37, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 1.58 olarak belirlenmiştir. Kolayca suda çözünür ve çözeltinin pH' ı 8.8 olarak belirlenmiş olup konsantrasyondan bağımsızdır. Bu bileşik oldukça kararsızdır. Önemli bir miktarda amonyağın buhar basıncına sahiptir. X- Ray ile belirlenen yapı formülü  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dur [141].

#### 2.6.6.4. Amonyum pentaborat tetrahidrat

Amonyum pentaborat tetrahidrat,  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  veya  $(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , molekül ağırlığı 273,13, spesifik ağırlığı 1,567, 301,2 K' deki ısı kapasitesi 359,4 J/ (K mol) ve ortorombik  $\alpha$ - formu, monoklinik  $\beta$ - formu olmak üzere 2 ayrı kristal yapıya sahiptir.  $\alpha$ - form kristalizasyonla elde edilebilmekte olup, Amonyum pentaborat tetrahidratın ticari olarak satılan şeklidir.  $\beta$ - formu ise yavaş kristalizasyonla üretilmektedir. Amonyum pentaborat tetrahidratın geniş bir sıcaklık aralığındaki ısı kapasitesi literatürde verilmiştir [114]. Amonyum pentaborat tetrahidrat 100 ile 230 °C arasında suyunun % 75' ini kaybederek yapısındaki amonyağın ancak % 1' den daha azını kaybeder. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yapıdaki bütün amonyak ve su buharlaşarak bor okside dönüşür [142]. Pentaboratın X-Ray ile belirlenen yapısı sodyum ve potasyum bileşiklerine benzemekte olup  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$  şeklindedir [126].  $\alpha$ - formunun yapısal formülü  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta$ - formunun yapısal formülü ise  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir [143].

#### 2.6.7. Lityum Boratlar

Lityum boratın iki bileşiği ticari öneme sahip olup bunlar tetraborat tetrahidrat ve metaborat hidratlardır. Dilyum tetraborat tetrahidrat,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  şeklinde gösterilip, 1.188 g/ mL yoğunluğa sahiptir. Lityum Tetraborat Tetrahidrat, borik asit ile lityum hidroksitin aşırı doygun çözeltilerinde birkaç saat kaynatılıp ancak jelatimsi bir yapıya dönüştükten sonra zorlukla kristallenmektedir. Trihidrat 180 °C' ye kadar stabildir. Bu sıcaklıktan sonra ise 320 °C de susuz yapıya dönüşür ve 800 °C de erir.

Lityum Metaborik Oktahidrat  $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  yapısında olup kristal yapısı hegzagonal, yoğunluğu 1.825 g/ mL dir. Yapısal formülü  $\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [144] şeklindedir. 70 °C' ye kadar ısıtıldığında 6 mol suyunu, kalan 2 mol suyunu ise 140- 280 °C arasında kaybeder [145].



## 2.6.8. Kalsiyum İçeren Boratlar

### 2.6.8.1. Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat

Dikalsiyum hegzaborat pentahidrat,  $\text{CaB}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  veya  $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  formülüyle gösterilip molekül ağırlığı 411.08, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.42, oluşma ısı  $-3.469 \text{ kJ/mol}$  olup doğada kolemanit minerali olarak bulunur. Suda  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de % 0.1,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de % 0.38 çözünmektedir. Çözünme ısı HCl kullanılarak belirlenmiştir [146]. Kolemanit iyonit ( $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) veya daha yüksek hidratlı sıcak doymuş çözeltilerin yavaş soğutulmasıyla elde edilebilir. Kolemanit  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de hızlı bir şekilde bozunarak suyunu kaybeder ve düşük döküm yoğunluklu susuz bir yapıya dönüşür [147]. Kolemanit kristal yapısındaki anyon kısmı  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{-2n}$  şeklinde gösterilir.

### 2.6.8.2. Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat

Sodyum kalsiyum pentaborat oktahidrat,  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  formülüyle gösterilip formül ağırlığı 405.23, kristal triklinik, özgül ağırlığı 1.95 olup doğada üleksit minerali olarak bulunur. Bu bileşik 110 gr  $\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{OH})_6$ , 40 gr  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 100 gr boraks, 450 gr  $\text{CaCl}_2$  ve 2.5 L su kullanılarak kristallendirmeye elde edilir [148]. Üleksit probertite,  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$  arasındaki nemli numuneye aşırı kristali ilave edildiğinde yavaşça dönüşür. Üleksit kristalleri ısıtıldığında  $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında 4 mol su,  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar 8.5 mol ve kalan 3.5 mol suyu  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar verir.

X –Ray kristal çalışmaları üleksit de izole pentaborat poliamonyumun bulunduğunu tespit etmiş ve yapının en iyi olarak  $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  şeklinde ifade edilebileceğini göstermiştir [149].

### 2.6.8.3. Sodyum kalsiyum pentaborat pentahidrat

Sodyum kalsiyum Pentaborat Pentahidrat,  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  formülüyle gösterilip molekül ağırlığı 351.19, kristal yapısı monoklinik, özgül ağırlığı 2.14 olup doğada probertit şeklinde bulunur. Probertit  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında bir kısım boraks ile iki kısım üleksitin karıştırılıp ısıtılmasıyla hazırlanabileceği gibi [150] boraks ile kalsiyum

metaborat çözeltilerinin 105 °C' ye ısıtılmasıyla da sekiz günde hazırlanabilir. Kristal yapıdan faydalanarak yapı formülü  $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  şeklinde ifade edilebilir. Termogravimetrik analizlerle 2 mol suyun 100 °C' ye kadar, 4 mol 100 -180 °C arasında ve kalan 4 mol suyun ise numunenin yavaş ısıtılmasıyla 400 °C' de kaybettiği belirlenmiştir.

### **2.6.9. Baryum Boratlar**

Baryum boratlar, baryum metaboratın 3 hidratı ( $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{XH}_2\text{O}$ ) bilinmektedir. Hem tetrahidrat [151], hem pentahidrat [152].  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  anyonu içermekte ve en iyi olarak  $\text{Ba}[\text{B}(\text{OH})_4]_2\cdot\text{XH}_2\text{O}$  formülüyle ifade edilmekte olup burada geçen X sıfır veya bir değerini almaktadır. Bu bileşikler  $\text{BaCl}_2$  ve sodyum metaborat çözeltilerinden oda sıcaklığında kristalizasyonla elde edilir [153, 154]. Daha yüksek miktarda sodyum metaborat kullanıldığında baryum metaboratların hidrat sayısı da artar. 25 °C' de doymuş çözelti 13.5 g/L  $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  içerir. Baryum metaboratın her iki formuda 140 °C' nin üzerinde suyunu kaybeder. Baryum metaborat, Baryum sülfatın indirgenmesiyle elde edilen baryum sülfid de kullanılarak hazırlanabilir. Üretim sırasında ortamda bulunan sülfat safsızlığının varlığını baryum metaboratların bazı uygulamalarda kullanımı etkisiz hale getirebilir [155]. Baryum metaborat yanmayı geciktirici katkısı olarak ve lateks boyalarda, plastiklerde, tekstilde ve kağıt üretiminde küf önleyici olarak kullanılabilir [156].

### **2.6.10. Bakır, Mangan ve Kobalt Boratlar**

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

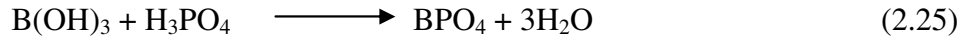
### **2.6.11. Çinko Boratlar**

Bir kısım çinko boratlar polimer ve kaplamada ateş geciktirici olarak kullanım için geliştirilmiştir [157-160]. Dünyadaki çinko boratların tüketimi yıllık birkaç yüz tonu bulmaktadır. Önemli miktarda çinko boratların kullanıldığı durumlarda çinko boratlar tek başına veya Antimon oksit, Alüminyum trihidrat diğer ateş geciktiricilerle birlikte vinil plastiklerinde kullanılır. Çinko borat,  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 70 °C' den daha düşük

sıcaklıklarda boraks ile suda çözünen her çinko tuzunun karışmasıyla oluşur. X ışınları ile belirlene yapıda çinko borat bileşiğinin ortorombik olduğu ve çinko triborat monohidrat,  $Zn[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$  yapısına sahip olduğu belirlenmiştir [161]. Çinko boratlar,  $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$  ve  $nO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ , 130- 250 °C arasında ısıtıldığında hidrasyon sularını kaybeder [162, 163]. Bu ürün boraks, çinko klorür ve sodyum hidroksit içeren çözeltilerin kristalizasyonu ile elde edilir [162]. Bu çinko bileşiği olağanüstü bir hidrasyon suyunun kararlılığına sahiptir. Bu hidrasyon suları 290 °C' ye kadar bozunmadan kalabilir. Bu termal stabilite plastik ve kauçuk gibi yüksek sıcaklıkta işlenen ürünler için bir ateş geciktirici kullanılmasına teşvik etmektedir.

### 2.6.12. Boron Fosfat

Boron Fosfat,  $BPO_4$ , 1450 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda yavaş buharlaşabilen, erimeyen bir katıdır. Normal olarak borik asit ile fosforik asidin 1200 °C' deki dehidrasyonu ile



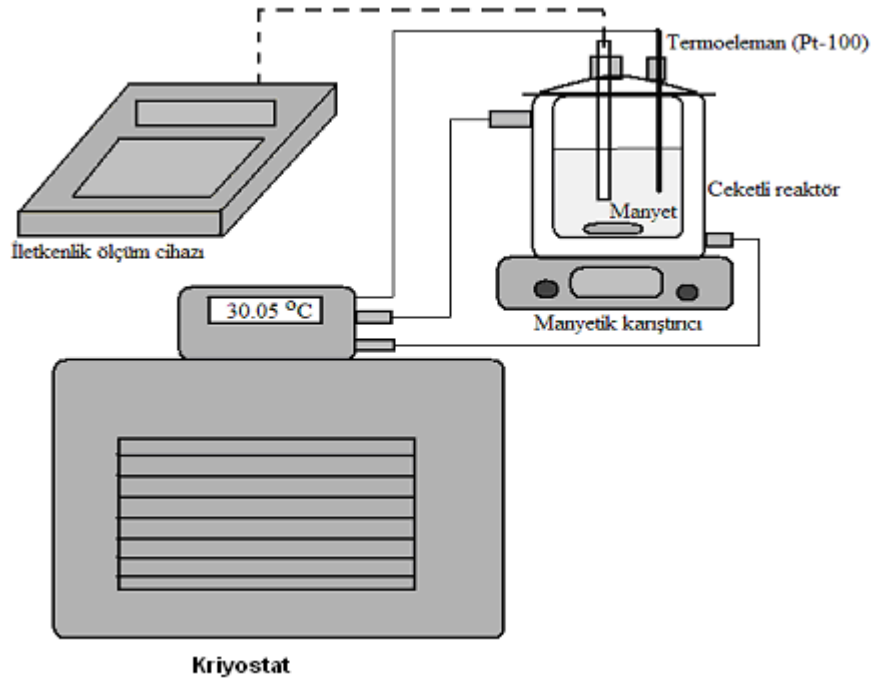
reaksiyonu gereğince üretilmektedir. Reaksiyonun tamamlanması 1000 °C' nin üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Boron fosfat 5.07 GPa (50.000 atm), 500 °C' ye ısıtılarak kuarza benzer bir boron fosfat yapı elde edilebilir. Boron fosfat heterojen asit katalizör olarak kullanılmaktadır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Metastabil bölge çalışmaları ve Nükleasyon Kinetiği

##### 3.1.1. Nükleasyon kinetiğinin belirlenmesi

Bu çalışmada nükleasyon kinetiğini belirlemek için Şekil 3.1’ de verilen sistem kullanıldı.



**Şekil 3.1.** Metastabil bölge çalışmalarında kullanılan sistem

Nükleasyon kabı, 250 ml hacminde olup deney sırasında içerisine 80 ml doymuş çözelti konuldu. Çözeltideki sıcaklık ayarlaması dış kontrollü bir adet mikroişlemci kontrollü kriyostat kullanılarak yapıldı. Deney boyunca çözeltinin karıştırılması bir manyetik karıştırıcı kullanılarak sabit tutuldu.

Deneyel çalışmalarda kullanılan çözeltileri hazırlamak için saf su ve analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı. Deney yapılacak çözeltinin metastabil genişliğini ölçmeye

geçmeden önce çözelti doygunluk sıcaklığının birkaç derece yukarısına ısıtıldı ve daha sonra cam filtrede süzülerek nükleasyon kabına alındı. Nükleasyon kabında bulunan çözeltilere kriyostat ile farklı soğutma hızları verilerek ilk kristalin gözlemlendiği sıcaklık hem gözlemsel ve hem de iletkenlik değerlerinde bulundu. Çözeltinin doygunluk sıcaklığı ile ilk nükleasyonun olduğu sıcaklık arasındaki fark bize o çözeltinin metastabil bölge genişliğini vermektedir.

Bir sulu çözeltinin metastabil genişliği, deneysel olarak hem izotermal ve hem de politermal olarak belirlenebilir. İzotermal metot farklı doygunlukta bulunan çözeltilerin indüksiyon periyodunu belirleme temeline dayanmaktadır. Bu yöntemde, belirlenen aşırı doygunluğa hızlı bir şekilde inilir, ilk kristalin görüldüğü an ile aşırı doygunluğun oluşturulduğu zaman periyodu metastabil genişliği olarak belirlenir. Politermal metotta ise doygun çözelti farklı soğutma hızlarında soğutularak ilk kristalin görüldüğü sıcaklık ile doygunluk sıcaklığı arasındaki fark o çözeltinin metastabil bölge genişliğini vermektedir. Bu çalışmada politermal metot kullanıldı. Bu nedenle politermal metoda ait deneysel çalışmalarda kullanılan teorik esaslar aşağıda verilmiştir.

Klasik nükleasyon teorileri ile ilişkili olan homojen nükleasyon hızı aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [10, 164].

$$J = K_n \cdot \Delta C_{\max}^n \quad (3.1)$$

Burada J nükleasyon hızını,  $K_n$ , nükleasyon hız sabitini ve  $\Delta C_{\max}^n$  maksimum aşırı doygunluk veya metastabil bölge genişliğini göstermektedir. n ise nükleasyon hız mertebesini göstermektedir.  $\Delta C_{\max}$  aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\Delta C_{\max} = \left( \frac{dC^*}{dT} \right) \cdot \Delta T_{\max} \quad (3.2)$$

Aşırı doygunluğun soğutma ile verildiği düşünülecek olursa nükleasyon hızı için,

$$J = -\beta \cdot \frac{dC^*}{dT} \quad (3.3)$$

Bağıntısı yazılabilir. Eşitlik 3.1 ve 3.3 birleştirilirse, soğutma hızı ile maksimum aşırı doymunluk arasında aşağıdaki lineer denklem elde edilir.

$$\ln \Delta T_{\max} = \frac{1-n}{n} \ln\left(\frac{dC_{eq}}{dT}\right) - \frac{1}{n} \ln(K_n) + \frac{1}{n} \ln(-\beta) \quad (3.4)$$

Eşitlik 4 aşağıdaki doğru denklemi formundadır.

$$Y = A + Bx \quad (3.5)$$

Burada  $x = \ln(-\beta)$  ve  $Y = \ln(\Delta T_{\max})$

K ve n nükleasyon parametreleri eşitlik 3.5'te geçen sabitlerin korelasyonu ile belirlenir.

$$n = \frac{1}{B} \quad (3.6)$$

$$K_n = (1-n) \ln\left(\frac{dC_{eq}}{dT}\right) - An \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7'de,  $\left(\frac{dC_{eq}}{dT}\right)$  çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi, çözünürlükle sıcaklık arasındaki ilişki bir polinom denklemle ifade edilerek bulunur.

Klasik nükleasyon teorisine göre, aşırı doymun bir çözeltide bir nükle oluşturmak için gerekli serbest enerji aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3} \Pi r^3 \Delta G_v + 4 \Pi r^2 \gamma \quad (3.8)$$

Burada  $\Delta G_v$ , birim hacme düşen enerji değişimi, r nükle çapı,  $\gamma$  nükle ile çözeltili arasındaki yüzey gerilimi. Eşitlik 3.8 de, sağ tarafta bulunan iki terim farklı işaretler içermekte olup iki

terim de  $r$ 'nin fonksiyonudur. Bu nedenle  $\Delta G$ , oluşum enerjisi,  $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$  olduğu bir maksimumdan geçmek zorundadır. Bu nedenle kritik nükleinin çapı ( $r^*$ ) aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte geçen  $\Delta G_v$

$$\Delta G_v = -\frac{kT \ln(S)}{v} \quad (3.10)$$

Şeklindeki bir eşitlikle ifade edilmektedir. 10 bağıntısında geçen  $S$  terimi aşırı doymunluk olup,  $S = \frac{C}{C^*}$  şeklinde ifade edilmektedir. Burada  $C^*$  denge konsantrasyonunu,  $C$  ise gerçek konsantrasyonunu,  $v$  molar kristal hacmini ve  $k$  ise Boltzman sabitini göstermektedir.

Kritik serbest enerji,

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3.11)$$

Kritik nükleilerin molekül sayısı aşağıdaki eşitlikle verilmektedir [165].

$$i^* = \frac{4\pi(r^*)^3}{3v} \quad (3.12)$$

Nükleasyon hızı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [9].

$$J = \frac{1}{\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2 \cdot N}{3R^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.13 aşağıdaki şekilde lineerleştirilerek,

$$\ln(\tau) = -\ln(A) + \frac{16\pi\gamma^3 v^2 N}{3R^3 T^3 (\ln S)^2} \quad (3.14)$$

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

### 3.1.2. İndüksiyon Periyodu

Aşırı doygunluğun ilk oluşturulduğu an ile kristallerin gözlenebildiği an arasında geçen süreye indüksiyon periyodu denir. İndüksiyon periyodu aşırı doygunluk derecesine, karıştırma hızına, safsızlıklara ve viskoziteye bağlı olarak değişim gösterir. Aşırı doygun bir çözeltide indüksiyon periyodu, klasik homojen nükleasyon teorisinde ifade edildiği gibi anlık olarak meydana gelmemekte ve farklı adımlar üzerinde yürümektedir. Aşırı doygunluğa bağlı olarak indüksiyon periyodunun ölçülmesi, kristalizasyon kinetiğinin ve mekanizmasının yorumlanmasında yardımcı olabilir. İndüksiyon periyodu temel olarak aşığıdaki basamaklardan oluşmaktadır [166].

$$t_{in} = t_n + t_g \quad (3.15)$$

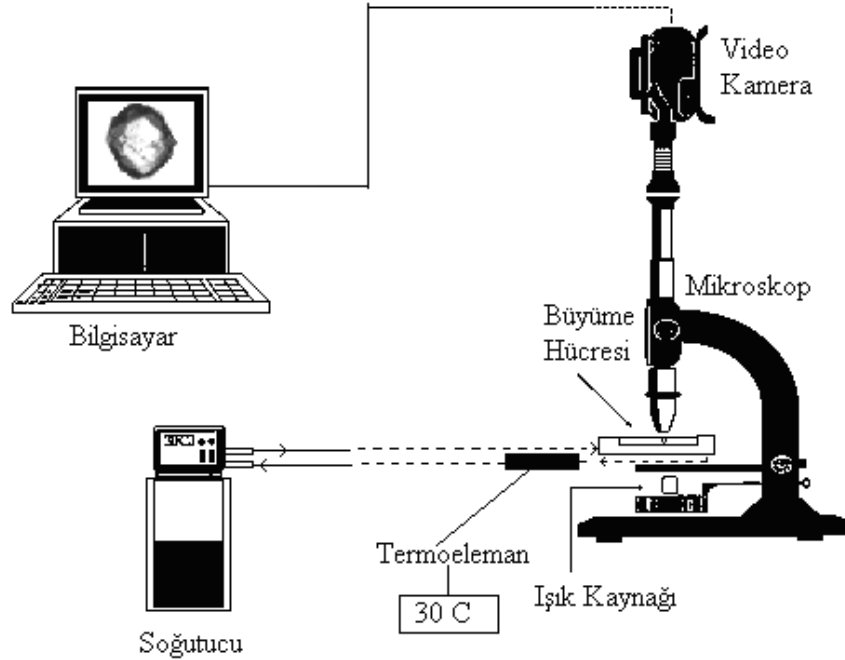
Eşitlik 3.15'te geçen  $t_n$ , indüksiyon periyodu,  $t_n$  stabil nükleilerin oluşması için geçen zamanı ve  $t_g$ 'de oluşan stabil nükleilerin ölçülebilecek boyuta kadar büyümesi için geçen süreyi göstermektedir. Nükleilerin ilk oluştuğu zamanını gösteren  $t_n$ 'nin ölçümü oldukça zor olmakla birlikte bu periyodun bir sistemde ardışık olarak ölçülen aşırı doygunluk değişimi üzerinde bir etkisinin olduğunu söylemek oldukça zor. Bu durum sadece kararsız şartların olmadığı, sistemin hızlı bir şekilde kararlı şartlara ulaştığı durumlar için geçerlidir. Ortalama bir viskozite ve aşırı doygunluğa sahip sulu elektrolitik bir çözeltide kararlı şartlar hızlı bir şekilde sağlandığından dolayı stabil nükleilerin oluşması sırasında çözeltideki konsantrasyon değişimine sebep olmadığı sonucuna varılmıştır [167]. Fakat bütün bunlara rağmen kararsız şartlardaki nükleasyon periyodunun ihmal edilmemesi durumunda, kararsız şartlardaki nükleasyon periyodu toplam indüksiyon periyoduna dâhil edilir.



### 3.2. Durgun Ortam Tek Kristal Çalışmaları

Tek kristal ile ilgili yapılan deneylerde durgun ortam tek kristal sistemi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistem Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi, sistem temel olarak mikroskop ve ona bağlı kamera, görüntü analizörü, bilgisayar ve monitörden oluşmaktadır. Deneylerin gerçekleştirildiği ceketli hücre pleksiglastan yapılmış olup soğutmalı termostat ile sıcaklığı ayarlanmıştır. Hücrenin içerisinde bulunan termoeleman vasıtasıyla hücre sıcaklığı her beş dakikada bir kaydedilmiştir.

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



**Şekil 3.2.** Deneylerde Kullanılan Durgun Ortam Tek Kristal Ölçüm Sistemi

Bu yöntemde kullanılan kristal tanelerinin farklı şekil faktörlerine sahip olmaları sebebiyle görüntü analizörünün verdiği projektif alan direkt olarak kullanılamamaktadır. Bu nedenle, projektif alandan faydalanılarak eşdeğer projeksiyon alanlı kürenin eşdeğer çapına geçilir.

$$A_p = \frac{\Pi}{4} L_i^2 \quad (3.16)$$

Ortalama lineer büyüme hızı 3.17, eşitliğinden de faydalanılarak

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{L_i - L_o}{\Delta t} \quad (3.17)$$

İfadesine göre hesaplanır. Burada

$L_o$ ,  $t=0$  anındaki taneciğin çapı

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

Diğer taraftan büyüme lineer büyüme hızı ile aşırı doygunluk arasında

$$G = k_g \Delta C^g \quad (3.18)$$

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

### 3.3. Difüzyon Çalışmaları

Deneysel çalışmalarda kullanılan maddelerin difüzyon katsayısı belirlemek için birçok araştırmacı tarafında kullanılan diyafram-hücre metodu kullanıldı [168-170].

Difüzyon katsayısını diyafram metot ile belirlemek için öncelikle kullanılan hücrenin, hücre sabitinin belirlenmesi gerekir. Diyafram hücre metodunda integral difüzyon katsayısı, aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [170-172].

$$\bar{D} = -\frac{1}{\beta t} \text{Ln} \left[ \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \right] \quad (3.19)$$

3.19 nolu eşitlikten geçen  $\bar{D}$ , diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısı,  $\beta$  ise hücre sabitini göstermekte olup, genellikle potasyum klorür gibi difüzyon katsayısı bilinen maddeler kullanılarak belirlenir. Literatürde karıştırma hızı için farklı değerler kullanılmıştır. Stokes [171], 25 rpm in üstündeki bir karıştırma hızının yeterli olduğunu ifade etmiştir. Bu çalışmada hücrenin üst ve alt kısımlarında zamana bağlı olarak çeşitli numuneler alınarak atomik adsorpsiyon cihazı ile analiz edilmiştir.

Eşitlik 3.19'a göre önce kendi sistemimizde 0.5 N KCl çözeltisi kullanılarak zamana bağlı

olarak elde edilen her iki hücre bileşimi için  $\text{Ln} \left[ \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \right]$  karşın zaman grafiği

çizildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kayımında hücre sabiti ve potasyum klorürün diafram hücre katsayısı kullanılarak bulunur. Potasyum klorür için bulunan bu hücre sabiti sabit olup bizim madde içinde geçerli olacağına aynı şekilde farklı konsantrasyonlarda alt hücreye konulan potasyum pentaborat tetrahidratın farklı konsantrasyonları ve üst hücreye konulan saf suya difüzyon olan miktarı zamana bağlı olarak numune alınarak belirlenir.

$\text{Ln} \left[ \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \right]$  karşın zaman grafiği çizildiğinde elde edilen eğimde her bir başlangıç

konsantrasyon için diafram hücrenin integral difüzyon katsayısı belirlenir. Fakat hücrenin üst kısmında başlangıçta potasyum pentaborat tetrahidrat konsantrasyonu sıfır olduğunda

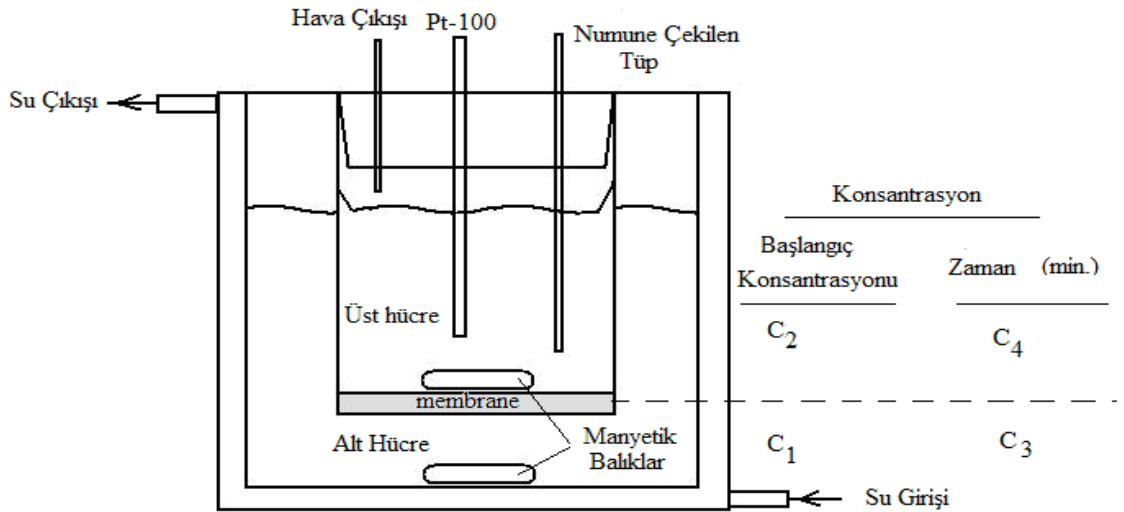
ise, C konsantrasyonu arasında ortalama difüzyonu katsayısını, D'yi tanımlayan yeni bir terim tanımlanır buda  $\bar{D}^o$  olup, [171,172], aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\bar{D}^o(c_1^m) = \bar{D} - (c_u^m / c_1^m)(\bar{D} - \bar{D}^o(c_u^m)) \quad (3.20)$$

Burada geçen  $c_1^m = (c_1 + c_3)/2$  ve  $c_u^m = (c_2 + c_4)/2$  şeklinde tanımlanır ve bu eşitlik bize ortalama bir konsantrasyon için integral difüzyon katsayısının hesaplanmasına olanak tanır. Diferansiyel difüzyon katsayısı ile integral difüzyon katsayısı arasında aşağıdaki gibi bir eşitlik tanımlanmıştır.

$$D = \bar{D}^o + c(d\bar{D}^o / dc) \quad (3.21)$$

Difüzyon çalışmalarında kullanılan sistem Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekilde görüleceği difüzyon sistemi iki kısımda oluşmakta, bunlardan alt kısımda istenen konsantrasyonda potasyum pentaborat konulmakta ve üst kısımda ise saf su konulmaktadır. Arada ise geçirgen bir zar bulunmakta ve her iki kısımda çözelti olup sıcaklık dengesi bir kryostat ile sağlanmaktadır. Sistemin sıcaklığı üst hücreye konulan bir Pt-100 termoelemanı 0.01 °C hassasiyetle kontrol edilmektedir. Deneyde numune almak gerektiğinde üst hücrede bulunan bir otomatik pipet ucu daldırılarak çekilmekte ve hemen analize gönderilmektedir.

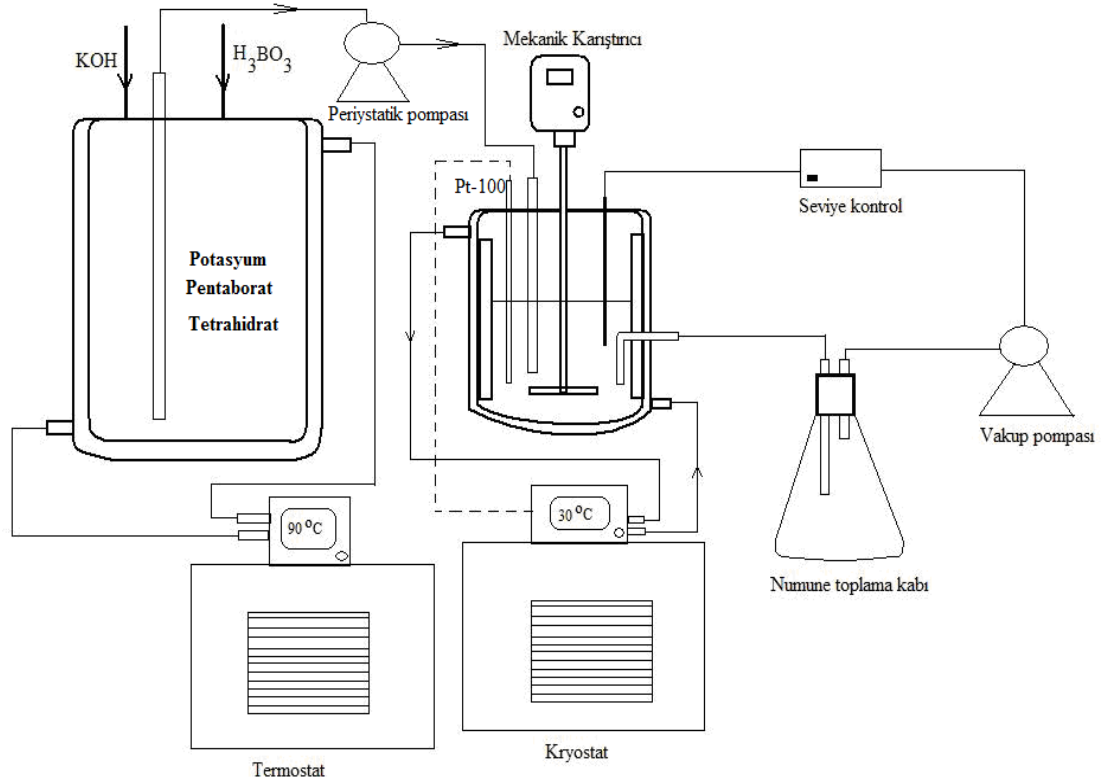


Şekil 3.3. Difüzyon çalışmalarında kullanılan sistem

### 3.4. MSMPR ÇALIŞMALARI

#### 3.4.1. Sürekli Kristalizasyon Deneyleri

Sürekli Kristalizasyon deneyleri, standardize edilmiş bir deney sistemi olan sürekli karıştırmalı, sürekli ürün çekmeli tipten (MSMPR) bir kristalizörde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4. kullanılan deney sistemini göstermektedir. Kristalizörün aktif kullanılan hacmi 2.5 lt' dir.



Şekil 3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan MSMPR sistemi

Bu tip kristalizöre uygulanan sayı yoğunluğu teorisi birçok kitapta detaylı olarak verilmiş olup [174, 175], aşağıda bu teoride kısaca bahsedilmiştir.

### 3.4.2. Sayı yoğunluğu teorisi

Talep edilen ürünlerde partiküllerin boyutu ve şekli birçok sebepten dolayı oldukça önemlidir. Herhangi bir kristalizasyon prosesinin etkin çalışması, ürünün partikül boyut dağılımında, şeklinde ve boyutundan oldukça etkilenir. Örneğin, bir sistemde çok küçük boyuta sahip partiküller elde edilirse, ürünün santrifüjleşmesi, yıkanması ve paketlenmesi zorlaşır. Diğer bazı proseslerde etkin verim alınması için girdilerin istenilen zaman aralığında çözünmesi zorunlu olup buda ancak partikül boyutunun kontrolü ile mümkündür [176].

Sürekli çalışan bir Kristalizasyon sisteminde oluşan kristallerin tane dağılımı nükleasyon ve büyüme kinetiklerine, sistemin geometrisine ve uygulama şartlarına bağlıdır. Bu dağılım bir tane dağılım fonksiyonu halinde verilebilir. Bu yaklaşım sayı yoğunluğu kavramının türemesine neden olmuştur. Sayı yoğunluğu teorisi, kristalizör analizi ve tasarımında çok büyük katkılar yapmıştır. Sayı yoğunluğu kavramının kristalizasyon tasarımında kullanılmasını formülizasyonu Randolph ve Larson tarafında gerçekleştirilmiştir [174].

Sayı yoğunluğunun kristalizasyon analizinde bu kadar rağbet görmesinin onun sürekli kristalizasyon sistemlerine uygulanabilmesidir. Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulaması MSMPR (mixed suspension mixed product removal ) tipi kristalizörler üzerindedir [174]. Bu tip kristalizörler endüstride en çok kullanılan tiplerdir.

MSMPR kristalizöre sayı yoğunluğu teorisi uygulanırken yapılan kabuller.

- Kararlı hal operasyonu, besleme hızı, bileşimi ve sıcaklığı sabit kalır, kristalizör hacmi ve sıcaklığı sabittir. Genellikle kararlı şartlar beslenen çözeltinin reaktörden bekleme süresinin, ( $\tau$ ) 8 ile 15 katı aralığında değişmektedir [177].
- Ürün çekiminde sınıflandırma yok
- Kırılma ihmal edilebilecek mertebede
- Aglomerasyon (yapışma) ihmal edilebilecek mertebede
- Boyutta bağımsız büyüme
- Büyüme hızlarında saçılma yok

Sayı yoğunluğu verilen bir boyut bölgesindeki kristal sayısını ifade etmek için kullanılır. Sayı yoğunluğu “n” aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} \quad (3.22)$$

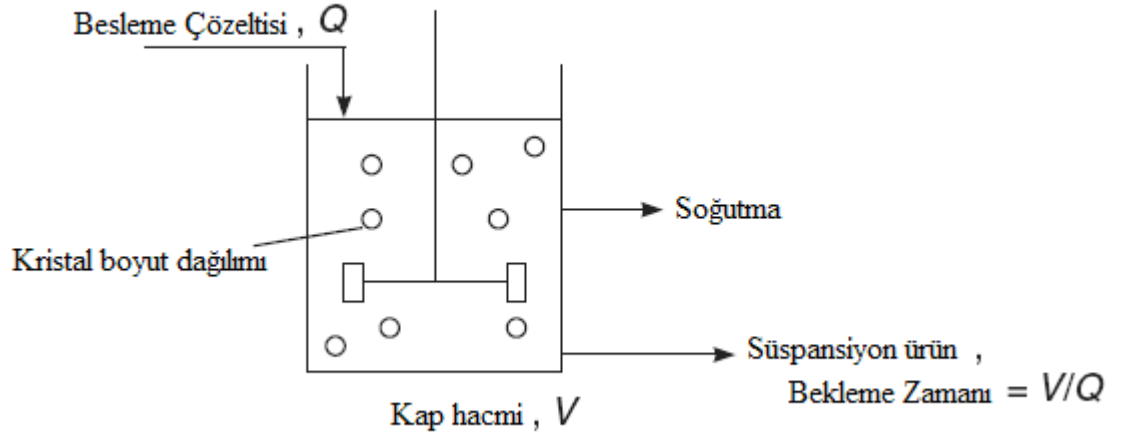
Burada  $\Delta N = \Delta L$  boyut aralığındaki kristal sayısı (süspansiyonun birim hacmindeki)

Kristal Büyüme Hızı

$$G = \frac{dL}{dt} \cong \frac{\Delta L}{\Delta t} = k_1 \Delta c^l \quad (\text{Boyut artımı/Zaman artımı}) \quad (3.23)$$

$$\text{ve } \Delta N = nG \Delta t \quad (3.24)$$

### 3.4.3. Kristal sayı dengesi



**Şekil 3.5** Sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı

V hacminde keyfi  $L_1-L_2$  boyut bölgesinde  $L_1$  boyutunda sayı yoğunluğu  $n_1$ ,  $L_2$  boyutu için  $n_2$  olsun. Partiküller verilen  $L_1-L_2$  boyut aralığında ya büyüme veya akış akımı ile girer ve çıkarlar.

Q akış debisi için,

- Büyüme ile giren kristal sayısı =  $Vn_1G_1\Delta t$
- Büyüme ile çıkan kristal sayısı =  $Vn_2G_2\Delta t$
- Eğer besleme kristal içeriyorsa, akışkan akımı ile giren kristal sayısı=  $Q_1 \bar{n}_1 \Delta L\Delta t$
- Akışkan akımı ile çıkan kristal sayısı=  $Q_2 \bar{n}_2 \Delta L\Delta t$

Bu eşitliklerde geçen Q hacimsel debi,  $\bar{n}_i$ , ortalama sayı yoğunluğunu ifade etmektedir.

Sonuç olarak; Giren kristal sayısı= Çıkan kristal sayısı denklği yazılırsa

$$Vn_1G_1\Delta t + Q_1 \bar{n}_1 \Delta L\Delta t = Vn_2G_2\Delta t + Q_2 \bar{n}_2 \Delta L\Delta t \quad (3.25)$$

Lim  $\Delta L \rightarrow 0$

Eşitlik 3.25 yeniden düzenlenirse,

$$V \frac{d(Gn)}{dL} = Q_1 \bar{n}_1 - Q_2 \bar{n}_2 \quad (3.26)$$

Eğer giriş akımında aş kristali yoksa  $\bar{n}_1 = 0$  olur. Bu durumda Eşitlik 3.26,

$$V \frac{d(Gn)}{dL} + Q_2 \bar{n}_2 = 0 \quad (3.27)$$

Olur. Diğer tarafta  $\tau = V/Q$  şeklinde tanımlanmıştı. McCabe'in  $\Delta L$  kanunu geçerli ise yani G büyüme hızı L'in bir fonksiyonu değilse bu durumda eşitlik 3.28

$$\tau G \frac{d(n)}{dL} + n = 0 \quad (3.28)$$

$$\frac{dn}{dL} = -\frac{n}{G\tau} \quad (3.29)$$

Eşitlik 3.29 belirli sınırlar dâhilinde integre edilirse,



$$\int_{n^0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^L - \frac{dl}{G \tau} \quad (3.30)$$

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G \tau}\right) \quad (3.31)$$

Eşitlik 3.31' te kristal boyut dağılımının karakterizasyonunda sayı yoğunluğu  $n$  ile kristal boyutu  $L$  arasındaki temel eşitliktir.  $n^0$  ise nükle boyutundaki sayı yoğunluğunu göstermektedir.  $\ln(n)$ ' ye karşın  $L$  grafiği çizildiğinde bir doğru denklemi elde edilmeli ve  $L=0$ 'ı kestiği yerde ise  $n^0$  değeri eğimde ise  $-1/G \tau_0$  değeri bulunabilir. Eğimden bekleme süresi bilindiğine göre kristal büyüme hızı ( $G$ ) hesaplanabilir.

Diğer taraftan kristal boyut dağılımı değerleri kullanılarak nükleasyon ve büyüme kinetikleri hakkında bilgi alınabilir. Bu amaçla nükleasyon hızı,  $B$  aşırı doymunluğun  $\Delta C$ 'nin fonksiyonu olarak

$$B = \frac{dn}{dt} \Big|_{L=0} = k_1 \Delta C^b \quad (3.32)$$

Diğer taraftan kristal büyüme hızı  $G$  aynı mantıkla

$$G = \frac{dL}{dt} = k_2 \Delta C^g \quad (3.33)$$

Şeklinde ifade edilebilir. Bu iki eşitliğin birleştirilmesiyle nükleasyon hızı ile büyüme hızı arasındaki

$$\frac{dn}{dt} \Big|_{L=0} = \frac{dn}{dL} \Big|_{L=0} * \frac{dL}{dt} \quad (3.34)$$

Bağıntısı bulunur ki;

$$B = n_0 * G \text{ veya } B = k_3 * G^i \quad (3.35)$$

Sonuç olarak

$$n_0 = k_4 * G^{i-1} \quad (3.36)$$

Eşitlik 3.36' e göre  $\ln(n_0)$  karşın  $\ln G$  çizildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi  $(i-1)$ 'i verir ve aynı şekilde eşitlik 3.5'e göre  $\ln(B)$ 'ye karşın  $\ln(G)$  çizildiğinde doğrunun eğimi 'i' değerini verir. Bu nedenle nükleasyon hız mertebesi b, eğer kristal büyüme hız derecesi biliniyorsa bilinebilir. MSMPR sisteminde hem nükleasyon hızını ve hem de kristal büyüme hızını etkileyen çok sayıda parametreler olup bu parametrelerde boyut dağılımı farklı olacaktır. Bu tip bir yaklaşımla, kristal boyut dağılımı kullanılarak hem büyüme ve hem de nükleasyon hızlarının ardışık hesaplanmış olması, deneysel olarak büyük bir avantaj sağlamaktadır. MSMPR sistemini etkileyen parametreler kristal boyutunu, kristal sayı yoğunluğunu, süspansiyon yoğunluğunu etkileyen parametreleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

### 3.4.3.1. Dağılımın Momentleri

Kristal boyut dağılımından, sayı yoğunluğunun partikül boyutu ile değişiminin

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-L}{G\tau}\right) \quad (3.37)$$

Şeklindeki bir eşitlikle ifade edilmiştir. Diğer dağılımlar ise aşağıdaki şekilde elde edilebilir. Daha önce kristal sayısı

$$N = \int_0^L n dL \quad (3.38)$$

Eşitliği ile verilmiştir. Eşitlik 3.37'teki eşitlik, eşitlik 3.38 yerine konulursa

$$N = \int_0^L n dL = \int_0^L n_0 \exp\left(\frac{-L}{G\tau}\right) dL = n_0 G \tau \left[1 - \exp\left(\frac{-L}{G\tau}\right)\right] \quad (3.39)$$

(Eşitlik 3.38) dağılımın sıfırıncı momentidir ve oldukça geniş boyutlu partiküller için  $L(L \rightarrow \infty)$  olur. Buda sistemdeki  $N_T = n_0 G \tau$  toplam kristal sayısını verir.

Dağılımın birinci momenti kümülâtif boyutu gösterir.(Buda kristallerin yan yana dizilmesini göstermektedir).

$$\ell = \int_0^L nLdL = \int_0^L n_0L \exp(-L/G\tau)dL \quad (3.40)$$

$$n_0(G\tau)^2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) - L \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \right] \quad (3.41)$$

$$\text{ve } L \rightarrow \infty \text{ için } L_T = n(G\tau)^2 \quad (3.42)$$

ikinci moment yüzey alanını verir.

$$A = \int_0^L nL^2 dL \quad (3.43)$$

Burada B yüzey şekil faktörüdür.  $L \rightarrow \infty$  için

$$A_T = 2Bn_0(GT)^3 \quad (3.44)$$

Üçüncü moment kütleli verir.

$$M = \alpha\rho_c \int_0^L nL^3 dL \quad (3.45)$$

Burada  $\alpha$  hacim şekil faktörü ve  $\rho_c$  kristal yoğunluğudur.

$$L \rightarrow \infty \text{ için } M_T = 6\alpha\rho_c n_0(G\tau)^4 \quad (M_T \text{ Birim hacimdeki kütle}) \quad (3.46)$$

### 3.4.3.2. Kütle Dengesi Kısıtlaması

Çözeltideki toplam katı içeriğini  $M_T$ 'yi, dolayısıyla MSMR sisteminde üretim hızını kontrol eden, besleme ve operasyon şartlarıdır.  $dM$  kristallerin kütlesi,  $dL$  kütle boyutu

$$dM = n\alpha\rho_c L^3 dL \quad (3.47)$$

Bu durumda kütle fraksiyonu  $dM/M_T$  olur. Bu nedenle kütle dağılımı

$$\frac{M(L)}{dL} = \frac{nL^3}{6n_0(G\tau)^4} \quad (3.48)$$

Şeklinde ifade edilir. (Eşitlik 3.48)'teki 'n' yerine eşitlik 3.37'de verilen şekli yazılırsa;

$$\frac{M(L)}{dL} = \frac{\exp(-L/G\tau)}{6(G\tau)^4} \quad (3.49)$$

Bu kütle dağılımının maksimumu (yani  $L_0$ , kristal boyut dağılımının baskın kristal boyutu). Eşitlik 3.49'in maksimum değerinden bulunabilir.

$$6(G\tau)^4 \cdot \frac{d}{dL} \cdot \frac{M(L)}{dL} = 3L^2 \exp(-L/G\tau) - \frac{L^3}{G\tau} \exp(-L/G\tau) = 0 \quad (3.50)$$

$$\text{Burada } L_D = 3G\tau \quad \text{olur.} \quad (3.51)$$

Diğer taraftan kütle dağılımının ortalama boyutu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$L_M = 3.67 G\tau \quad (\text{Kristalizördeki partiküllerin \%50'si } 3.67G\tau \text{ daha büyük veya daha küçüktür}).$$

Çözeltideki magma yoğunluğu  $M_T$ , ikinci nükleasyonun üzerinde oldukça etkindir. Bu etki daha önce verilen,  $B = k_g G^i$  eşitliğinde yerine konulursa;

$$B = k_R M_T^i G^i \quad (3.52)$$

Burada  $k_R$  nükleasyon hız sabiti ile ilişkili bir hız sabitidir. ( $B = n_0 G$ ) ve eşitlik 3.10 ile birleştirilirse

$$M_T = 6\alpha\rho_c \left( \frac{B}{G} \right) G\tau^4 \quad (3.53)$$

Eşitlik 3.17, etkin partikül boyutuna göre düzenlenirse

$$M_T = \frac{2\alpha\rho_c BL_m^4}{27G} \quad \text{Şeklini alır.} \quad (3.54)$$

Aynı eşitlik ortalama partikül boyutuna  $L_m$ ' ye göre düzenlenirse

$$M_T = \frac{\alpha\rho_c BL_m^4}{30G} \quad (3.55)$$

Eşitlik 3.52'te verilen  $M_T$ , yerine  $J = 1$  alınarak 3.54 ve 3.55 no'lu eşitlikler birleştirilirse;

$$G = \left[ \frac{27}{2\alpha\rho_c K_R L_D^4} \right]^{\frac{1}{i-1}} \quad (3.56)$$

$$\text{ve } G = \left[ \frac{30}{\alpha\rho_c K_R L_M^4} \right]^{\frac{1}{i-1}} \quad (3.57)$$

### 3.4.3.3. Bekleme Süresinin Etkinliği

Sabit magma yoğunluğu için eşitlik 3.53'te farklı bekleme süreleri  $\tau_1$  ve  $\tau_2$  durumunda;

$$6\alpha\rho_c n_0 (G_1 \tau_1)^4 = 6\alpha\rho_c n_{02} (G_2 \tau_2)^4 \quad (3.58)$$

$$\text{ve } \frac{n_{02}}{n_{01}} = \left( \frac{G_1 \tau_1}{G_2 \tau_2} \right)^4 \quad (3.59)$$

ve eşitlik 3.36'daki eşitlik ( $n_0 = k_4 * G^{i-1}$ ) ile birleştirilirse;

$$\frac{n_{02}}{n_{01}} = \left( \frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^{\frac{4(i-1)}{i+3}} \quad (3.60)$$

$$\text{ve } \frac{G_2}{G_1} = \left( \frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^{\frac{4}{i+3}} \quad (3.61)$$

Farklı bekleme sürelerinin ortalama partikül boyutuna etkisi;

$$\frac{L_{M2}}{L_{M1}} = \left( \frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^{\left( \frac{1-i}{i+3} \right)} \quad (3.62)$$

Eğer magma yoğunluğu aynı tulup fakat bekleme süresi iki katına çıkarılırsa ( $\tau_2=2\tau_1$ ) görülebilecek etkiler şu şekilde sıralanabilir;

Göreceli kinetik derecesi  $i < 1$ , ortalama partikül boyutu oldukça az düşer.  $i = 1$  için ortalama partikül boyutu, kristal büyüme hızı yarıya inerse etkilenmez. (Eşitlik 3.62). Eğer  $i > 1$ , ortalama kristal boyutu artar. Fakat oldukça az rastlanmasına rağmen  $i = 2$  durumunda ortalama partikül boyutundaki artış %15 civarında olur. (Eşitlik 3.62).

#### 3.4.3.4. Magma yoğunluğunun Etkisi

Sabit bekleme süreleri durumunda, MSMPR sisteminde magma yoğunluğu besleme çözeltisinin konsantrasyonunu değiştirmekle sağlanabilir. Bu durumda;

$$\frac{n_{02}}{n_{01}} = \left( \frac{M_{T2}}{M_{T1}} \right)^{\frac{i-1}{i+3}} \quad (3.63)$$

$$\frac{G_2}{G_1} = \left( \frac{M_{T2}}{M_{T1}} \right)^{\frac{i+1}{i+3}} \quad (3.64)$$

$$\frac{L_{D2}}{L_{D1}} = \left( \frac{M_{T2}}{M_{T1}} \right)^{\frac{1}{i+3}} \quad (3.65)$$

Magma yoğunluğu ikinci nükleasyonda oldukça etkin olabilir. (Eşitlik 3.52) ve bu etki ihmal edilmemelidir. (Eşitlik 3-36)'ya göre

$$n_0 \propto M_T^J G^{i-1} \quad \text{Sonucunda} \quad (3.66)$$

$$\frac{n_{02}}{n_{01}} = \left( \frac{M_{T2}}{M_{T1}} \right)^{\frac{i+4j-1}{i+3}} \quad (3.67)$$

$$\text{ve } \frac{G_2}{G_1} = \left( \frac{M_{T2}}{M_{T1}} \right)^{\frac{1-J}{i+3}} \quad (3.68)$$

Genellikle ikinci nükleasyon hızı magma yoğunluğuyla doğru orantılı olduğu kabul edilir.(J=1) olduğu durumda

$$\frac{G_2}{G_1} = \left( \frac{M_{T2}}{M_{T1}} \right) = 1 \quad (3.69)$$

$$\text{ve } \frac{n_{02}}{n_{01}} = \left( \frac{M_{T2}}{M_{T1}} \right) \quad (3.70)$$

Eşitlik 3.69 ve 3.70'e göre kristal büyüme hızı magma yoğunluğuna bağlı değil, fakat nüklei popülasyon yoğunluğu relatif kinetik derecesi(i)'ye rağmen magma yoğunluğuyla doğru orantılı olarak değişmektedir.

#### 3.4.3.5. Karıştırmanın Etkisi

Magma yoğunluğunun ve bekleme süresinin kristal boyut dağılımına etkisi, ya hiç yok veya az gibi görünmesine rağmen onların toplu etkileri önemsenmeyecek kadar az değildir. Örneğin (eşitlik 3.36 ve eşitlik 3.46)'da;

$$\log \left( \frac{B}{M_T} \right) = \log \left( \frac{1}{6\alpha\rho c \tau^4} \right) = 3 \log G \quad (3.71)$$

Eşitlik 83'e göre  $\ln(B/M_T)$ 'ye karşın  $\ln G$  grafiği çizildiğinde eğimi,(-3) olan doğrular farklı bekleme süreleri için elde edilir. Karıştırmanın etkinliği ise 64' nolu eşitlik kullanılarak;

$$B \propto M_T^{-1} G^I N^S \quad (3.72)$$

Şeklinde ifade edilebilir. Burada N karıştırma hızını ifade etmektedir. J=1 olması durumunda  $\ln(B/M_T)$ 'ye karşın  $\ln G$  grafiği farklı N değerleri için farklı doğrular verir. Pratikte ise J değeri 0,8 ve 1 arasında değişmekte S değeri ise, 2 ve 3 arasında değişmektedir.

#### 3.4.4. Sayı Yoğunluğunun Deneysel Olarak belirlenmesi

Bu amaçla kullanılan iki temel yöntem vardır. Bunlar, kütle-esaslı ve sayı-esaslı. Kütle-esaslı yöntem klasik elek analizine dayanır. Elekler, büyük partikül boyutundan küçük partikül boyutuna kadar alt alta sıralanır ve en alta ise tava bulunur. Böyle bir elek üstünde kalan maddenin ortalama partikül boyutu, kendisi ile bir üsteki eleğin elek açıklığının ortalaması olarak hesaplanır ( $L_{ort}=(L_1+L_2)/2$ ). Elek değerlerini eşitlik 43'te verilen sayı yoğunluk değerlerine çevirmek için aşağıdaki genel eşitlik kullanılabilir;

$$n = \frac{\Delta w_i M_T}{k_v \rho L_{ort}^3 \Delta L} \quad (3.73)$$

Eşitlik 3.73'te geçen,  $k_v$ , hacim şekil faktörü,  $\rho$ , kristal yoğunluğu,  $\Delta w_i$ , kümülatif ağırlık fraksiyonu ( $L_1$  ve  $L_2$  partikül boyut aralığında),  $L_{ort}$ , ortalama partikül boyutu ve  $M_T$  ise kristaldeki magma için süspansiyon yoğunluğunu ifade etmektedir.

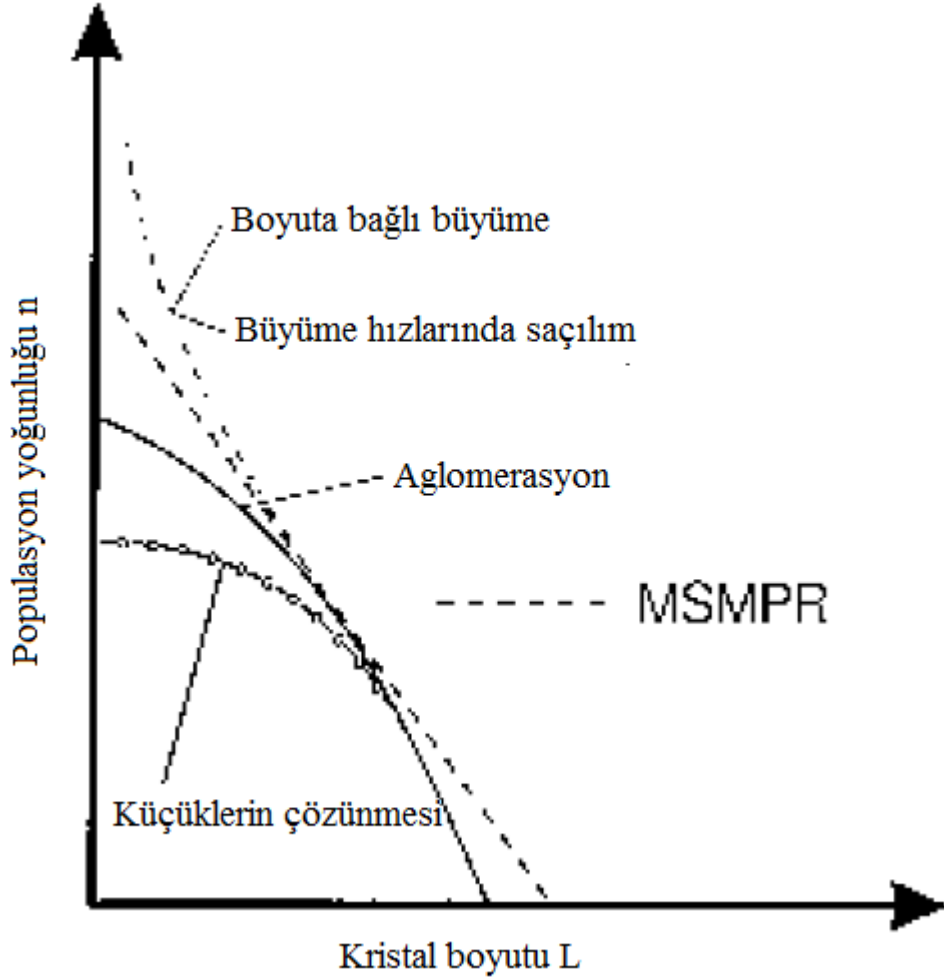
Sayı yoğunluğu teorisi ideal hallerde partikül boyutu ile partikül adedi arasında eşitlik 3.31'in aşağıdaki şartlar dahilinde geçerli olduğunu göstermektedir.

- Kristalizör içindeki süspansiyon mükemmel şekilde karışmaktadır.
- Kristalizörde ürün çekiminde tane sınıflandırılması yoktur (ürünün tane dağılımı, kristalizördeki tane dağılımı ile aynıdır).
- Kristaldeki kristal kırılması ve aşınması ihmal edilebilecek seviyededir.
- Kristalizör hacmi sabit tutulmaktadır
- Kristal uçlarındaki parçalanmalardan nüklei boyutundaki partiküller oluşur ki bu, esas kristal boyutundaki ölçülmeyecek bir değişim yaratır.

Eşitlik 3.31'e göre  $\ln n - L$  grafiği düz bir doğru verir ve bu doğrunun eğimi  $-1/G\tau$ 'dur. Her deneyde kristalizördeki kalma süresi ( $\tau$ ) bilindiği için, kristal büyüme hızı ( $G$ ) tayin edilebilmektedir.



Sayı yoğunluğu teorisinin uygulandığı ideal MSMPR koşulları her zaman geçerli olmamaktadır. Yetersiz karıştırma hızı nedeniyle sınıflanma, yüksek mekanik enerji girdisi nedeniyle aşınma, kırılma, aglomerasyon gibi fiziksel nedenler ve çalışma konumuzu oluşturan kristal büyümesindeki saçılma ideal koşullardan sapmaları oluşturmaktadır. Şekil 3.6. ideal koşullarda sapmaları göstermektedir.

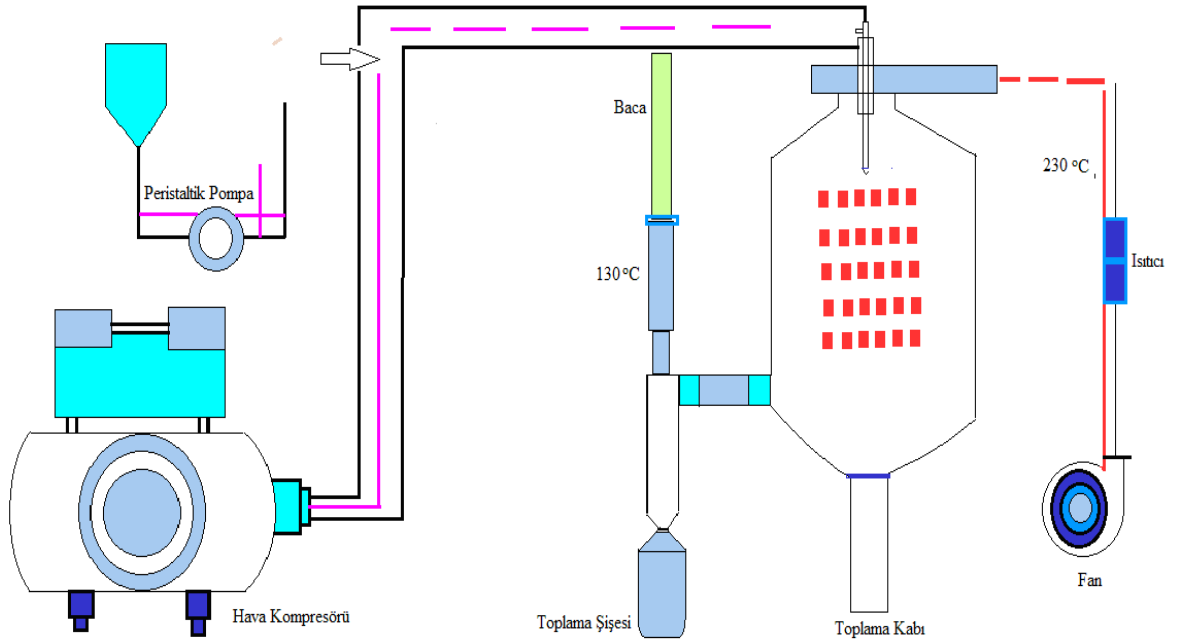


Şekil 3.6 İdeal sayı yoğunluğu teorisinden sapmalar

### 3.5. PÜSKÜRTMELİ KURUTUCU (Spray Dryer)

Püskürtmeli kurutucu sistemi, akan sıvıyı katıya çeviren tek adımlı bir prostedir. Akışkan dönen bir disk veya nozzle ile püskürtülür ve püskürtülen damla sıcak bir gaz ve genellikle hava ile temas ettirilir. Hızlı bir evoparasyon sonucu sıcaklığın düşmesine sebep olduğunda ürünü etkilememektedir. Düşen damlanın kuruma zamanı diğer birçok sistemden daha kısa sürede olmaktadır. Düşük sıcaklıkta kurutma ve kısa zamanda kurutma, sıcaklığa karşı hassas ürünlerin püskürtmeyle kurutmasına izin verir.

Püskürtmeli kurutucu hassas kimyasallarda yiyeceklerde, günlük ürünlerde, kan plazmasında, çeşitli organik ve inorganik bileşiklerde, plastiklerde, seramik tozlarında, deterjanlarda vb. diğer ürünlerde kullanılmaktadır. Bazı Püskürtmeli kurutucu ile kurutulan ürünler ve bunların kurutma sırasında kullanılan giriş ve çıkış havalarının nem içeriği ve sıcaklıkları, püskürtme tipi olarak verilmiştir.



Şekil 3.7 (a). Püskürtmeli kurutucunun Akış Şeması



**Şekil 3.7 (b).** Püskürtmeli Kurutucu

Püskürtmeli kurutucunun avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

- 1- Ürünün özellikleri ve kalitesi etkin bir şekilde kontrol edilir.
- 2- Isıya hassas gıdalar, biyolojik ürünler ve farmakolojikler atmosfer basıncında ve düşük sıcaklıklarda kurutulabilir. Bazı durumlarda inert atmosfer oluşturabilir
- 3- Püskürtmeli kurutucu yüksek miktardaki ürünlerin sürekli ve basit şekilde üretimine izin verir.

- 4- Ürün üretildiği sistemin yüzeyine kuru halde temas eder. Bu durum korozyon problemini ortadan kaldırır ve sistemin üretiminde kullanılan malzemenin seçimini basitleştirir.
- 5- Püskürtmeli kurutucu üniform (homojen), küresel ve hemen hemen aynı yapıya sahip tek tip ürünler üretir.
- 6- Operasyon sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$  arasında değişebilir. Verimlilik direk kurutucularla kıyaslanabilecek seviyededir.

Bütün bu avantajlara rağmen Püskürtmeli kurutucu sistemlerinin sahip olduğu dezavantajlarda vardır.

- 1- Yüksek döküm yoğunluklu ürünler durumunda püskürtmeli kurutucu sistemleri başarısızdır.
- 2- Genellikle esnek değildirler. Küçük püskürtme yapan bir sistemde büyük partiküllerin üretimi veya tersi yapılamaz.
- 3- Diğer kurutuculara rağmen ilk yatırım daha fazladır.
- 4- Ürünün uzaklaştırılması ve oluşan tozlaşmanın toplanması kurutma fiyatını yükseltmektedir.
- 5- Verilen kapasiteden daha yüksek buharlaştırma için genellikle diğerlerinden farklı bir kurutucu istenir. Besleme pompalanabilmelidir.

Püskürtmeli kurutucu sistemi 3 kısımdan oluşmaktadır.

- 1- Püskürtme (Atomizasyon)
- 2- Püskürtme hava karışımı ve nemin uzaklaştırılması
- 3- Kuru ürünün çıkış havasından ayrılması

Her bir adım kurutucunun dizaynı ve operasyonu ve beslemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre yürütülür ve bu özellikler son ürünün kalitesini belirler. Püskürtmeli kurutucunun en önemli yardımcı donanımları ve çalışma parametreleri Tablo 3.1’de görülmektedir

### 3.5.1. PÜSKÜRTME

Püskürtme, püskürtmeli kurutucu sisteminde önemli çalışmalardan biridir. Püskürtücünün türü sadece püskürtmeyi oluşturmak için gereken enerjiyi belirlemiyor, ayrıca sınırlı partikül boyutunun dayandığı damlaların ve onların yörünge ve hızlarının boyut ve boyut dağılımlarını belirler. Oda dizaynı ayrıca püskürtücünün seçiminden etkilenir. Damla boyutu mevcut olan ısı transfer yüzeyini, ve kurutma oranını da böylece kurar. Küresel damlacık yüzeyi ve damlacık boyutunun karşılaştırılması tablo 3.1’de gösterilmektedir.

**Tablo 3.1.** Bazı Püskürtmeli Kurutucu Maddeleri İçin Çalışma Parametreleri:

Maddeler	Nem		Püskürtme Cihazı	Hava Sıcaklığı		
	% Giriş	% Çıkış		Sıvı Hava Düzeni	Giriş °C	Çıkış °C
Kaymağı Alınmış Süt	48-55	4	Basınçlı Tekerlek Memesi (180 bar)	95-100		
Peynir Altı Suyu	50	4	Tekerlek	Eşyönlü Akım	150-180	70-80
Süt	50-60	2,5	Basınçlı Tekerlek Memesi (120 bar)	Eşyönlü Akım	170-200	90-100
Tüm yumurta	74-76	2-4	Basınçlı Tekerlek Memesi	Eşyönlü Akım	140-200	50-80
Kahve	75-85	3-3,5	Basınç Enjektör Memesi	Eşyönlü Akım	270	110
D <sub>3,2</sub> ≈ 300 μm	70-80	3-3,5	Basınç Enjektör Memesi	Eşyönlü Akım	270	110

Hazır Çay:	60	≈2	Basınç Enjektör Memesi(27 bar)	Eşyönlü Akım	190-250	90-100
PVC Emülsiyonları						
%90 Partikül > 80 µm	40-70	0,01-0,1	Basınç Enjektör Memesi	Eşyönlü Akım	165-300	100
%5 Partikül > 60 µm	30-50	≈0	Dönen Kap	Eşyönlü Akım	200-275	65-75
Deterjanlar:						
Partiküller	35-50	8-13	Basınç Enjektör Memesi(30-60 Bar)	Karşı Akım	350-400	90-110
TiO <sub>2</sub>	60 üzeri	0.5	Tekerlek Basınç Enjektör Memesi	Eşyönlü Akım	600	120
Kaolin	35-40	1	Tekerlek	Eşyönlü Akım	600	120
Amonyum Fosfat	60	3-5	Basınç Enjektör Memesi	Eşyönlü Akım		110-195
Kaymak	52-60	4	Tekerlek	Eşyönlü Akım		
İşlenmiş Peynir	60	3-4	Tekerlek	Eşyönlü Akım		

Püskürtücülerin 3 genel türü mevcuttur. En genel kullanılanları tekerlek püskürtücüleri, tek akışlı basınç ağızlık püskürtücüleri ve çift akışlı ağızlıklar sadece nadiren çok özel uygulamalarda kullanılır [178]. Var olan sprey kurutma sistemleri- iyi tozlardan granülere kadar kuru ürünlerin değişik şekillerini sağlarlar.

Damla boyutu ve damla dağıtımı kuru tozun kalitesi işlemi çalışma şartlarındaki oldukça etkilenen en önemli tekil faktördür. Toz karakteri ve kalitesi genelde daha sonraki işleme

ve tüketici ihtiyaçları tarafından belirlenir. Kuru tozun gereken döküm yoğunluğunu karşılayabilmek için partikül boyutu ve dağılımının değişik parametreler tarafından nasıl etkilendiğini bilmek gerekir. Toz spesifikasyonlarını karşılamak için yapılan püskürtmeli kurutucu dizaynı seçimi hakkında genel bilgi [179-181]'te refere edilmekte ve gıda kurutma durumunda ise refere [182]'de bulunabilir.

Partikül boyutu ve dağıtımı damlacıkların boyutu ve onların boyut dağıtımı ile ilgilidir. Bu nedenle damlacık boyutunun başarılı tahmini herhangi birine istenilen derecede toz özelliklerini kontrol etme yetkisini verir. Damlacığın ortalama boyutu tüm sprej dağıtımını karakterize eden tek bir değeri simgeler. Bu değer; boyut dağılımı ile birlikte, sprej özelliklerini tanımlar. Birçok makale ve yazıda damlacık boyut tahmini konusu üzerine yazılmıştır. Sözde Sauter ortalama çapı boyut dağılımı ile birlikte damlacık bulutunu karakterize etmek için en uygun ortalama değer olarak görülmektedir. Buda toplam damlacık hacminin toplam damlacık yüzey oranı olarak tanımlanır [180].

$$D_{3,2} = \frac{\sum_1^i D_i^3 f_i}{\sum_1^i D_i^2 f_i} \quad (3.74)$$

Yani  $f_i$  boyut  $D_i$ 'nin damlacığın numara frekansıdır. Sauter ortalama çapı tüm sprej veya toz örneği olarak hacminin yüzeye olan oranının aynısıyla partikül çapına karşılık verir. Bazen medyan çapı  $D_M$  ayrıca püskürtmeli kurutma hesaplamalarında kullanılır. Damlacıkların sayısı veya hacminin %50'sini kaplayan hacmini veya sayısını bulunduran aşağıdaki veya yukarıdaki o çaptır.

### 3.5.1.1. Tekerlek Püskürtücüleri

Tipik bir tekerlek püskürtücüsünde; sıvı, dönen tekerleğin merkezine beslenilir, merkezkaç kuvvetinin altındaki tekerleğin ucuna hareket eder. Tekerlek kenarından damlacığa olan uçtan ayrılır. Sprej açısı yaklaşık  $180^\circ\text{C}$  yakınlarındadır. Ve geniş bir bulutlanma oluşturur.

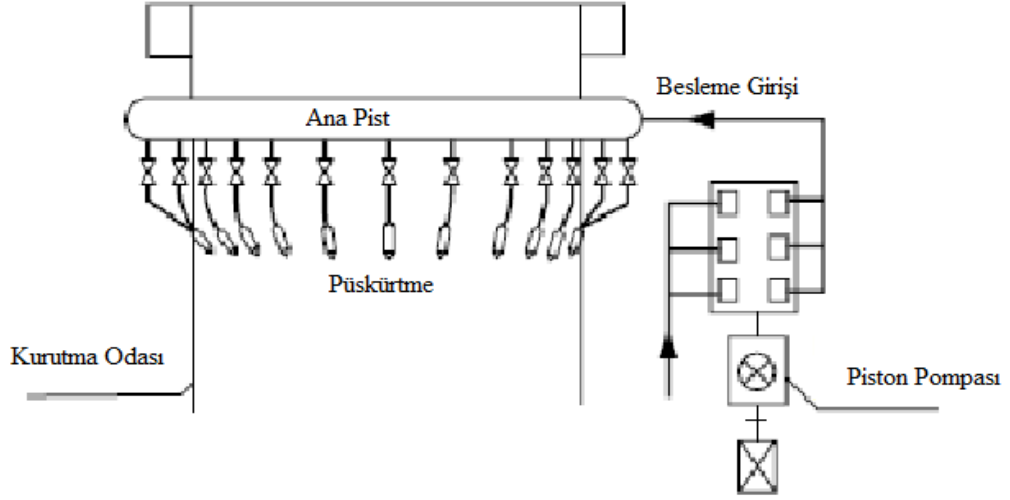
Yatay yörüngeden dolayı bu püskürtücüler geniş çaplı odaları gerektirir. Tekel püskürtücünün 10 genel dizaynı çapsal kanatçıklara sahiptir.

Genel olarak tekel püskürtücüsü geniş çaplı ortalama damlacık boyutu içerisinde yüksek karışımli homojen bir püskürtme oluşturur. Damlacıkların boyut dağıtımı, tekerlek hızını değiştirerek kontrol edilebilir. Beslenme oranı varyasyonu daha az etki gösterir. Tekerlek püskürtücüleri çok esnektirler ve farklı fiziksel özellikteki sıvıların geniş bir karışımıyla başa çıkabilir. Tekerlek püskürtücüsünün performansını etkileyen faktörler, [183]'te özetlenmiştir.

### **3.5.1.2. Basınç Enjektör Memeleri (Pressure Nozzles)**

Bir basınç ağızlığı, bazen de tek akışlı basınç ağızlığı da denilebilir. 5-7 MPa basınç altındaki ağızlık aracılığıyla sıvı geçtiği için, hız enerji dönüşümüne olan basıncın bir sonucu olarak sprej üretir. Sıvı, ağızlık içine teğetsel olarak girer ve 40'tan 140 °C'ye kadar değişen bir açıyla oyuk koni şeklinde delikten ayrılır. Delik çapı genelde küçüktür, 0,4'ten 4 mm'ye kadar ve bir ağızlığın genel kapasitesi 1001/4'ı geçmez. Daha geniş beslenme oranı işleme koyulduğunda, birkaç ağızlık kurutma odasında kullanılır Şekil 3.8.daha küçük sprej açılarından dolayı, kurutucu oda daha dar ve uzun olabilir. Bu tür ağızlık ile, dar serili çaplardaki damlacıkları üretmek genelde mümkündür ve kurutulmuş partiküller genelde oyuk küredirler. Basınç ağızlıkları, ağızlık deliğini tıkamaya ve aşındırmaya eğilimlerinden dolayı, yüksek konsantreli süspansiyonlar ve aşındırıcı materyaller için uygun değildir.

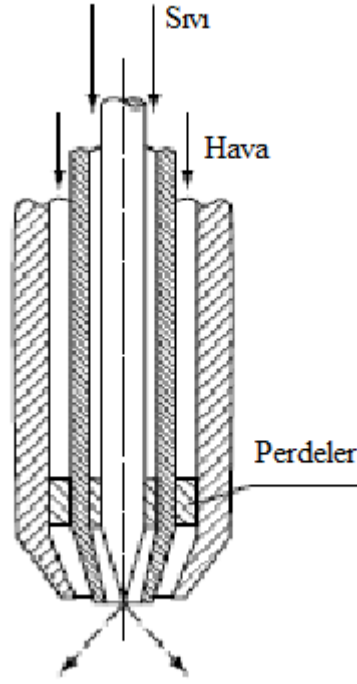




**Şekil 3.8.** Kurutma odasındaki Multinozzle sistemi [184]

### 3.5.1.3. Hava Basıncı Enjektör Memesi

Havalı enjektör memesi, akışkanlığı püskürtmek için basınçlı hava veya buhar kullandıklarından dolayı, çift akışlı enjektör memeleri olarak ta bilinir. Şekil 3.9 en genel türünü gösterir. Besleme bu durumda, ağızlığın cismi dışında hava ile karışır. Daha az sıklıkla, karışım, ağızlık içerisinde ortaya çıkar. Sprey açısı 20'den 60 dereceye kadar uzanır ve ağızlık dizaynına bağlıdır. Yaklaşık olarak, basınçlı havanın  $0,5 \text{ m}^3$ 'ü, 1 kg akışkanı püskürtmek için gerekir.



**Şekil 3.9.** Hava Basıncı enjektör memesi ile Harici Karışım

Tek bir ağızlığın kapasitesi genelde 1000 kg/h beslemeyi aşamaz. Daha az akış özelliği (viskoz) olan beslemelerin spreylere, düşük ortalamalı damlacık boyutu ve yüksek dereceli homojenlik tarafından karakterize edilir. Yüksek viskozlu beslemelerle, daha geniş ortalamalı damlacık boyutları üretilir ama homojenlik o kadar yüksek değildir. Havalı basınç ağızlıkları çok esnek ve hava-sıvı oranına göre küçük veya geniş damlacıklar üretirler. Basıncı havanın yüksek maliyeti, (basınç aralığı, 0,15-0,8MPa) bu ağızlıkların ekonomisi çok önem arz eder ki bu püskürtücülerin 3 türünün hepsinin en yüksek enerji tüketimine sahiptir.

#### **3.5.1.4. Yeni Tip Püskürtücüler**

Tekerlek veya enjektör memesi yöntemiyle başarılı bir şekilde atomlarına ayıramayan birçok sıvı başka bazı "sıvıları atomlarına ayırma" yöntemlerine ilgiyi artırmış ki bu yöntemler bu tür sıvılar için daha uygun olabilir. Bu sıvılar örneğin, yüksek viskoziteli ve

moleküler zincir yapıları maddeler ve bazı Newton kurallarına uymayan sıvılardır. Bu sıvılar sıradan püskürtücüler ile ayrı tanecikler yerine filamenler( tel) oluşturur. Ses enerjisine dikkat kesilmiştir. Basınçsal enjektör memesi(nozzle) alanındaki en son gelişme, ses püskürtücüleridir. Bölünme mekanizması bilinen enjektör memelerinden tamamen farklıdır. Bir sıvının bölünmesi, enjektör memesi önüne yerleştirilmiş, ses titreşim kabı tarafından üretilen yüksek frekanslı ses alanında oluşur. Ama bu gelişme henüz ses enjektör memelerinin endüstriyel olarak diğer çeşit enjektör memeleriyle rekabet etme seviyesine ulaşamamıştır. Ses enjektör memelerinin bazı gelecek vaat eden yönleri vardır. Örneğin enerjide %15 tasarruf ve yıpratıcı ve bozucu maddelere uygulanabilirlik gibi. Dört ana ses enjektör memesi: Hartman tek düdük enjektör memesi, Vartek düdük enjektör memesi ve mekanik titreşimli enjektör memeleridir.

### **3.5.2. Püskürtücülerin Seçimi**

Püskürtücünün seçimi genelde, tekerlek püskürtücüsü ve basınçlı ağızlık arasındaki seçim anlamına gelir, çünkü Havalı basınç ağızlığın kullanımı çok sınırlıdır. Seçim son kuru ürününün mevcudluğu, esnekliği, enerji tüketimi veya boyut dağıtımını gibi değişik düşüncelere dayandırılabilir. En sonu en genel olan durumdur. Hem tekerlek hem de basınç ağızlık püskürtücülerin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenir.

#### **3.5.2.1. Tekerlek enjektör memesi (Nozzle)**

Avantajları:

- Tek bir tekerlekte yüksek besleme oranlarıyla başa çıkabilir.
- Aşındırıcı materyaller için bile uygundur.
- Blokaj ve tıkanma eğilimleri önemsenebilir.
- Tekerlek devirlerini değiştirerek basit damlacık boyut kontrolü sağlanabilir.

Dezavantajları:

- Basınç ağızlarından daha yüksek enerji tüketimi
- Basınç ağızlarından daha yüksek sermaye maliyeti
- Geniş sprej, geniş odayı gerektirir.

### **3.5.2.2. Hava Basıncılı Enjektör Nozzle'ın Avantajları:**

- Basit ve özlü yapılama, hareket etmeyen parçalar
- Düşük Maliyet
- Düşük enerji tüketimi
- Gerekli sprej özellikleri

#### Dezavantajları:

- İşlem esnasında sprej örneğinin (taslak) ve ağızlık kapasitesini kontrolü ve ayarlanması mümkün değildir.
- Faz ayırımından dolayı, süspansiyonlar için dönen enjektör memeleri uygun değildir.
- Tıkanmaya eğilim
- Güçlü paslanma ve aşındırma etkileri deliğin genişlemesine neden olur ki, bu sprej karakterini değiştirir.

Birçok durumda, döner ve Basınç Enjektör Memesi püskürtücüleri, eşit başarıyla kullanılabilir ve seçim tamamen imalatçının geleneğine bağlıdır. Bununla beraber, kuru ürün özellikleri, döküm yoğunluğu ve tekerlek ve ağızlık püskürtücüleri arasındaki şekilde farklılıklar vardır [184].

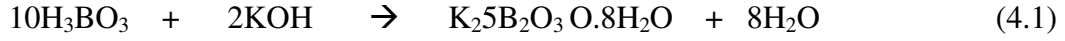
Hem tekerlek hem de Basınç Enjektör Memesi püskürtücülerin benzer sprej örneği, ürettiği durumlarda, tekerlek püskürtücüsü, daha büyük esnekliğinden dolayı tercih edilir.

## 4. BULGULAR

### 4.1. Metastabil Bölge çalışmaları

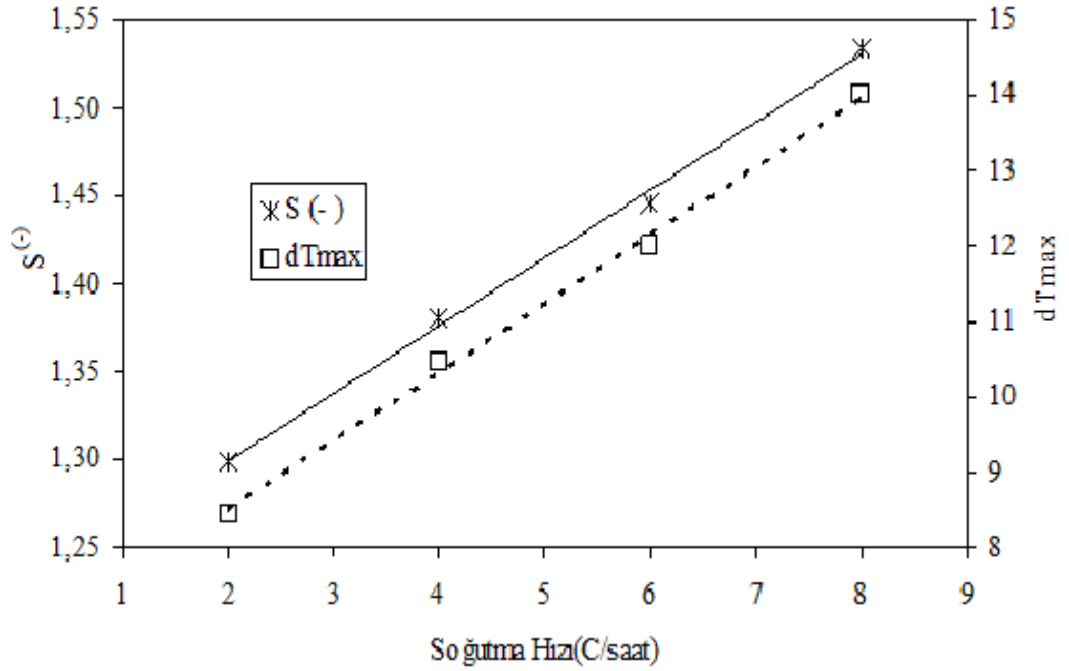
#### 4.1.1. Saf Ortam Deneyleri

Metastabil bölge ile ilgili yapılan ilk çalışmada yaklaşık 30 °C doygun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi; potasyum hidroksit ve borik asit stokiyometrik oranlarda alınarak



denklemine göre reaksiyon gerçekleştirildi. Çözeltinin tam doygunluk sıcaklığı çözeltinin soğutulması ile nükleasyonun oluşmasına izin verildikten sonra çözelti çok yavaş bir şekilde ısıtılarak (6 C/saat) bulanıklığın tamamen kaybolduğu sıcaklık çözeltinin doygunluk sıcaklığı olarak belirlendi. Bir sonraki deneylerde bu şekilde doygunluğu belirlenen potasyum pentaborat tetrahidratın stok olarak hazırlanan çözeltisi kullanılarak yapıldı. Yapılan ilk deneylerde potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinden 80 ml alınarak 2, 4, 6 ve 8 °C/dak soğutma hızları ile soğutuldu ve gözlemsel olarak ilk bulanıklığın görüldüğü sıcaklık nükleasyon sıcaklığı olarak kaydedildi. Çözeltideki gerek nükleasyon ve gerekse de çözünme sıcaklıkları iletkenlik ölçümü ile de teyit edildi.

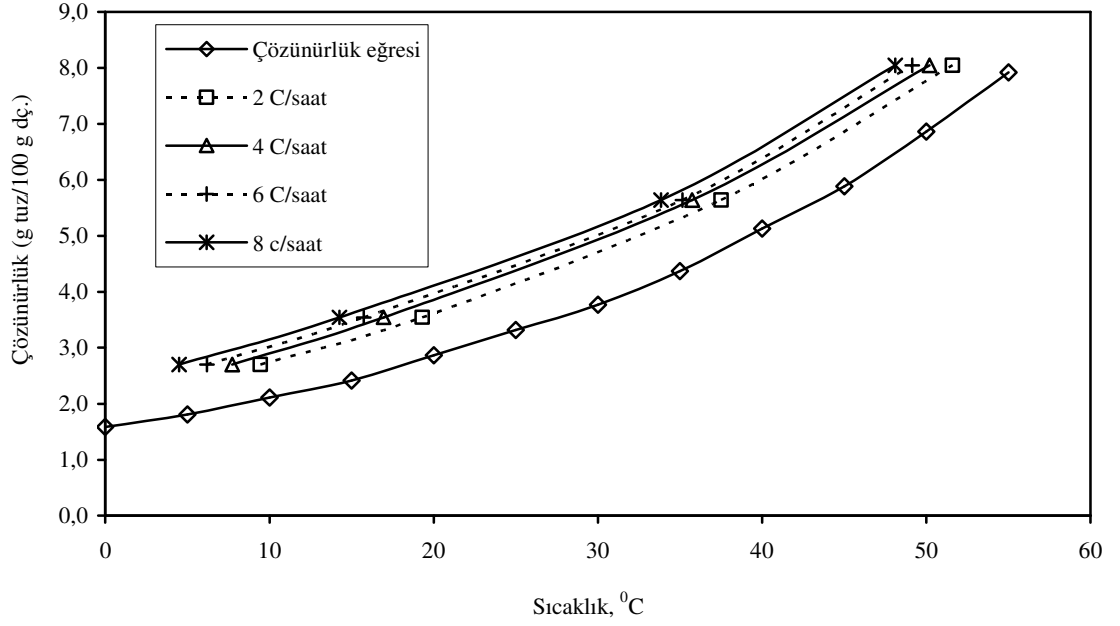
Şekil 4.1’de nükleasyon gözlenene kadar çözeltiliye verilen aşırı doygunluk ve buna bağlı olarak çözeltiliye verilen maksimum soğutma miktarının çeşitli soğutma hızlarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Aynı şekilde relatif aşırı doygunluk miktarının  $\Delta T_{\text{max}}$  ile paralel olduğu görülebilir. Bunun nedeni ise aşırı doygunluk sıcaklığın bir fonksiyonu olmasındandır.



**Şekil 4.1.** Aşırı doygunluk ve maksimum çözeltinin soğutma hızlarına bağlı olarak değişimi

Şekil 4.1’de görüleceği gibi soğutma hızının artması ile metastabil bölge genişliği dolayısıyla  $\Delta T_{max}$  ( $T_{doygunluk} - T_{nukleasyon}$ ) değerleri de artmaktadır. Bunun nedeni ise yüksek soğutma hızlarında çözeltinin nükleasyon için gerekli olan sürede daha düşük sıcaklıklara kadar inebilmesindedir.

Bilindiği gibi aşırı doymun bir çözeltinin metastabil bölge genişliği sıcaklığa, çözeltide aşırı doymunluğu oluşturma hızına, çözeltinin geçmişine, safsızlıklara ve çözeltinin dinamiğine bağlıdır. Bu nedenle bu çalışmada potasyum pentaborat tetrahidratın metastabil bölge genişliğine farklı sıcaklıkların etkinlikleri, 19°C, 28 °C, 43°C ve 56°C sıcaklıklarda doymun çözeltilerin her birine ayrı ayrı 4 farklı soğutma hızı verilerek yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir.

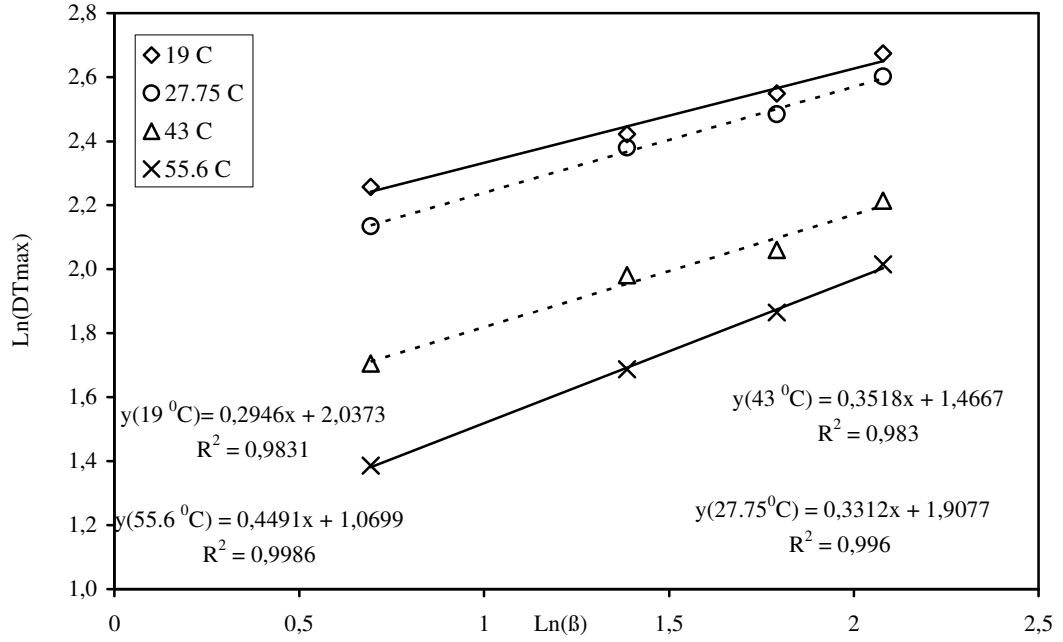


**Şekil 4.2.** Metastabil bölge genişliğinin soğutma hızı ile değişimi

Şekil 4.2’de görüleceği gibi soğutma hızı arttıkça metastabil bölge genişliği de artmaktadır. Fakat sıcaklığın artması ile metastabil bölge genişliği fazla değişmemektedir. Birçok bileşikte sıcaklığın artması ile birlikte metastabil bölge genişliği azalırken [184] potasyum pentaborat için davranışın böyle olmadığını Şekil 4.2’de kolaylıkla görebiliriz. Fakat literatürde potasyum pentaborat tetrahidrat gibi metastabil bölge genişliği sıcaklığa bağlı olmayan çalışmalar da mevcuttur [185, 186]. Şekil 4.2’ye göre potasyum pentaborat tetrahidratın metastabil bölge genişliği soğutma hızına bağlı olmakla birlikte 6–11 °C arasında değişmektedir. Potasyum pentaborat tetrahidratın geniş metastabil bölgeye sahip olması bize kristalizasyon sırasında stabilitesinin daha yüksek olduğunu göstermesi bakımından oldukça önem arz etmektedir.

Şekil 4.2’de verilen değerler eşitlik 3.4’e göre değerlendirilirse, yani  $\ln(-\beta)$ ’ye karşın  $\ln(\Delta T_{\max})$  grafiği Şekil 4.3’te verildiği gibi çizilecek olunursa, nükleasyon hız mertebesi,  $n$  ve nükleasyon hız sabiti  $K_n$  bulunur. Şekil 4.3 ’te görüleceği gibi  $\ln(\beta)$  ’nın maksimum aşırı doymunlukla değişimi ( $\ln(\Delta T_{\max})$ ) lineer olarak davranmakta bu da deneysel değerlerin klasik teoriye uygun davrandığını göstermektedir. Şekil 4.3’te görülecek bir

diğer husus ise buradaki doğrular hemen hemen birbirine paralel görünmektedir. Bu da nükleasyon hız mertebesini gösteren doğruların eğimlerinin birbirine hemen hemen paralel olduğunu yani nükleasyon hız mertebesinin, hem sıcaklık ve hem de soğutma hızından bağımsız olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.3.** Ln( $\beta$ ) ile maksimum aşırı doyunluğun değişimi (Ln( $\Delta T_{max}$ ))

Eşitlik 3.4 kullanılarak elde edilen kinetik parametreler Tablo 4.1’de verilmiştir.

**Tablo 4.1** Eşitlik 3.4–3.7’den faydalanarak çıkarılan nükleasyonun kinetik parametreleri

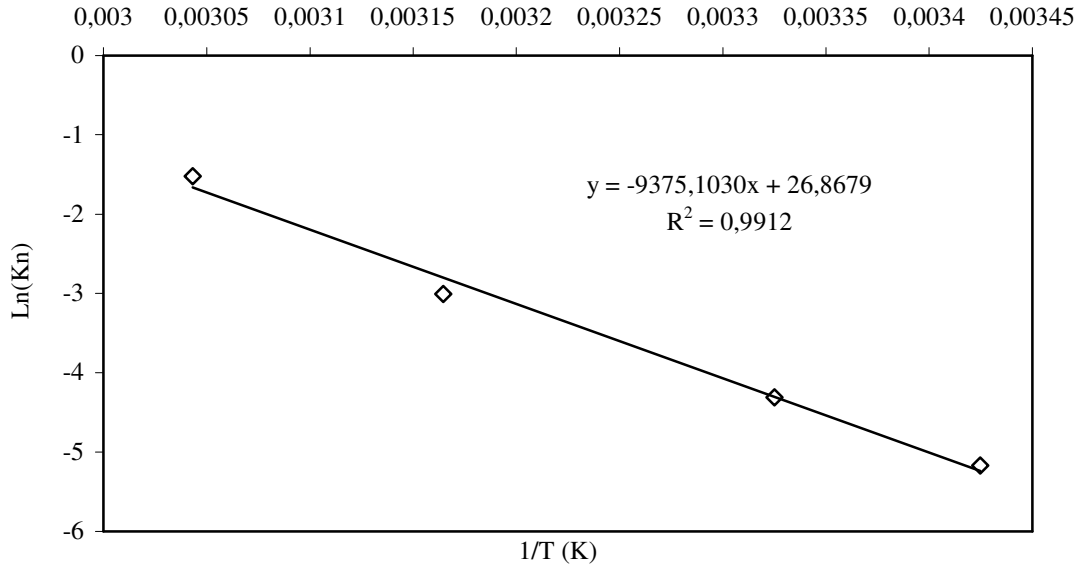
T	A	B	R <sup>2</sup>	n	Kn	dCe/dT
19	2.0373	0.2946	0.983	3.394433	0.005684	0.084226
27.75	1.9077	0.3312	0.996	3.019324	0.013454	0.114151
43	1.4667	0.3518	0.983	2.842524	0.049474	0.166306
55.6	1.0699	0.4491	0.998	2.226676	0.218498	0.209398



Tablo 4.1’de görüleceği gibi, nükleasyon hız mertebesi, n sıcaklığa bağlı olarak 3.4- 2.2 arasında değerler almaktadır. Diğer taraftan nükleasyon hız sabiti sıcaklığın artması ile artmaktadır.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen nükleasyon hız sabitlerinden yararlanarak nükleasyon oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği kullanılarak bulunmuştur. Elde edilen grafik Şekil 4.4’te verilmiştir.

Şekil 4.4’e göre  $\ln(K_n)$ ’in  $1/T$  ye karşı çizilen grafik doğrusal olup regresyon katsayısı 0.99 dur. Nükleasyonun oluşması için verilmesi gereken aktivasyon enerjisi 77.90 kJ/mol olarak Şekil 4.4’te verilen denkleme göre hesaplanabilir.

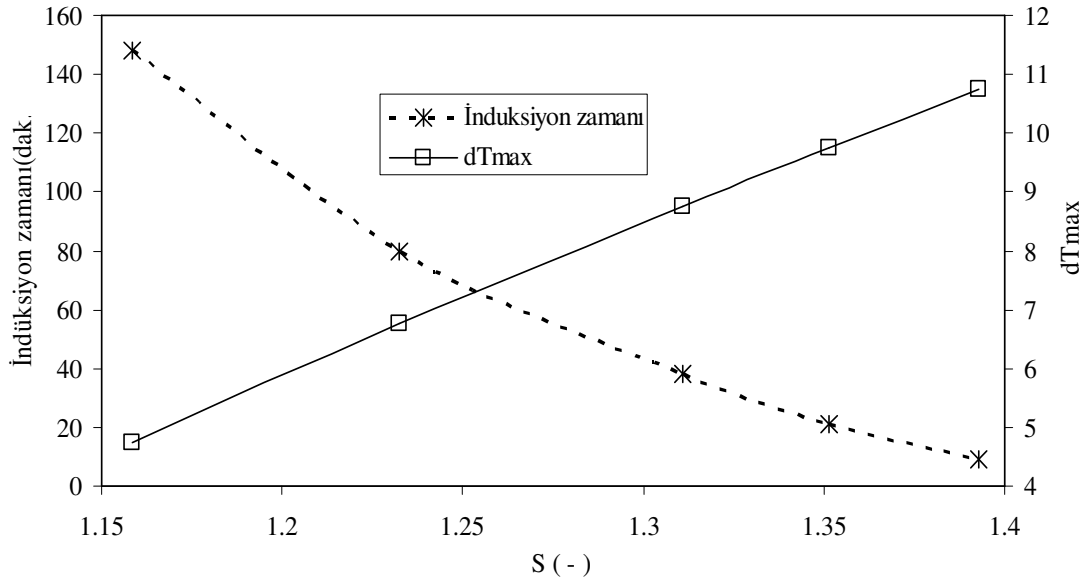


**Şekil 4.4.**  $\ln(K_n)$ ’nın Sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.5’te ise potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin metastabil bölge sınırları dahilinde daha önceden belirlenen bir sıcaklığa hızlı bir şekilde soğutularak bu sıcaklıkta bekletilmiş ve nükleasyonun oluşması için geçen zaman yani indüksiyon periyodu belirlenmiştir. Farklı sabit sıcaklıklar için gerçekleştirilen bu deneylerde elde edilen sonuçlar, Şekil 4.5’te çözeltiliye verilen aşırı doymunluğa bağlı olarak indüksiyon periyodu ve  $\Delta T_{max}$  değişimi olarak verilmiştir.

Şekil 4.5'te görüleceği gibi indüksiyon periyodunun aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi lineer olmayıp eşitlik 3.14'te verildiği gibi bir eğri denklemi en iyi ifade edilebilir. Oysa  $\Delta T_{max}$ 'ın aşırı doygunlukla değişimi Şekil 4.5'te de görüleceği gibi doğrusaldır.

Sonuç olarak, Şekil 4.5 'te verilen değerlere göre sabit sıcaklıkta nükleasyonun oluşması için geçen süreyi ifade eden indüksiyon periyodu, relatif aşırı doygunluğun artması ile azalmaktadır. Fakat bu davranışın lineer olmadığını söyleyebiliriz



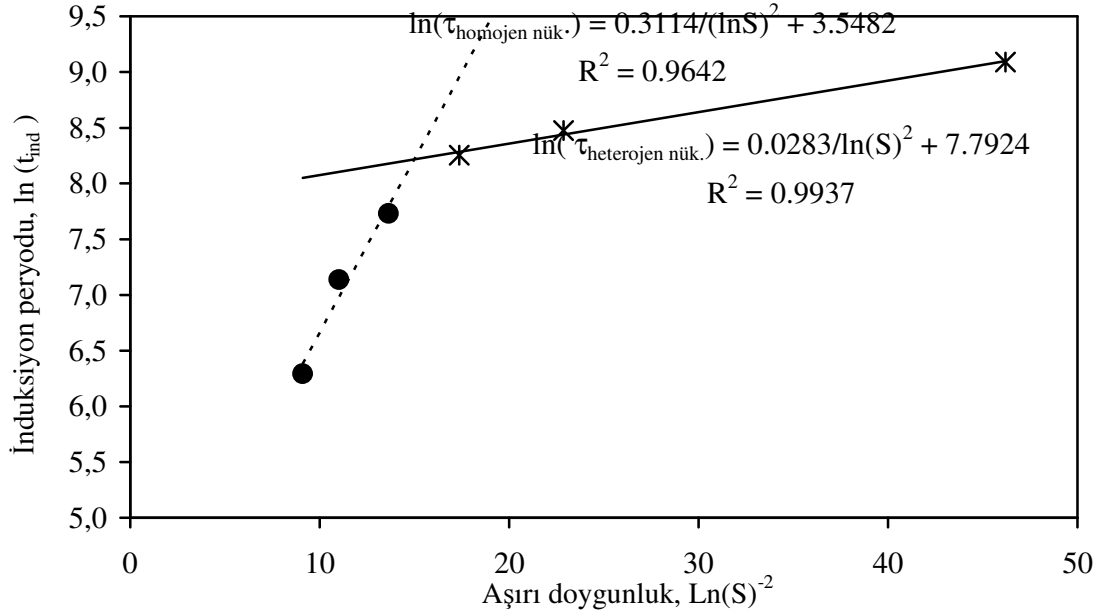
**Şekil 4.5.** Saf ortamda farklı sabit sıcaklıklarda çözeltiliye verilen aşırı doygunluğa bağlı olarak indüksiyon periyodunun ve  $\Delta T_{max}$ 'ın değişimi.

Şekil 4.5'te verilen değerler eşitlik 3.14'e göre  $\frac{1}{(LnS)^2}$  ye karşın  $Ln(\tau_{ind})$  grafiğinin iki

farklı doğrudan oluştuğunu Şekil 4.6'da kolaylıkla görebiliriz. Şekil 4.6'da eğer  $Ln(S)^2$  ye karşın  $Ln(\tau_{ind})$  grafiğini bir doğru denklemi olsaydı çözeltilinin nükleasyonunda homojen nükleasyonun etkin olduğu sonucuna varabilirdik. Fakat literatürden elde edilen bilgiler ışığında [167, 187] bu tip bir davranıştan ilk doğrunun yani yüksek aşırı doygunluklarda gerçekleşen nükleasyonun homojen, ikinci doğrunun ise yani düşük aşırı doygunluklarda gerçekleşen nükleasyonun heterojen nükleasyonu tarafından kontrol edildiği ifade edilmektedir. Bu tip bir davranışın, bazı organik ve bazı inorganik bileşikler için geçerli olduğu [188, 189] literatürde verilmiştir. Bu tip bir davranışın sebebi

muhtemelen aşırı doymuluk oranının artması ile nükleasyon mekanizmasının homojenden heterojene dönüşmesinden kaynaklanabilir.

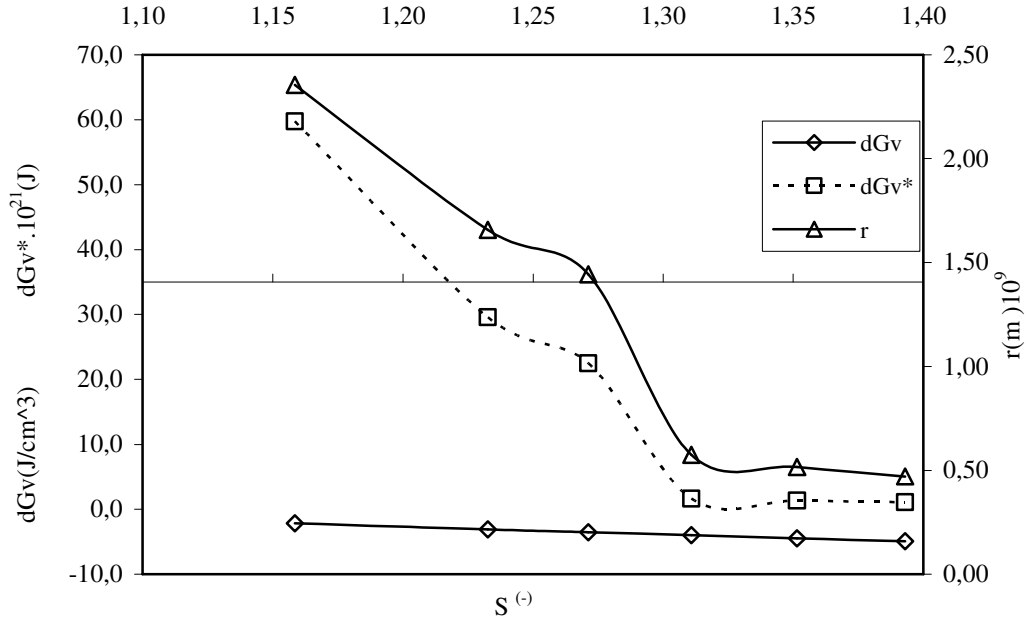
Her iki mekanizmanın da yani homojen ve heterojen nükleasyonun eşitlik 3.14'e göre değerlendirilmesinin doğru denklemleri Şekil 4.6'nın üzerinde verilmiştir. Bu doğru denklemlerin eğiminden faydalanarak homojen nükleasyon için yüzey gerilimi 2.573 mJ/m<sup>2</sup> heterojen nükleasyon için ise yüzey gerilimi 1.1567 mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplandı. Bilindiği gibi heterojen nükleasyonda yüzey gerilimi homojen nükleasyondakine göre daha yüksektir. Zira heterojen nükleasyonda ortamda bulunan taneciklerin ile çözelti arasındaki temas açısına bağlı olarak yüzey gerilimi de düşecektir.



**Şekil 4.6**  $\ln(S)^{-2}$ 'ye karşın  $\ln(\tau_{ind})$  değişimi

Şekil 4.6'da elde edilen yüzey gerilim değerleri Eşitlik 3.9-3.12'ye uygulanırsa hem homojen ve hemde heterojen nükleasyon için kritik nükle çapı,  $r$  birim hacme düşen enerji değişimi,  $\Delta G_v$  kritik serbest enerji değişimi,  $\Delta G^*$  hesaplanabilir. Kritik nükle çapı,  $r$ , kritik nükleinin oluşması için gerekli serbest enerji,  $\Delta G^*$  ve oluşum serbest enerjisi,  $\Delta G$ 'nin aşırı doymuluk oranına bağlı olarak değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir.

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi kritik nükle çapı,  $r$  ve kritik serbest enerji değişimi aşırı doymuluk oranının 1.4 olana kadar hızlı şekilde düşmekte daha sonra ise heterojen nükleasyon bölgesinde ise sabit bir değere ulaşmaktadır. Birim hacme düşen enerji değişimi ise aşırı doymuluk oranına bağlı olarak doğrusal olarak değişmektedir.



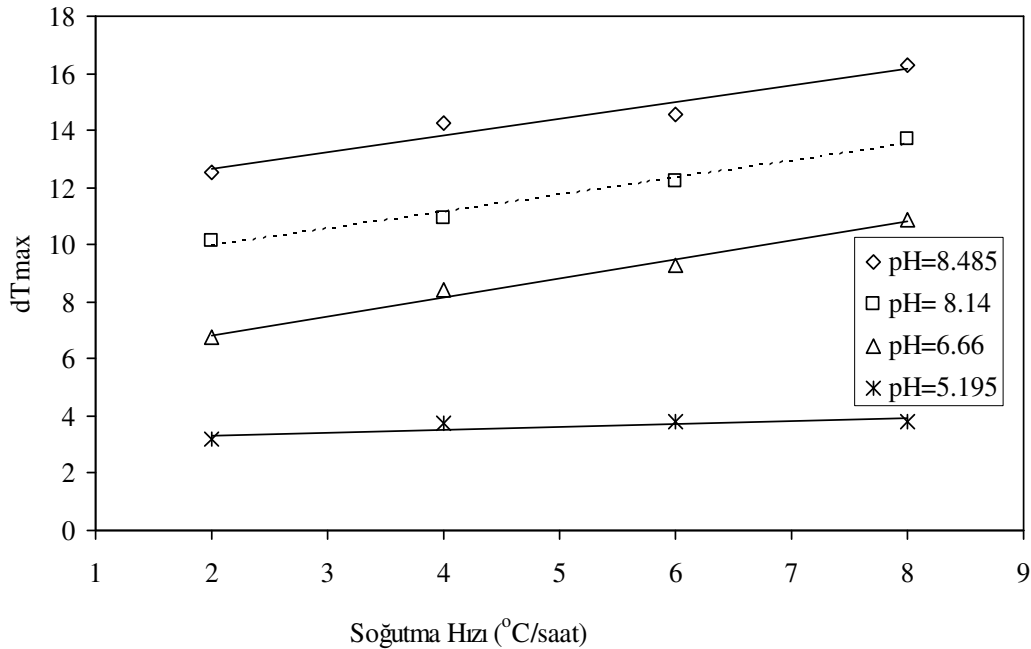
**Şekil 4.7.** Potasyum pentaborat tetrahidrat nükleilerinin kritik partikül boyutu, kritik enerji ve kritik oluşum enerji değişiminin aşırı doymuluk oranı bağıllığı

Şekil 4.7’de potasyum pentaborat tetrahidratın verilen parametrelere ilaveten kritik nükleilerin moleküllerinin sayısı,  $i^*$ ’nin aşırı doymuluk oranına bağlı olarak değişimi Tablo 4.2’de verilmiştir. Serbest enerjisinin aşırı doymuluk oranına bağlı olarak değişimi Şekil 4.7’de hemen hemen sabit bir değer gibi görünse de bunun böyle olmadığını Tablo 2’de görebiliriz. Zira Tablo 4.2’de birim hacme düşen enerji değişimi,  $\Delta G_v$  aşırı doymuluk oranına bağlı olarak 2-5 j/cm<sup>3</sup> arasında bir değer almaktadır.

**Tablo 4.2** Sulu ortamdaki potasyum pentaborat tetrahidratın nükleasyon parametreleri

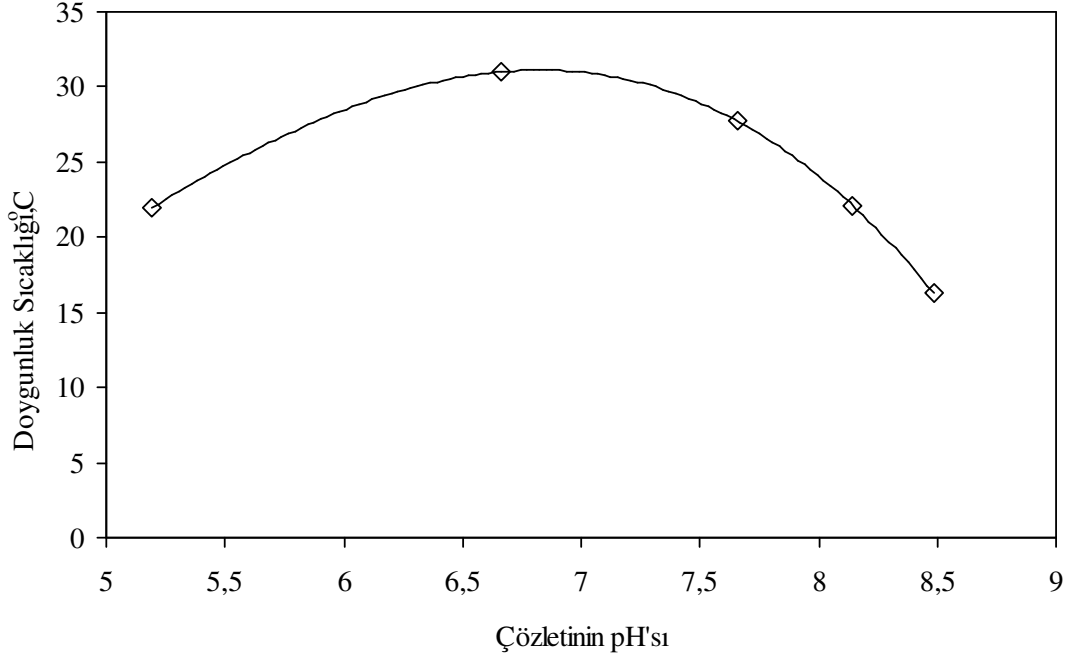
S	dGv.J/cm <sup>3</sup>	dGv*.J*10 <sup>21</sup>	r.(m).10 <sup>9</sup>	i*
1.1585221	2.1849589	59.7532047	2.3551931	21257.3021527
1.2326340	3.1057191	29.5749072	1.6569432	7402.0399980
1.2712337	3.5635802	22.4633576	1.4440534	4899.7999589
1.3108438	4.0191948	1.6043993	0.5755879	690.2122842
1.3514417	4.4721031	1.2958865	0.5172958	501.0307961

Şekil 4.8’de ise farklı pH değerlerinde farklı soğutma hızlarına bağlı olarak maksimum aşırı doyunluk miktarlarının değişimi verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi yüksek pH (pH=8.5’te) değerlerinde maksimum aşırı doyunluk miktarı ( $dC_{max}$ ) 16 °C değerine kadar çıkarken, düşük pH değerlerinde (pH= 5.2’de ) aşırı doyunluk miktarı ( $dT_{max}$ ) 3 °C’ye kadar düşmektedir. Bu nedenle çözeltinin pH değeri arttıkça metastabil bölge genişliği de artmakta bunun aksine pH değeri düştükçe metastabil bölge genişliği daralmaktadır.



**Şekil 4.8.** Farklı pH değerlerinde soğutma hızına bağlı olarak potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin maksimum aşırı doyunluk miktarları ile değişimi.

Aynı şekilde çözeltinin pH' değişiminin çözeltinin doyumluk sıcaklığına etkinliğini belirlemek için farklı pH değerlerine sahip potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltilerinin doyumluk sıcaklıkları belirlenmiştir. Şekil 4.9'da çözelti pH değerlerinin çözeltinin doyumluk sıcaklığına etkisi görülmektedir.



**Şekil 4.9.** Potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin pH'ının doyumluk sıcaklığına etkisi

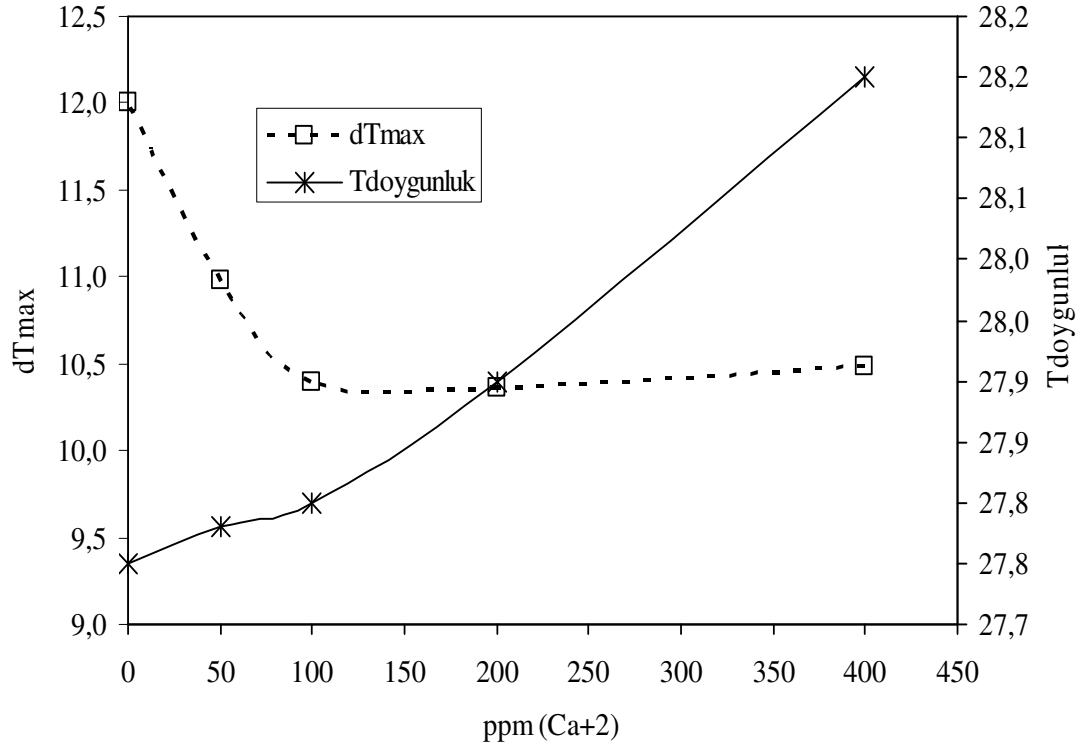
Şekil 4.9'da görüleceği gibi çözeltinin pH değerinin 6.6-7.3 değerlerinin üzerinde olması durumunda çözeltinin doyumluk sıcaklığı düşmektedir. Asidik bölgede doyumluk sıcaklığının düşmesi ile birlikte metastabil bölge genişliği daralmakta fakat, bazik bölgede doyumluk sıcaklığı düşmekte ve metastabil bölge genişliği artmaktadır.

#### **4.1.2. Safsızlıklar varlığında yapılan deneyler**

Aynı şekilde bu çalışmada Ca(II), Mg(II) ve etil alkol gibi safsızlıkların 27.75 °C civarında doyum potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltilerinin metastabil bölge genişliğine ve doyumluk sıcaklığına olan etkileri incelendi. Şekil 4.10, Ca(II) safsızlığının potasyum pentaborat tetrahidratın metastabil bölgesine etkisini göstermektedir.

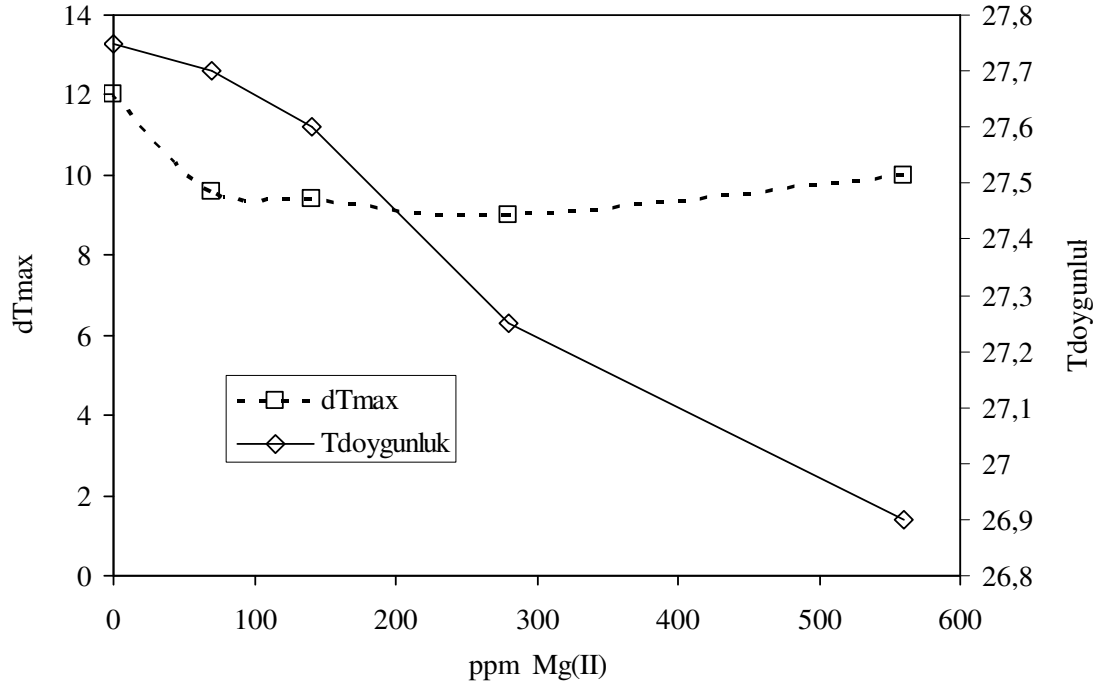
Şekil 4.10'da görüleceği gibi çözelti ortamında Ca (II) bulunması doyumluk sıcaklığını 0.5 °C artırmakta fakat aşırı doyumluk miktarını ise 1.6 °C düşürmektedir. Çözelti ortamında

kalsiyum varlığının en önemli sonucu ise 100 ppm Ca(II) varlığına kadar çözeltideki aşırı doyumluk miktarı ( $dT_{max}$ ) düşmekte fakat daha yüksek konsantrasyonlardaki kalsiyum varlığında ise aşırı doyumluk miktarındaki değişimi hemen hemen sabitlenmektedir.



**Şekil 4.10** Potasyum pentaborat tetrahidratın maksimum aşırı doyumluk ve doyumluk sıcaklığına Ca(II) iyonlarının etkisi.

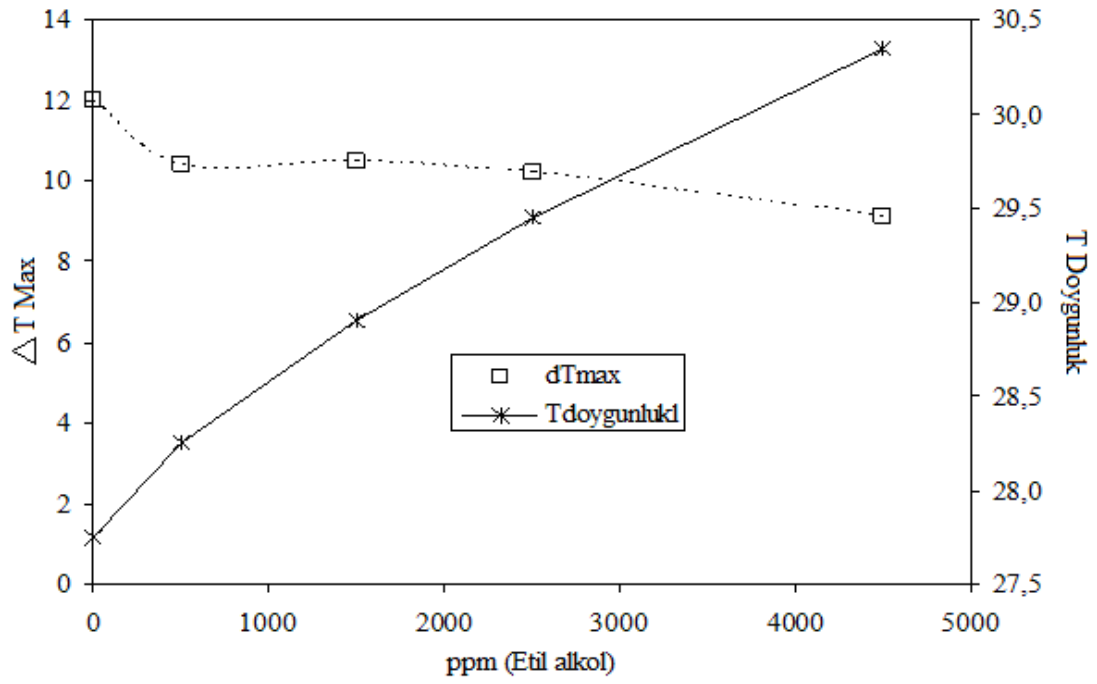
Şekil 4.11'de ise Mg (II) iyonlarının potasyum pentaboratın metastabil bölge genişliğine ve çözelti doyumluk derecesine etkisi verilmiştir. Çözelti ortamında Mg (II) bulunması kalsiyum varlığının tam tersine 27,75 olan doyumluk sıcaklığını 26,9 °C'ye kadar düşürmektedir. Çözeltinin metastabil bölge genişliği ise 12 °C'den 9,7 °C'ye kadar düşmektedir. Tıpkı kalsiyum varlığında olduğu gibi potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinde 100 ppm magnezyum varlığına kadar olan safsızlık konsantrasyonlarında metastabil bölge daralırken daha yüksek magnezyum konsantrasyonlarında metastabil bölge değişmeden sabit kalmaktadır.



**Şekil 4.11** Potasyum pentaborat tetrahidratın maksimum aşırı doygunluk ve doygunluk sıcaklığına Mg (II) iyonlarının etkisi.

Şekil 4.12’de ise çözelti ortamında ikinci bir çözücü olan etil alkolün bulunmasının potasyum pentaborat tetrahidratın metastabil bölge genişliğine ve çözeltinin doygunluk sıcaklığına etkisi incelenmiştir. Şekil 4.12’de görüleceği gibi çözelti ortamında alkol bulunması çözeltinin doygunluk sıcaklığını 27.5 °C’den 30.4 °C’ye kadar çıkarmakta fakat metastabil bölge genişliğini 12 °C’den 9 °C’ye kadar düşürmektedir. Tıpkı diğer safsızlıklarda olduğu gibi 1000 ppm alkol varlığına kadar metastabil bölge genişliğinde fazla bir değişim gözlenmemekte daha yüksek konsantrasyonlarda ise bu değişim oldukça yavaşlamaktadır





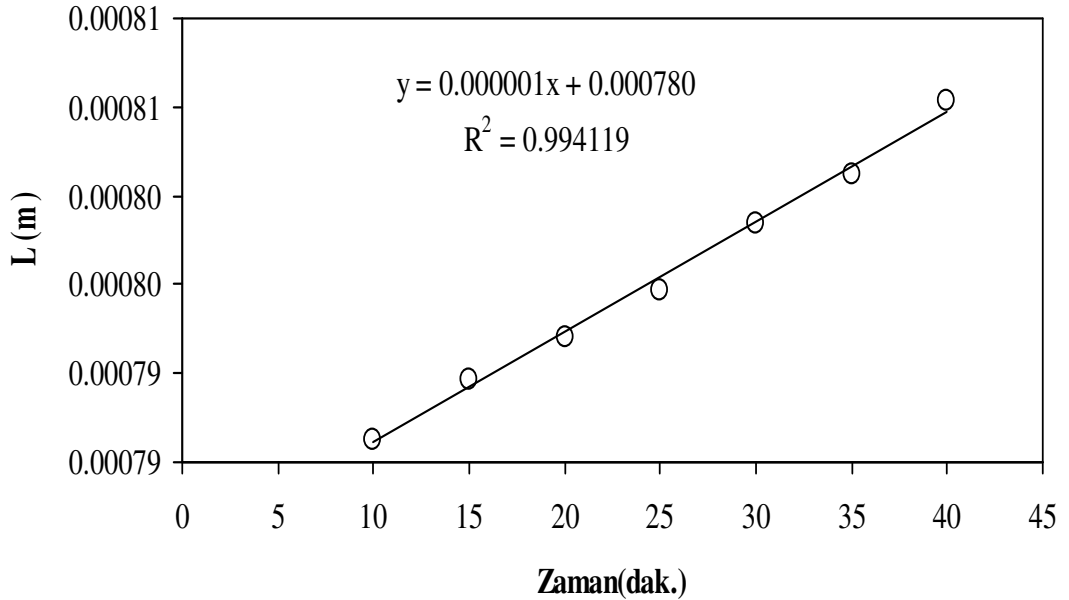
Şekil 4.12 Potasyum pentaborat tetrahidratın maksimum aşırı doyunluk ve doyunluk sıcaklığına etil alkolün etkisi.

## 4.2. DURGUN ORTAM TEK KRİSTAL ÇALIŞMALARI

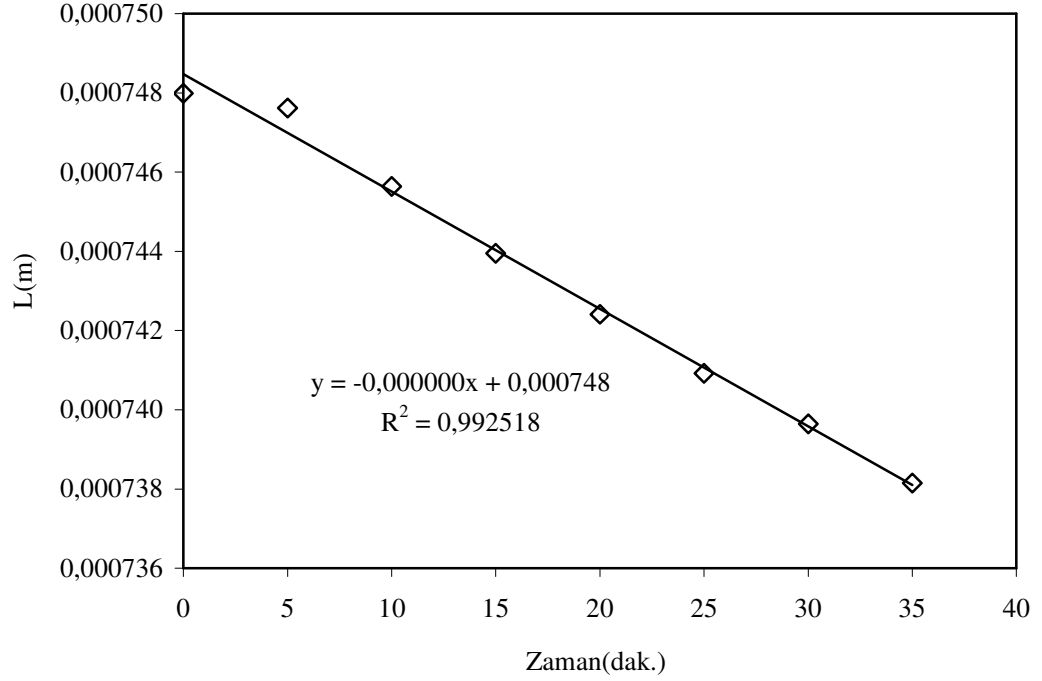
### 4.2.1. Saf Ortamda Yapılan çalışmalar

Durgun ortam tek kristal sisteminde yapılan deneysel çalışmaların ilk basamağında potasyum pentaborat tetrahidratın saf ortamda alınan farklı kristallerin eşdeğer çaplarının zamanla değişimi Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.13'te 40 dakika boyunca belirli zaman aralıkları ile eşdeğer çapı ölçülen kristalin büyüdüğü fakat Şekil 4.14'te ise alınan kristalin küçüldüğünü söyleyebiliriz.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te görüleceği gibi eşdeğer partikül çapının zamanla değişiminin lineer olması  $dL/dt$  değerlerinin sabit olduğunu dolayısıyla potasyum pentaborat tetrahidratın lineer büyüme ve çözünme hızlarının partikül boyutuna bağlı olmadığını göstermektedir.

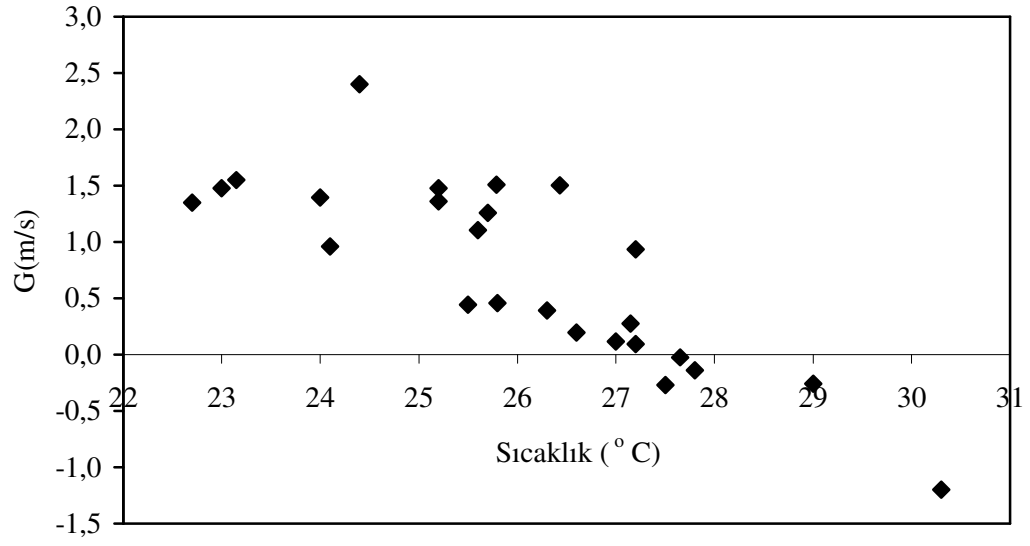


**Şekil 4.13.** Potasyum pentaborat tetrahidratın partiküllerinin durgun ortam tek kristal sisteminde 0.524 gtuz/100g dç. aşırı doygunluk ortamında eşdeğer partikül boyutunun zamanla değişimi



**Şekil 4.14.** Potasyum pentaborat tetrahidratın partiküllerinin durgun ortam tek kristal sisteminde, 0.500 g tuz /100 g dç. aşırı doymamışlık ortamında eşdeğer partikül boyutunun zamanla değişimi

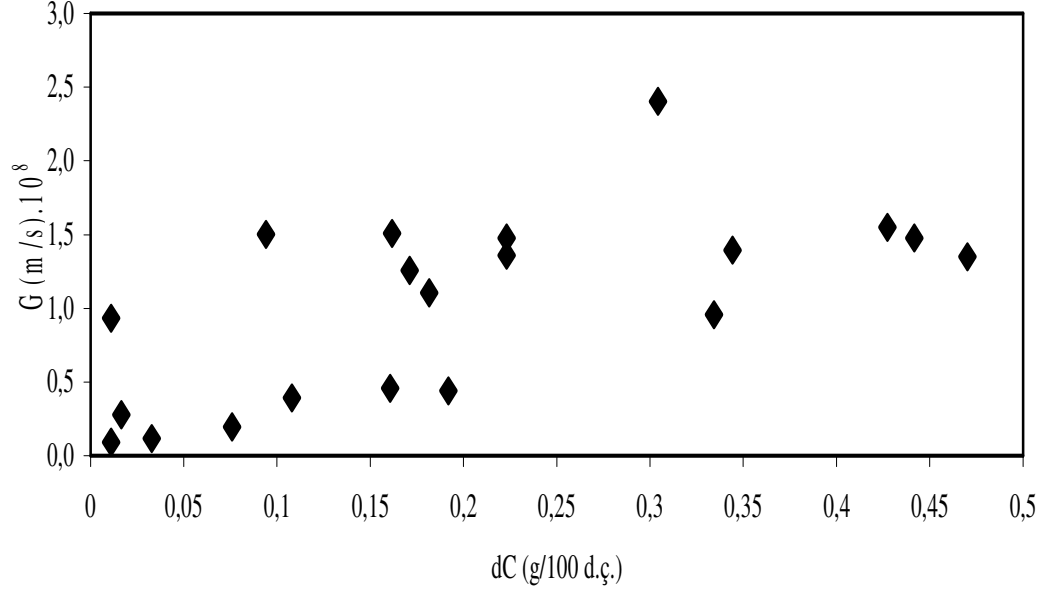
Saf ortamda potasyum pentaborat tetrahidratın durgun ortam tek kristal sisteminde yapılan çalışmanın bir sonraki bölümünde ise 20 adet kristal alınarak farklı aşırı doymunluk ortamlarında 40 dakika boyunca 30°C’de civarında doymun olan çözeltide büyütüldü ve lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.15’te verilmiştir. Bu şeklin verilmesinin nedeni çözeltinin doymunluk sıcaklığının da kristal büyüme veya çözüldürme yöntemi ile bulunamayacağını göstermek içindir.



**Şekil 4.15.** Potasyum pentaborat tetrahidratın lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.

Şekilde görüldüğü gibi potasyum pentaborat tetrahidratın lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişim değerleri herhangi bir denklemle ifade edilmeyecek kadar dağınıktır. Yani büyüme hızlarında saçılım vardır.

Şekil 4.15'te verilen sıcaklık değerleri potasyum pentaborat tetrahidratın çözünürlük ve çözeltilinin doymunluk sıcaklığı kullanılarak aşırı doymunluğa bağlı olarak lineer büyüme hızlarının değişimi şekline çevrilirse Şekil 4.16'deki gibi bir grafik elde edilir.



**Şekil 4.16** Aşırı doymuluk miktarına bağlı olarak potasyum pentaborat tetrahidratın lineer büyüme hızlarının değişimi.

Şekil 4.16'da görüleceği gibi potasyum pentaborat tetrahidrat literatürde verilen bir çok madde de görülen büyüme hızlarında saçılım göstermektedir. Saçılımın neden kaynaklandığı önceki bilgilerde yer almaktadır.

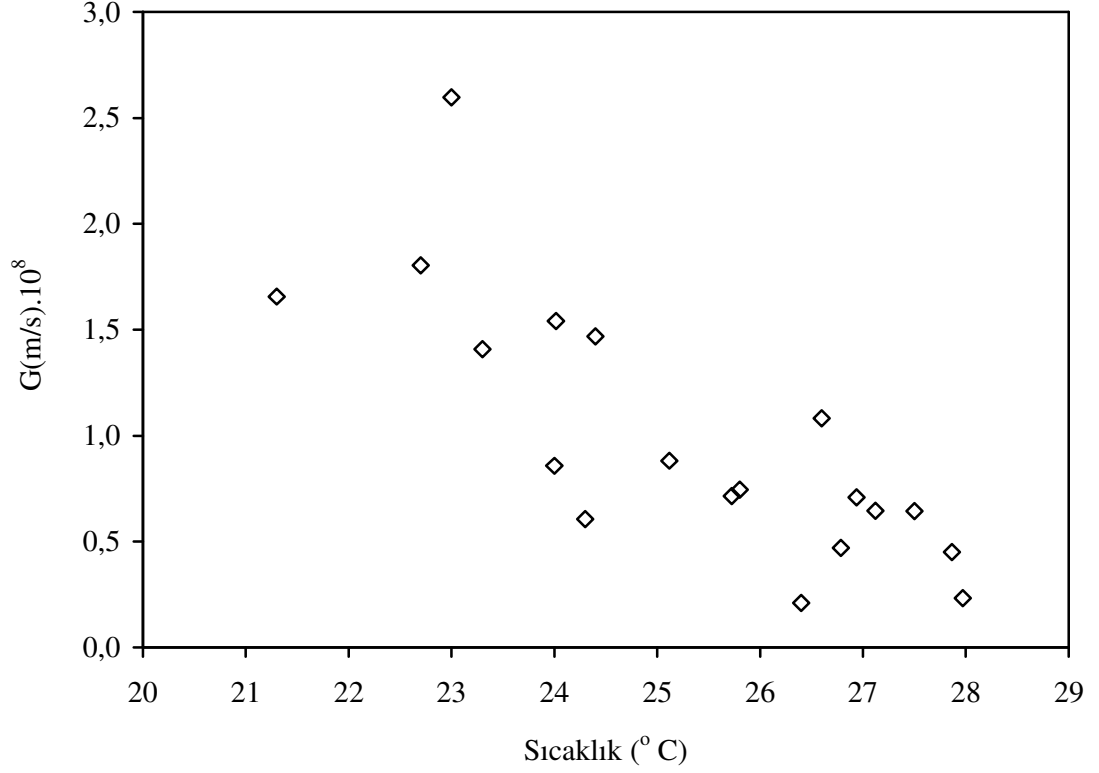
## 4.2.2. Safsızlık Ortamda Yapılan çalışmalar

### 4.2.2.1. Kurşun safsızlığı

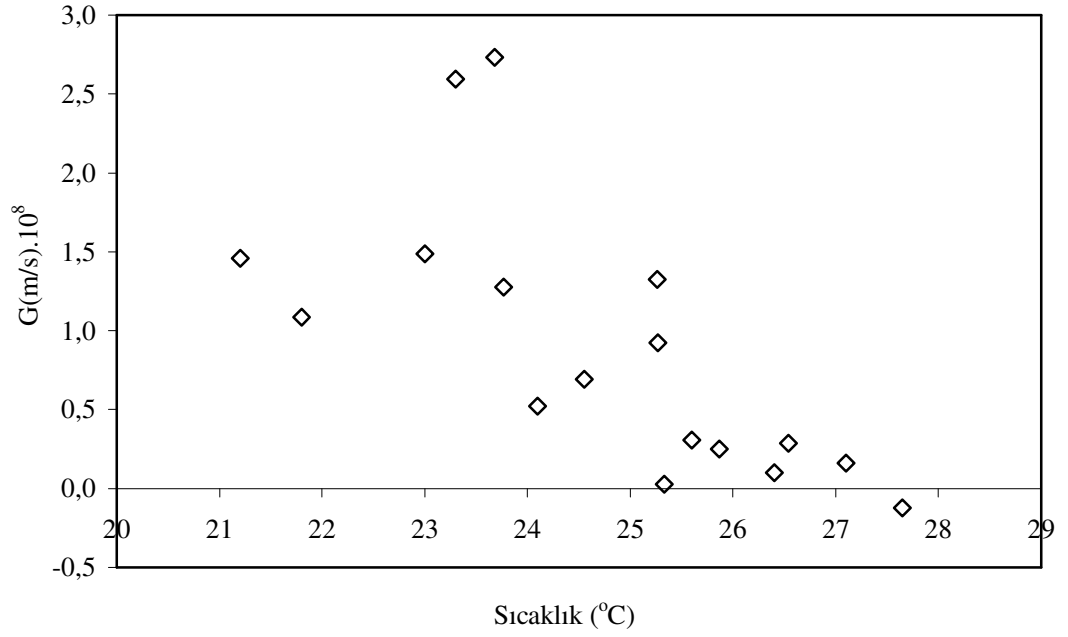
Bilindiği gibi kristal habit değişimini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de safsızlıktır. Durgun ortam tek kristal çalışmaları değerlendirilirken hem lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi ve hem de aşırı doymulukla değişimi ayrı ayrı verildi. Bu şekilde verilmesinin nedeni kristal büyütme ortamında bulunan safsızlığın çözeltinin doymuluk sıcaklığını ve metastabil bölge genişliğini nasıl değiştirdiği de göstermektir.

Bu amaçlar doğrultusunda ilk yapılan safsızlık olan 10 ppm kurşun safsızlığının potasyum pentaboratın kristallerinin büyüme ve doymuluk sıcaklığını nasıl etkilediği incelendi. Potasyum pentaboratın lineer büyüme hızlarının farklı kurşun safsızlığı varlığında

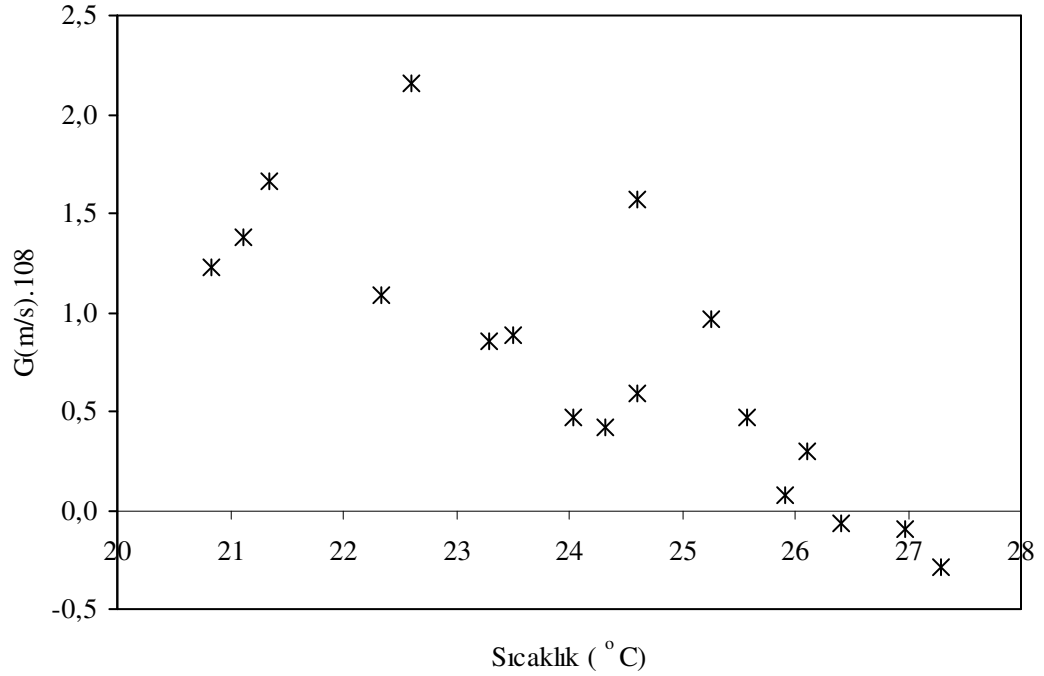
sıcaklıkla değişimi Şekil 19-21’de lineer büyüme hızlarının aşırı doğunlukla değişimi Şekil 22-24’de verilmiştir.



**Şekil 4.17.** 10 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi



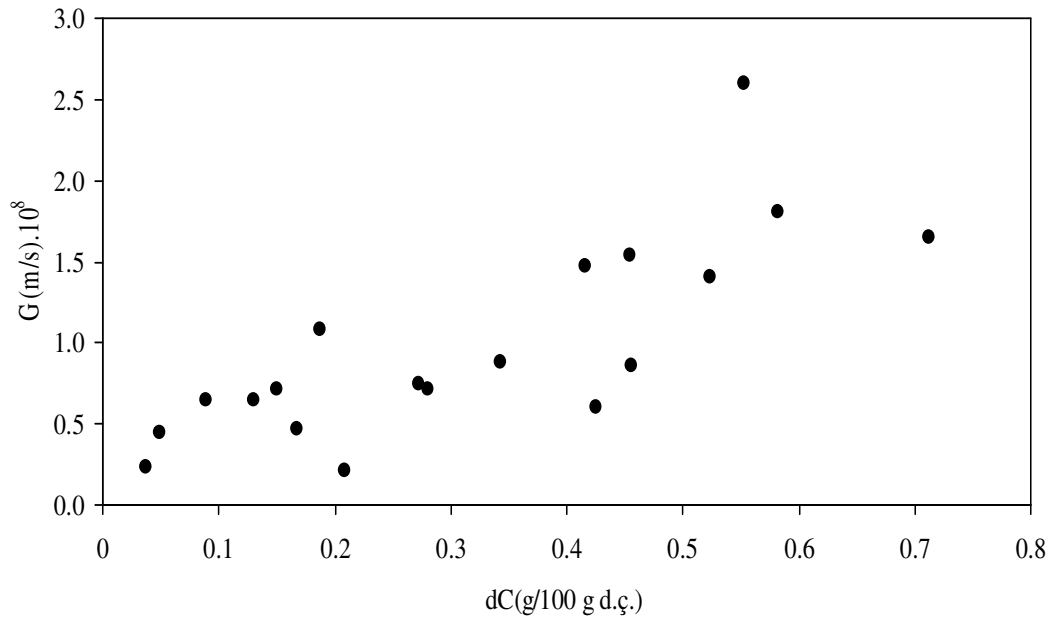
**Şekil 4.18.** 50 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi



**Şekil 4.19.** 75 ppm kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.

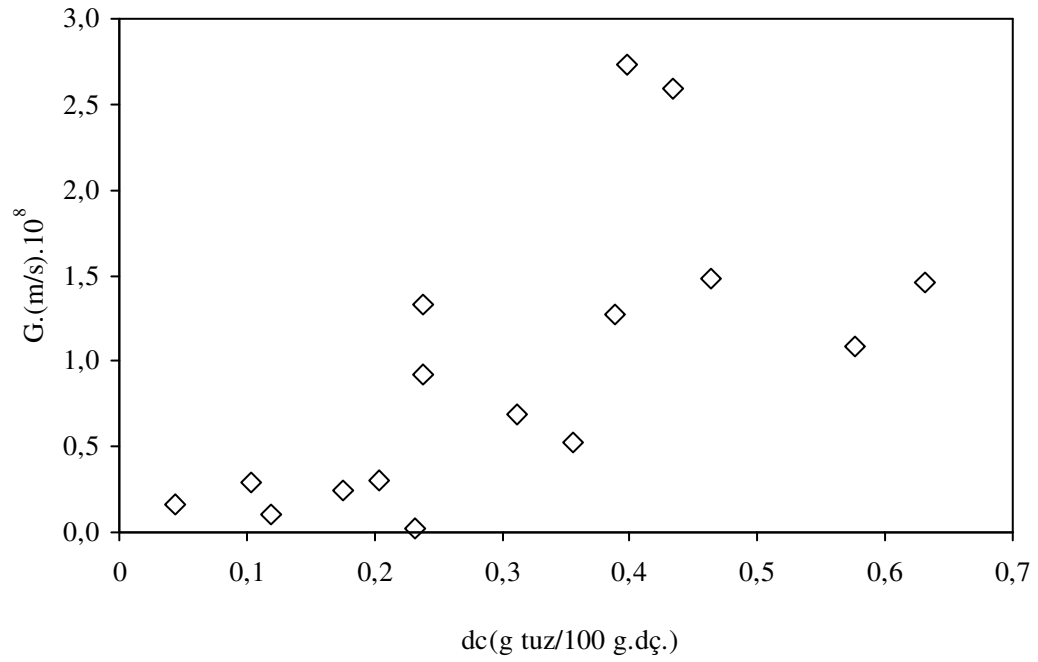
Şekil 4.17-4.19’da görüleceği gibi çözelti ortamında kurşun miktarı artıkça çözeltinin doygunluk sıcaklığı da düşmektedir. Potasyum pentaborat tetrahidratın kristal büyümesinde saçılım ise geniş bir alanda dağınık olarak devam etmektedir.

Şekil 4.20-4.22’de verilen potasyum pentaborat tetrahidratın lineer büyüme hızlarının farklı konsantrasyonlarda Pb (II) varlığında aşırı doygunluğa bağlı olarak değişiminde de görüleceği gibi büyüme hızlarında saçılım saf ortamda ki saçılıma benzer özellik göstermektedir. Yani büyüme hızlarındaki saçılımı Pb (II) varlığında da devam etmektedir.

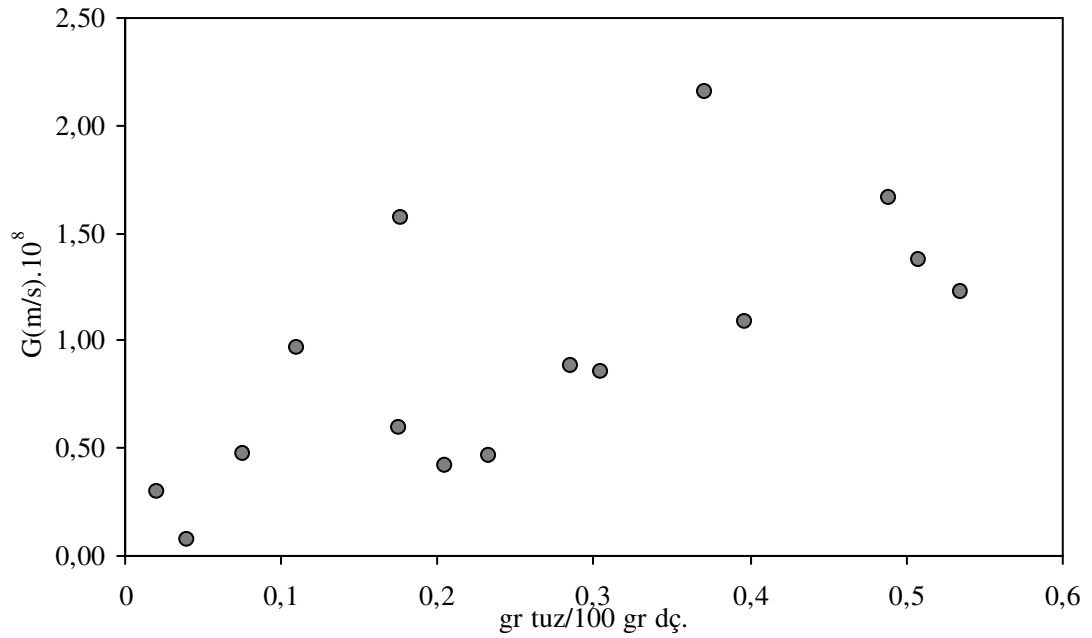


**Şekil 4.20.** 10 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.





**Şekil 4.21.** 50 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.



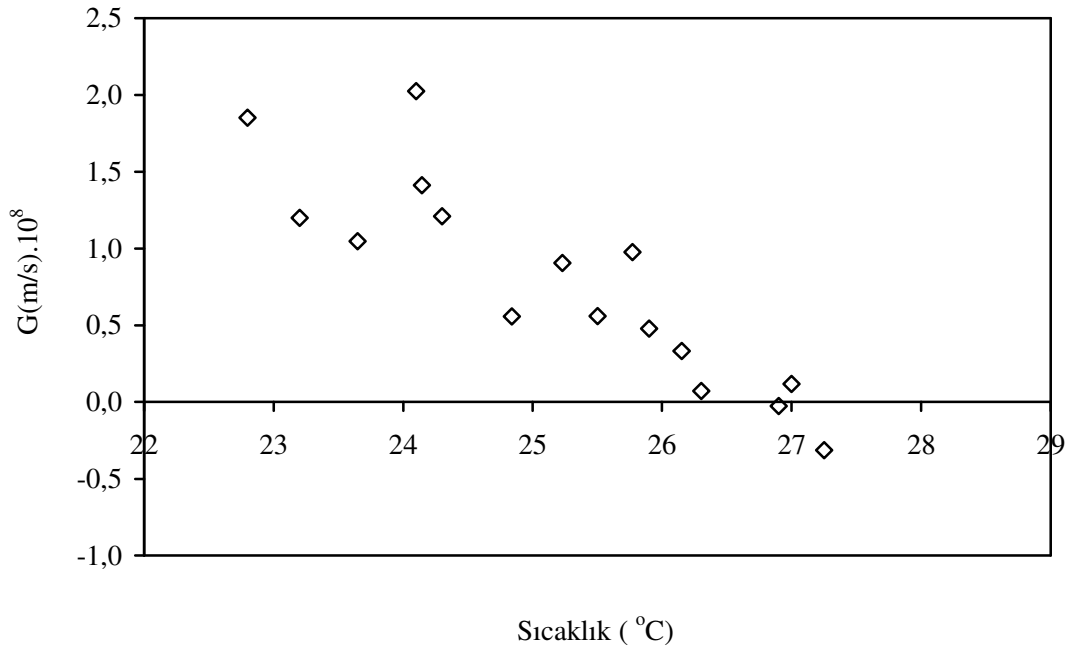
**Şekil 4.22.** 75 ppm Kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

Kurşun safsızlığı varlığında kristal dış görünüşünün aşırı doygunlukla değişiminde kullanılan image analyser sisteminde elde edilen sonuçlara göre çözelti ortamına kurşun safsızlığının bulunması saf ortamda da var olan büyüme hızlarında saçılım üzerinde fazla bir etkiye sahip olmadığı sonucuna varılabilir.

#### 4.2.2.2. Kalsiyum Safsızlığı

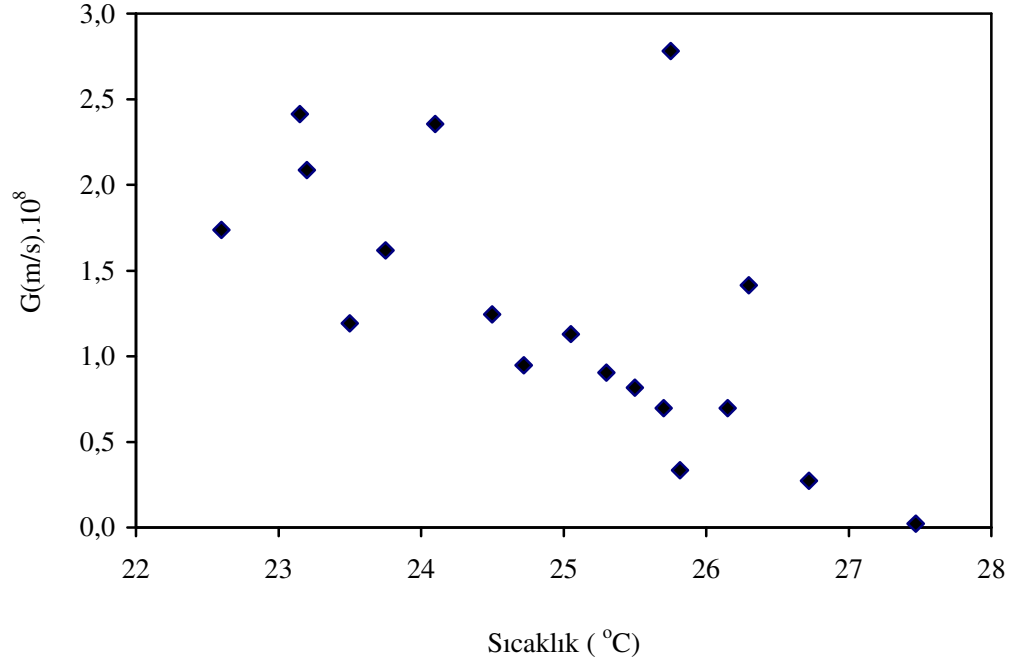
Bilindiği gibi sulu ortamda en çok bulunan bileşiklerden bir tanesi de kalsiyumdur. Bu nedenle çözelti ortamında kullanılan su istendiği gibi temizlense bile eser miktarda da olsa bulunur. Kristalizasyonla yapılacak üretimlerde ortamdaki kalsiyum etkinliğinin incelenmesi yukarıdaki sebeplerden dolayı önem arz etmektedir. Çalışmanın bu kısmında ise çözelti ortamında bulunabilecek kalsiyum safsızlığının kristal dış görünüşünü ve lineer büyüme hızlarını nasıl etkilediğini incelenmesi hedeflenmiştir.

Şekil 4.23-4.25’lerde çözelti ortamında bulunan farklı konsantrasyonlarda ki kalsiyum safsızlığı varlığında lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.

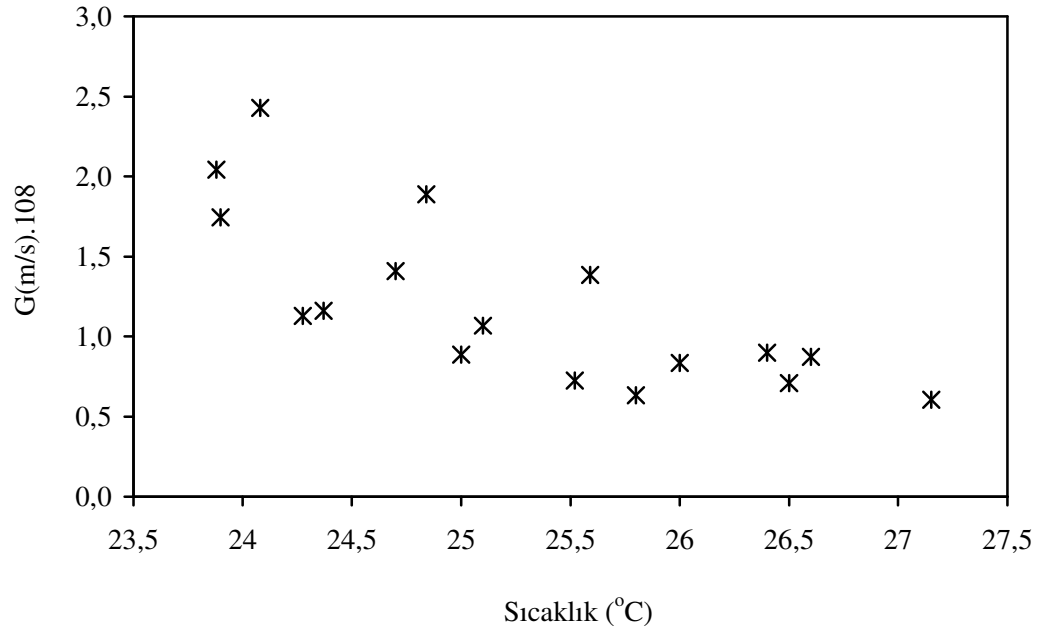


**Şekil 4.23** 50 ppm Ca(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.23-4.25'te görüleceği gibi çözelti ortamında kalsiyum safsızlık konsatrasyonu artıkça çözeltinin doygunluk sıcaklığı daha yukarılara çıkmaktadır. Fakat metastabil bölge genişliğini ise azda olsa daralttığı söylenebilir. Durgun ortam tek kristal sisteminde elde edilen bu sonuçlar hiçbir kristalin olmadığı metastabil bölge çalışmalarında kalsiyum safsızlığı varlığında elde edilen sonuçları desteklemektedir.

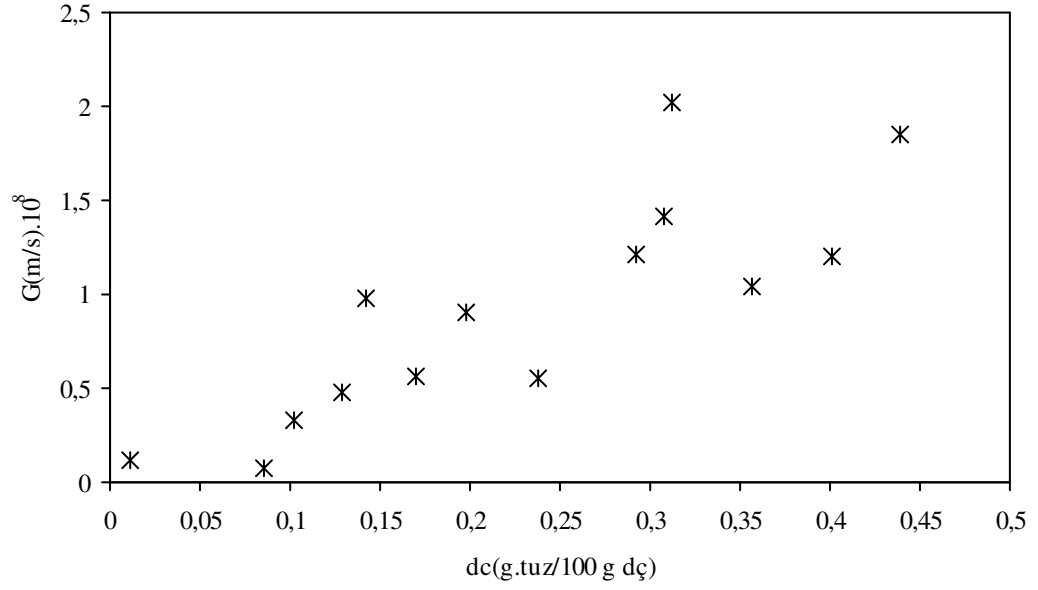


**Şekil 4.24.** 100 ppm Ca(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.

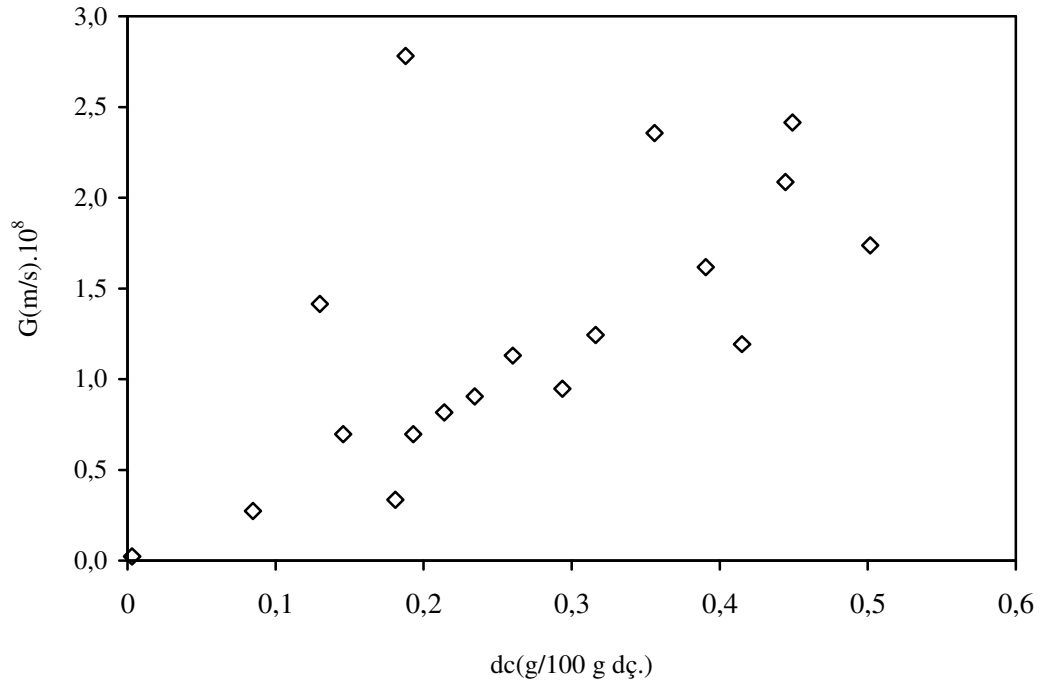


**Şekil 4.25.** 250 ppm Ca(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.

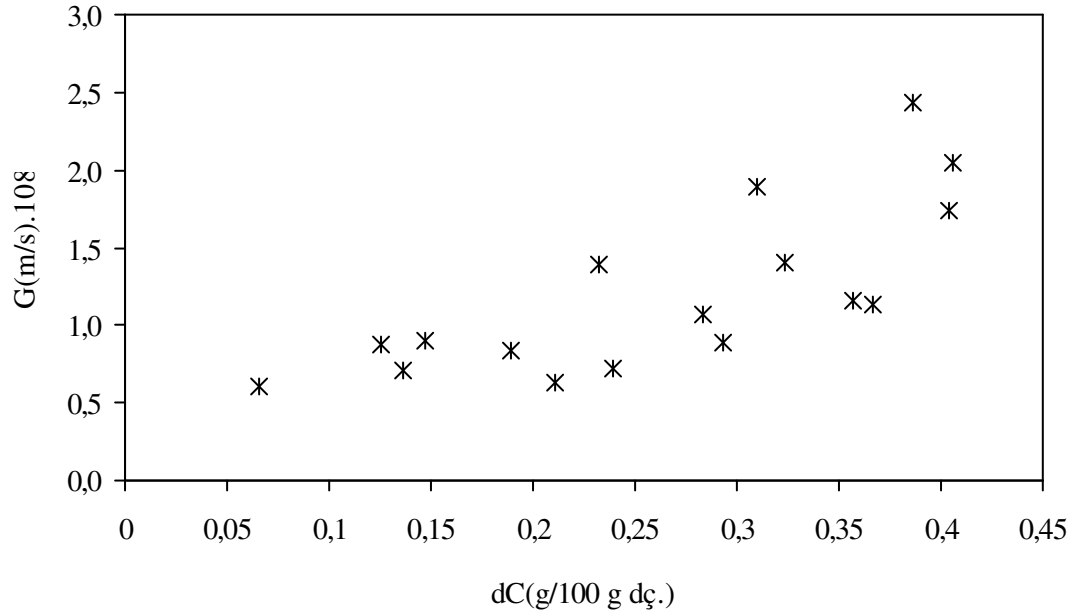
Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin farklı konsantrasyonlarda kalsiyum safsızlığı varlığına lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi Şekil 4.26-4.28'deki grafiklerde verilmiştir. Şekillerden görüleceği gibi Ca(II) safsızlığı arttıkça potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin büyüme hızlarında saçılım tıpkı saf ortamda olduğu gibi devam etmektedir.



**Şekil 4.26.** 50 ppm Kalsiyum varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi



**Şekil 4.27.** 100 ppm Kalsiyum varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi

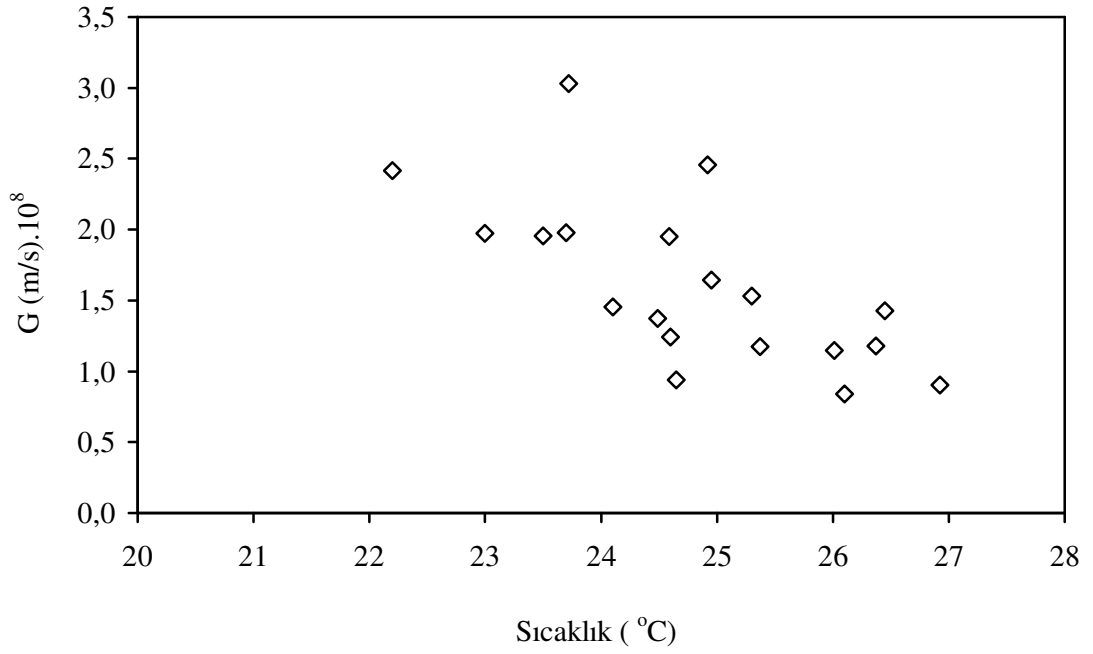


**Şekil 4.28.** 250 ppm Kalsiyum varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi

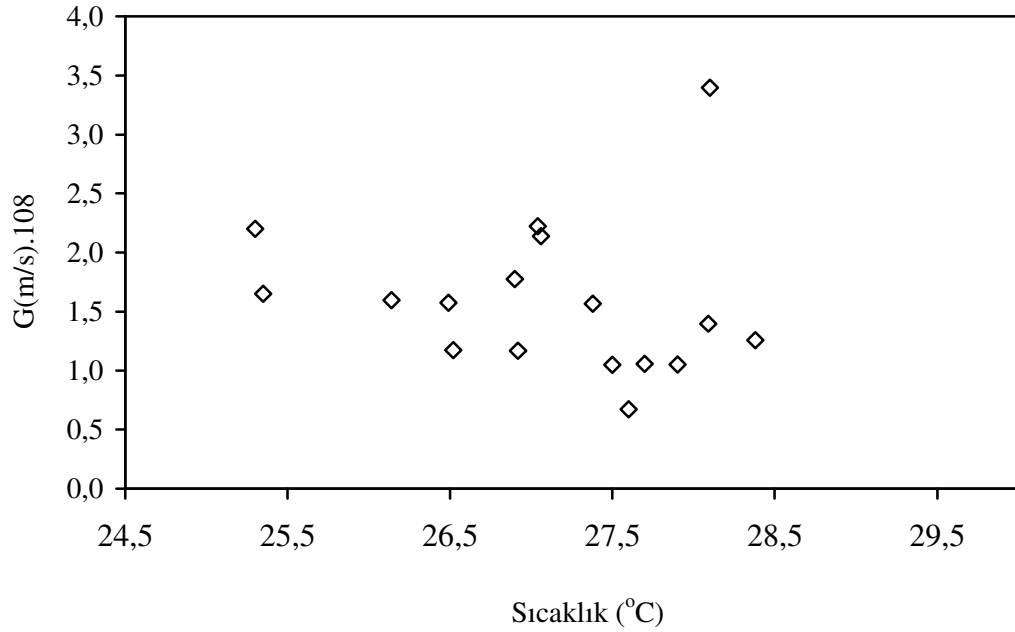
#### 4.2.2.3. Alkol Safsızlığı

Kristal büyümesi, kristal şebekesine büyüme ünitelerinin (katı moleküller, iyonlar, atomlar yada bunların olası kümeleri) ardışık katkıları ile moleküler seviyede ilerler. Moleküler difüzyonların baskın olduğu taşınımlarda sınır tabakasının kalınlığı, ara yüzeye yakın hidrodinamik şartların olduğu kadar difüze olan türlerin fonksiyonudur. Sonuç olarak çözücü, kristalin büyümesine, özelliklerine bağlı olarak vizkoziteye, moleküler yoğunluğa, difüviziteye ve diğer ısı ve kütle transferine olan etkileri ile kristalin büyümesi üzerinde rol oynar.

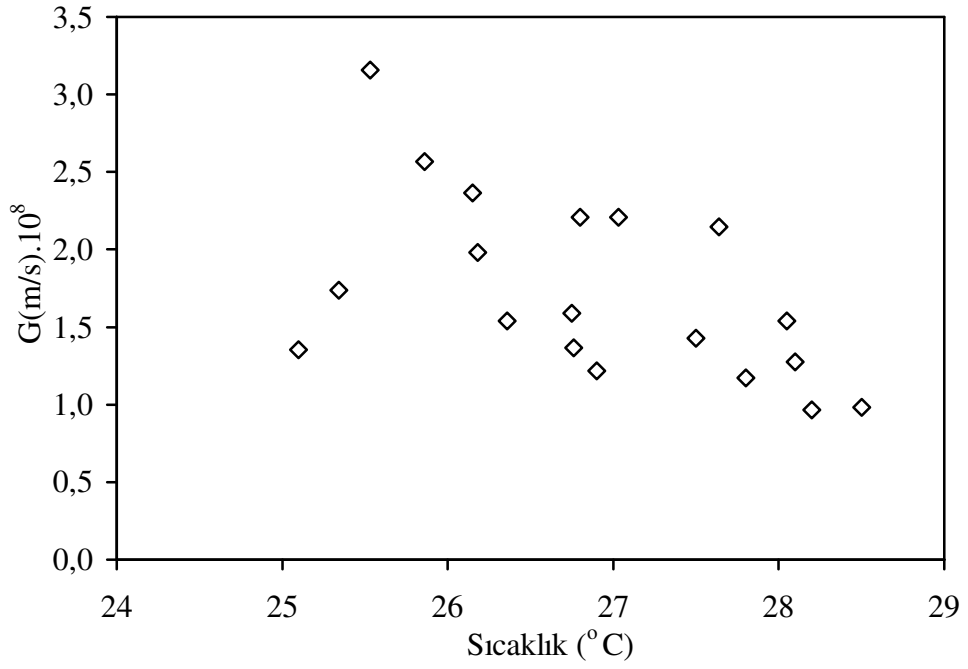
Şekil 4.29-4.32 %1-10 arasında etil alkol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil 4.29-4.32'de görüldüğü gibi çözeltideki alkol miktarı arttıkça doymuluk sıcaklığı da yukarılara kaymaktadır. Alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidratın metastabil bölgeyi genişlettiği nükleasyon çalışmalarında da gözlenmiştir.



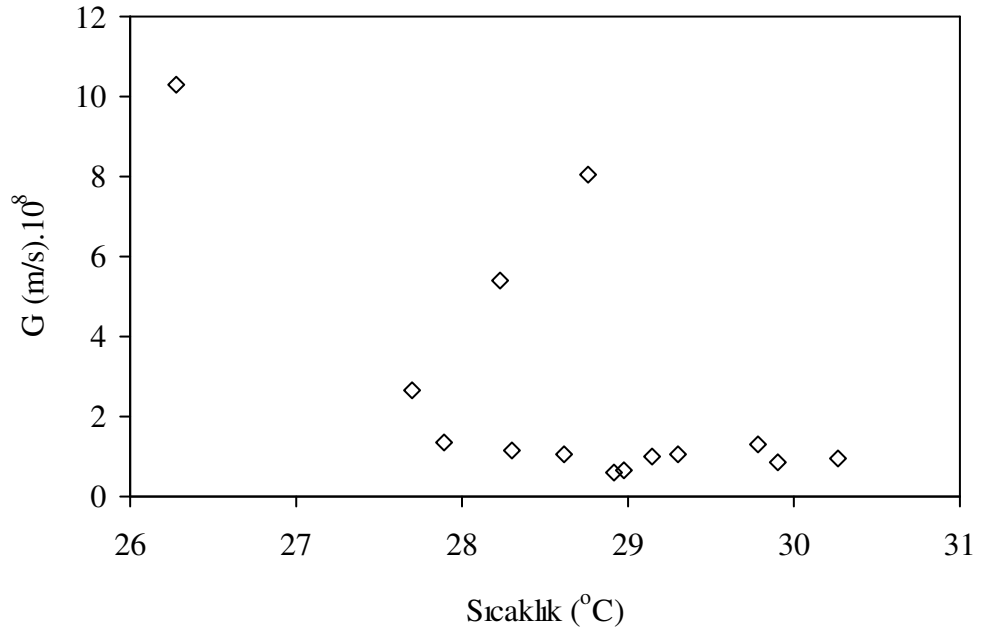
**Şekil 4.29.** %1 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.



**Şekil 4.30.** %5 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.



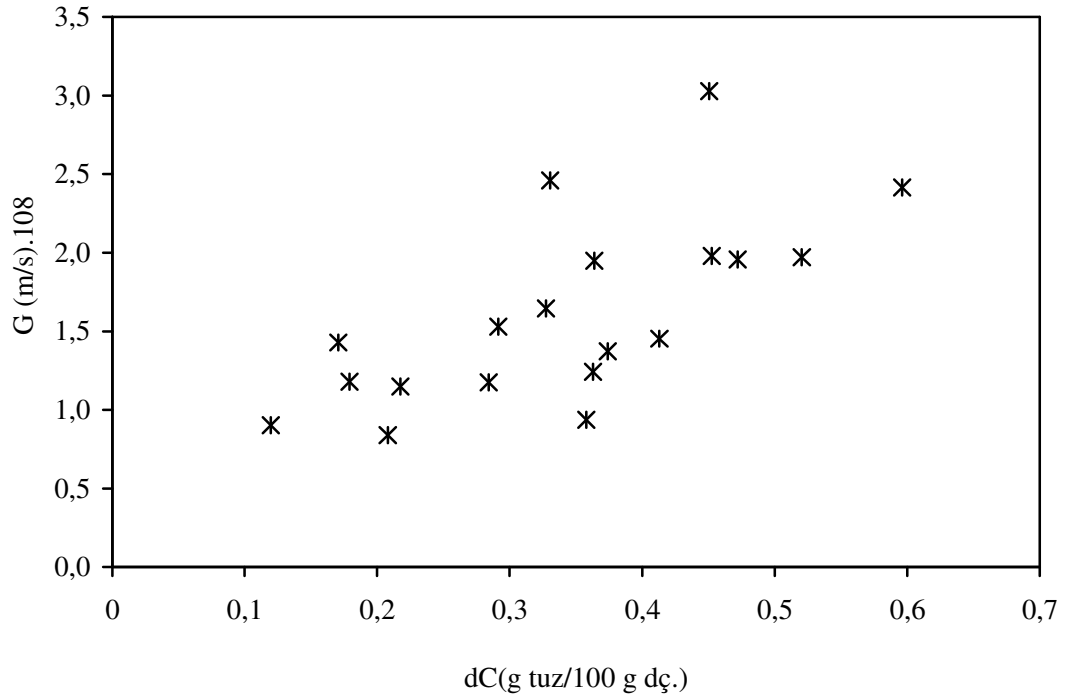
**Şekil 4.31.** %7 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.



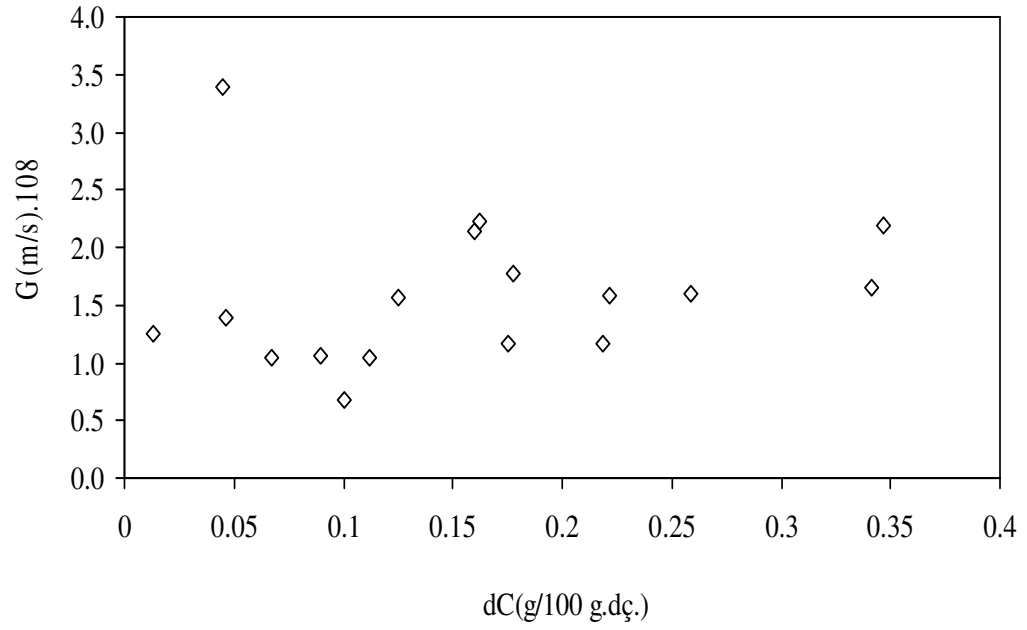
**Şekil 4.32.** %10 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.



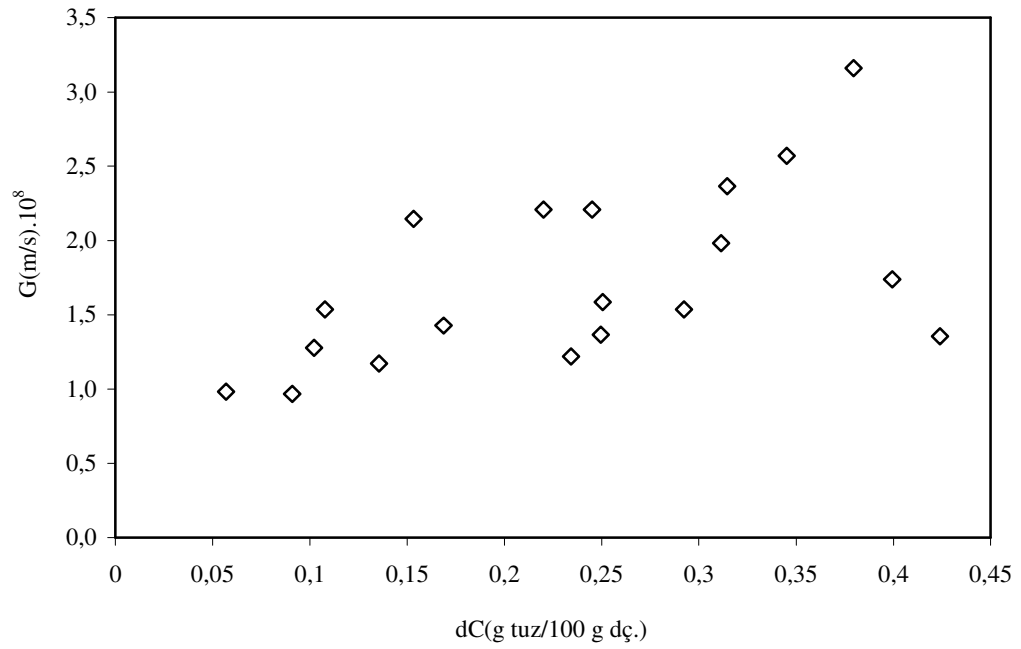
Şekil 4.33-4.36'de ise %1-10 etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidratın lineer büyüme hızlarının durgun ortam tek kristal sisteminde aşırı doygunlukla değişimi verilmiştir. Şekillerde görüleceği gibi etil alkol varlığında da potasyum pentaborat tetrahidratın lineer büyüme hızlarında saçılım devam etmekte fakat çözeltildeki alkol miktarı artıkça lineer büyüme hızları sanki aşırı doygunluk miktarına bağlı olmaksızın sabit bir büyüme hız aralığında kalmaktadır. Potasyum pentaborat tetrahidrat çözelti ortamında etil alkol bulunması potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarını aşırı doygunluğa bağlı olarak belirli bir dereceye kadar etkin olmaktadır. Bu tip bir davranışın, sürekli üretimde belirli boyuta sahip potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin üretimi için etkin olacağı düşüncesindeyiz.



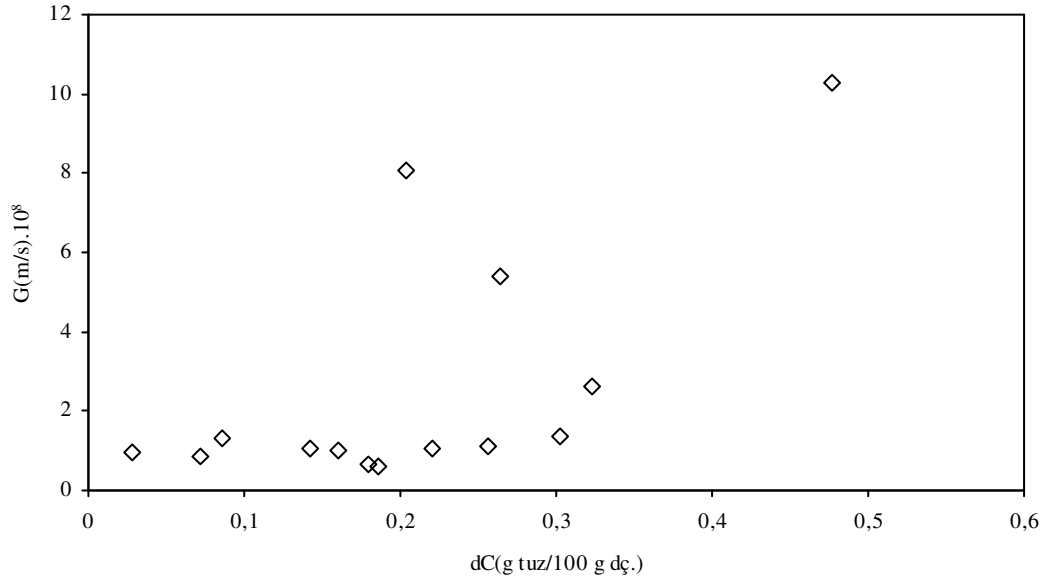
**Şekil 4.33.** %1 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.



**Şekil 4.34.** %5 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi.



**Şekil 4.35.** %7 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi.



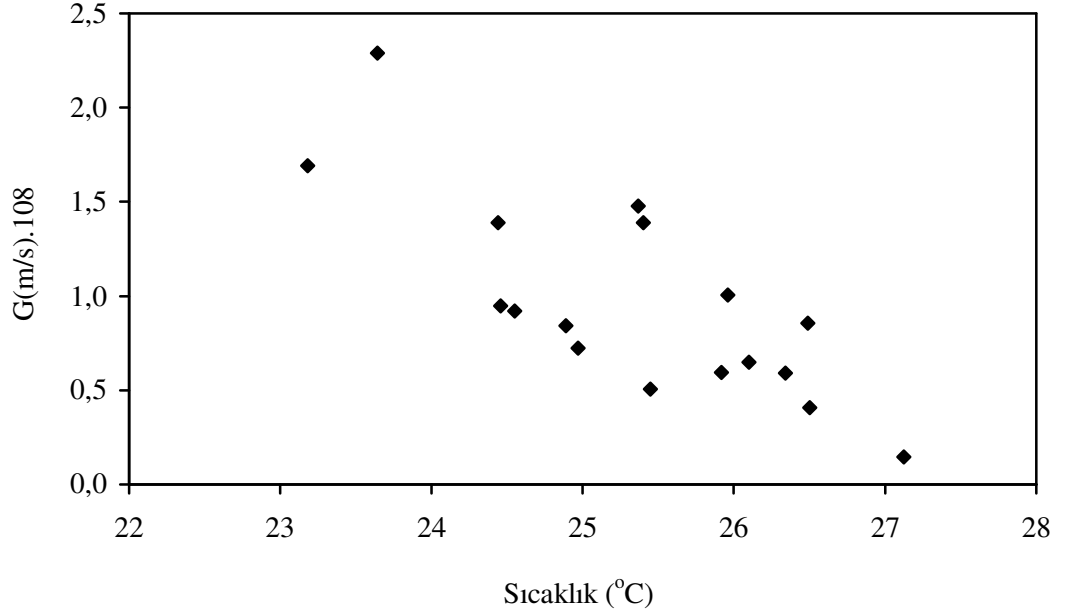
**Şekil 4.36.** %10 Etil alkol varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi

#### 4.2.2.4. Magnezyum Safsızlığı

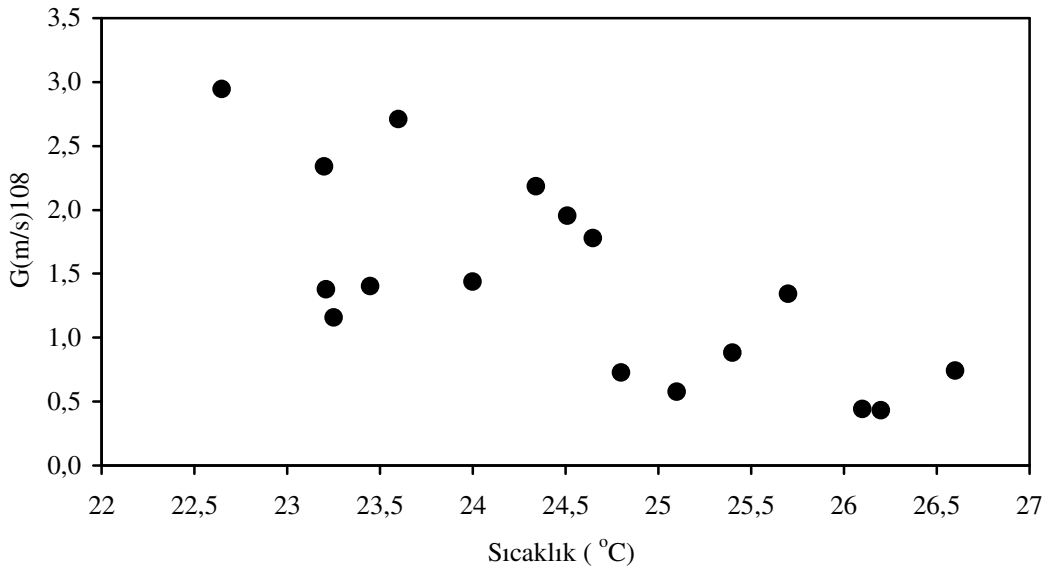
Birçok durumda, küçük miktarlardaki safsızlıklar kristalin morfolojisi, nükleasyonu ve büyümesi üzerine büyük etkileri vardır. Özellikle endüstriyel kristalizasyon proseslerinde çözücü ile beraber veya reaksiyon sonucu ortaya çıkan safsızlıklar kristalizasyonun üretim şartlarını etkileyen sıcaklık, aşırı doymunluk ve reaktörde bekleme süresi gibi faktörleri oldukça etkilemektedir. Bir kristalin şekli, kristalin her bir yüzeyinin değişken büyüme hızıyla alakalıdır. Safsızlıkların ve hatta çözücünün etkisi oldukça fazladır. Kristalleşme sırasında hızlı büyüyen yüzeylere safsızlıklar adsorbe olursa büyüme daha yavaş gerçekleşen yüzeylerde gerçekleşir. Adsorbe olan ya da kristal yüzeyi ile etkileşimde bulunan safsızlık veya çözücüler büyüme hızını yavaşlatarak bu değişken ortamı daha da artırabilirler.

Şekil 4.37-4.39'da potasyum pentaborat tetrahidrat çözelti ortamında bulunan 100-300 ppm Mg(II) varlığında durgun ortam tek kristal sisteminde potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekil 4.37-4.39'da görüleceği gibi potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının

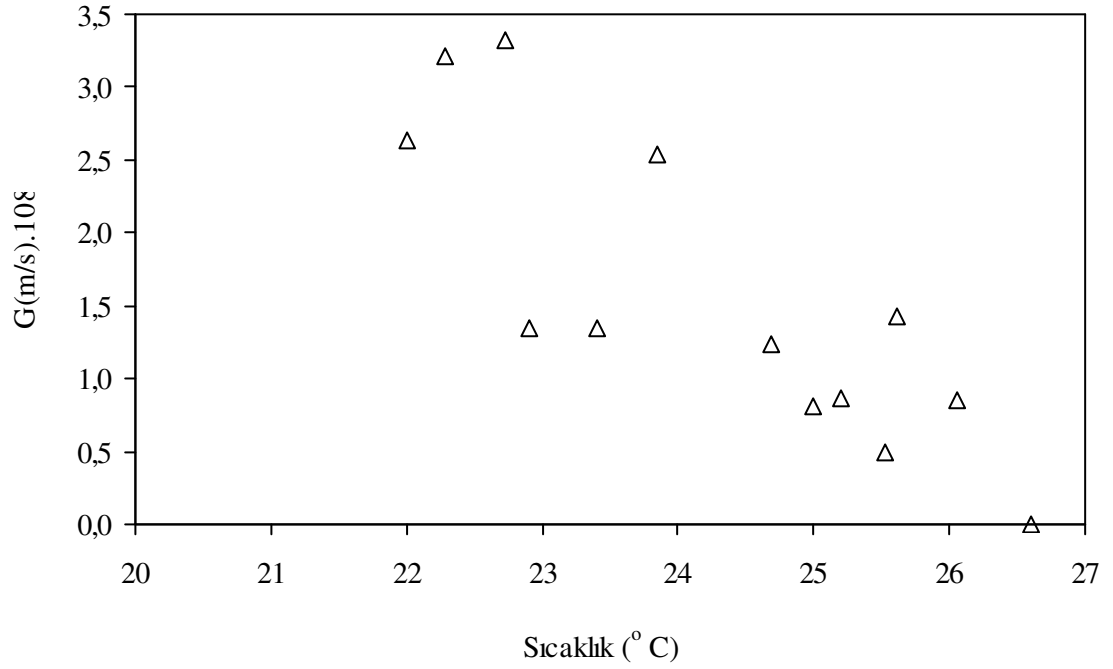
sıcaklıkla değişiminde çözeltinin doymuluk sıcaklığı saf ortama göre azalmakta tıpkı nükleasyon çalışmalarında gözlemlendiği gibi (Şekil 4.11).



**Şekil 4.37.** 100 ppm Mg(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi



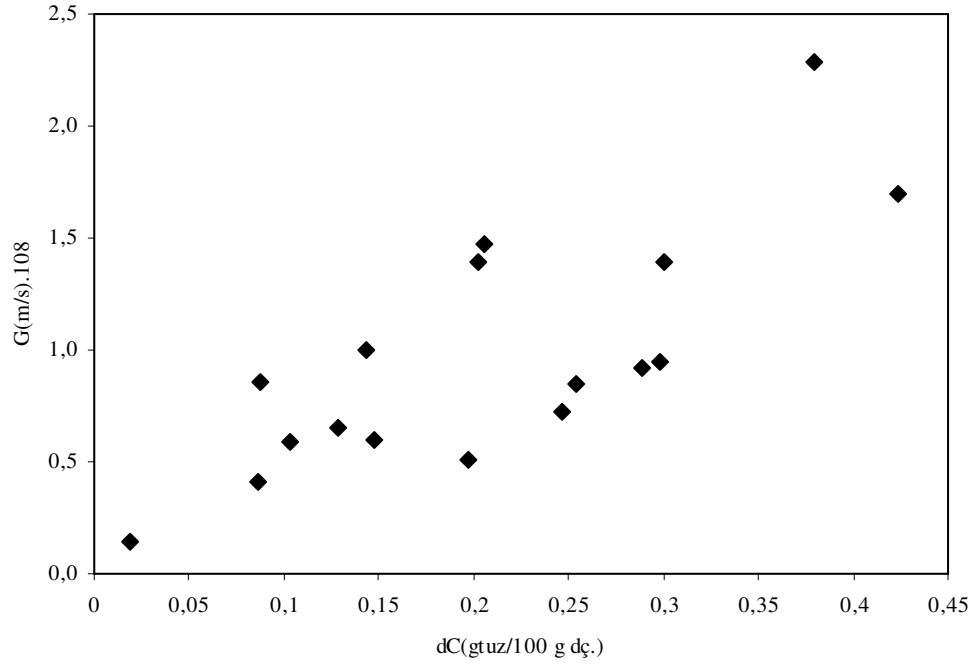
**Şekil 4.38.** 200 ppm Mg(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.



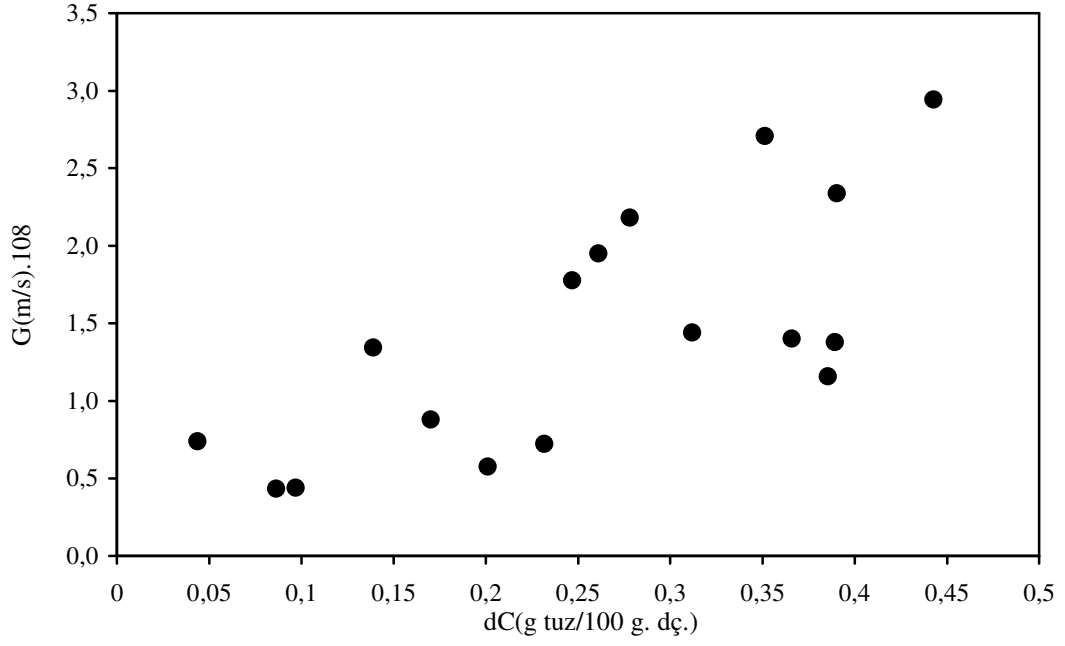
**Şekil 4.39.** 300 ppm Mg(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.40-4.42’de ise potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin 100-300 ppm Mg(II) varlığında durgun ortam tek kristal sisteminde lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi verilmiştir. Şekil 4.40-4.42’de görüleceği gibi potasyum pentaborat tetrahidratın magnezyum safsızlığı varlığında lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi saf ortama göre hemen hemen aynı seviyede olmakla birlikte kristal büyüme hızlarında saçılım hem saf ortama ve hem de diğer safsızlıkların varlığına göre daha az saçılıma sahiptir. Yani çözelti ortamında magnezyum varlığında potasyum pentaborat tetrahidratın büyüme hızlarındaki saçılım inhibe edilmektedir. Buda iki şekilde olabilir, ya magnezyum iyonları potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri tarafından adsorbe edilirler veya kristal çözelti ara yüzeyine yerleşerek büyüme hızlarında saçılımı kontrol etmektedir. Fakat daha önceden de ifade edildiği gibi tüm araştırmacılar büyümedeki saçılmanın kristal büyüme aşamasında yüzeye difüzyonla gelen parçacıkların yüzeye entegrasyonu nedeniyle oluştuğu konusunda aynı fikri paylaşmaktadırlar. Bu nedenle Mg(II) safsızlığının potasyum pentaborat tetrahidratın reaksiyon adımı üzerinde etkin olduğunu sonucuna varabiliriz. Fakat bu

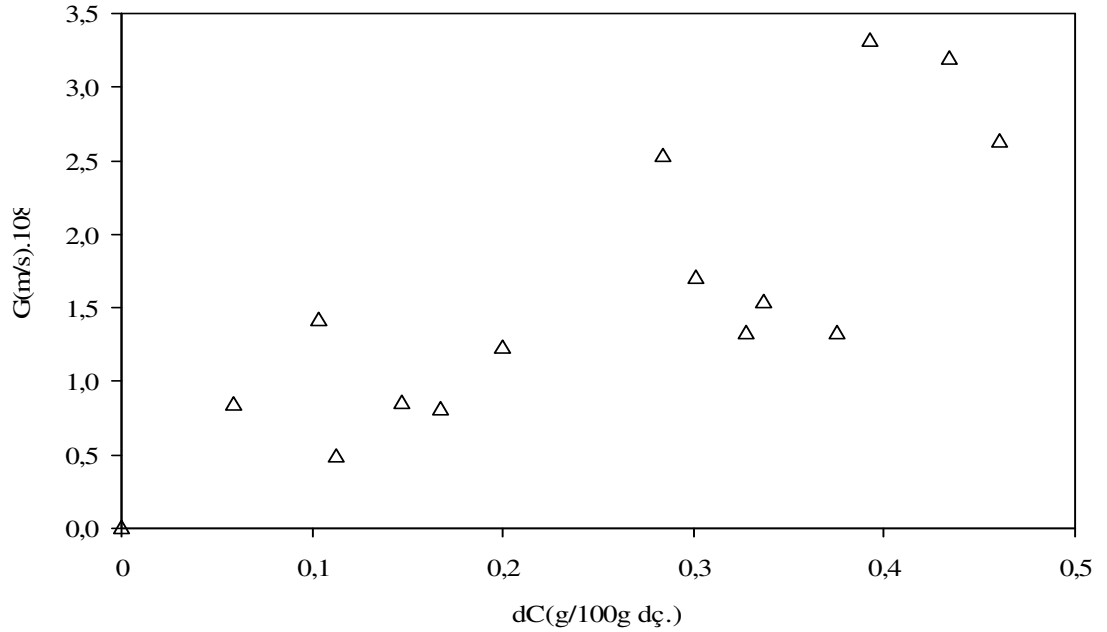
sonuçla ilgili kesin karar magnezyum ortamında potasyum pentaborat tetrahidratla ilgili akışkan yatak deneyleri yapıldıktan ve reaksiyon ve difüzyon adımlarının ayrı ayrı etkinlikleri belirlendikten sonra belirlenecektir.



**Şekil 4.40.** 100 ppm Mg(II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi



**Şekil 4.41** 200 ppm Mg (II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.



**Şekil 4.42** 300 ppm Mg (II) varlığında potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi

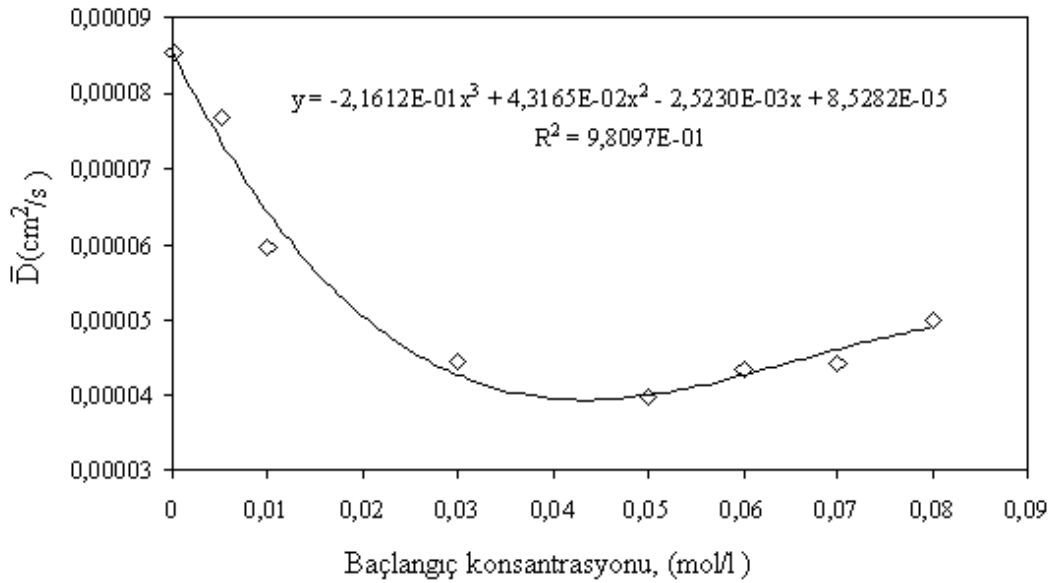
### 4.3. DİFÜZYON ÇALIŞMALARI

#### 4.3.1. Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Daha önceden de ifade edildiği gibi zamana bağlı olarak farklı potasyum pentaborat tetrahidrat başlangıç konsantrasyonları için alınan numuneler atomik absorpsiyon cihazında

analiz edildikten sonra eşitlik  $\bar{D} = -\frac{1}{\beta t} \text{Ln} \left[ \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \right]$  kullanılarak diyafram

hücrenin integral difüzyon katsayısı bulunur. Bulunan bu integral difüzyon katsayısının alt hücredeki potasyum pentaborat tetrahidratın başlangıç konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.43'te verilmiştir. Diyafram hücresinin integral difüzyon katsayısı ile başlangıç konsantrasyonu arasındaki en iyi bağıntı 3.derecede bir polinom denklemi olduğu Şekil 4.43 üzerinde verilen regresyon katsayısında kolaylıkla görülebilir.



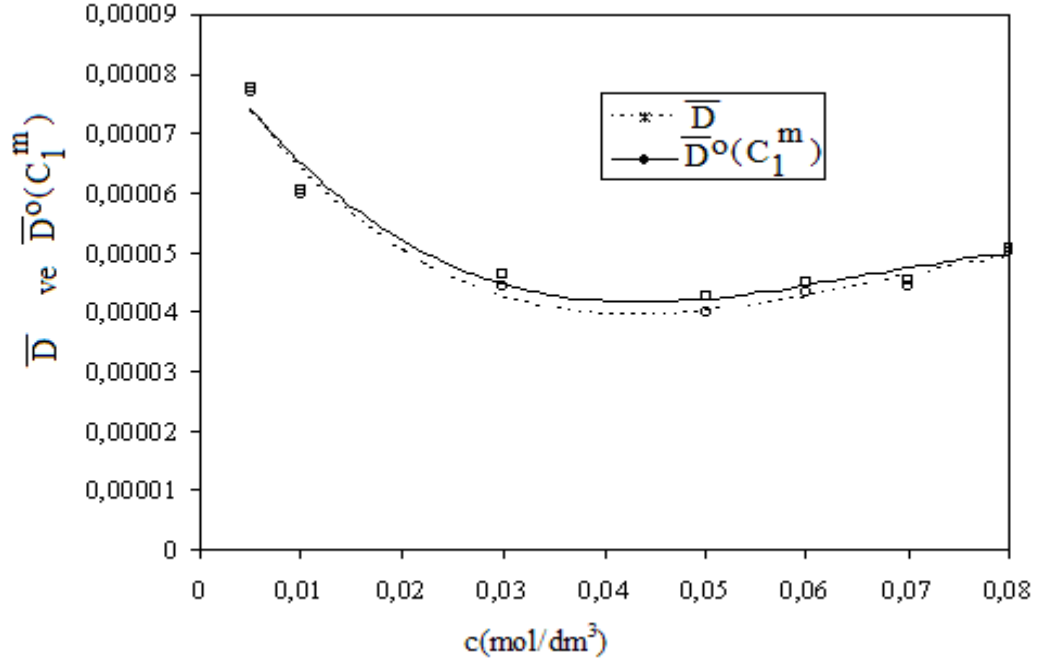
**Şekil 4.43.** Diyafram hücrenin integral difüzyon katsayısının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.



Şeklin ilk kısmı üst hücredeki difüzyonu temsil ederken alt kısmı ise daha konsantre olan alt hücredeki integral difüzyon katsayısını temsil etmektedir.  $\bar{D}^o(c_1^m)$  ve  $\bar{D}^o(c_u^m)$ 'yi bulmak için aşağıdaki gibi bir yol izlendi. Aynı yöntem literatürde farklı şekillerde bir çok araştırmacı tarafından kullanıldı (Stokes, 1950; Rabinson, 1955 ; Park and Lee, 1994 ; Wu and Ma, 2001)

- Öncelikle  $\bar{D}$ 'ı Şekil 4.43'te olduğu gibi farklı potasyum pentaborat tetrahidrat başlangıç konsantrasyonlarına bağlayan bağıntı bulundu.
- Yukarıda buluna eşitliğe  $c_u^m$  değerleri konularak  $\bar{D}^o(c_u^m)$ 'değerleri bulundu. Bu değerler 3.20'nolu eşitlikte yerine konularak  $\bar{D}^o(c_1^m)$  değerleri bulundu
- Bulunan bu  $\bar{D}^o(c_1^m)$  değerleri ile  $c_1^m$  değerleri arasında yeni bir polinom denklemi bulundu. Bulunan bu denklemde  $c_u^m$  değerleri tekrar konularak yeni  $\bar{D}^o(c_u^m)$  değerleri bulundu.
- Yeni bulunan bu  $\bar{D}^o(c_u^m)$ 'değerleri yerine konularak 3.20 nolu eşitlikte  $\bar{D}^o(c_1^m)$  değerleri bulundu ve bu işlem ardışık iki  $\bar{D}^o(c_1^m)$  değerleri eşit olana kadar devam edildi.

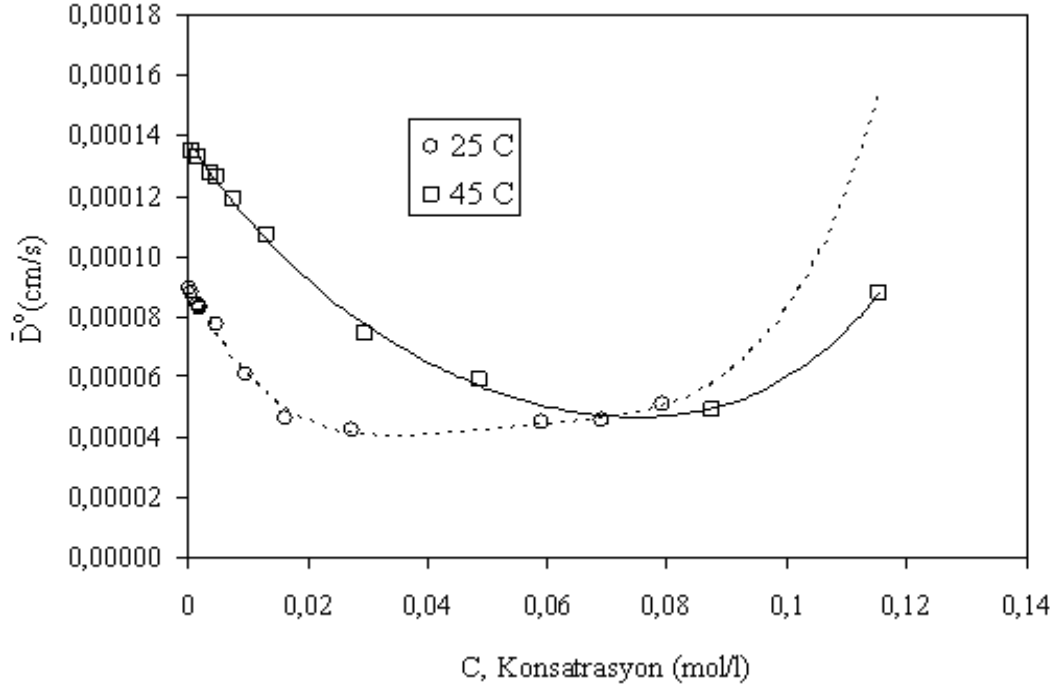
Bütün bu bilgiler ışığında Şekil 4.44 farklı potasyum pentaborat tetrahidrat farklı başlangıç konsantrasyonları için integral difüzyon katsayısı ile alt hücrenin ortamla difüzyon katsayısının değişimini vermektedir.



**Şekil 4.44.**  $\bar{D}$  ve  $\bar{D}^o(c_1^m)$  'nin konsantrasyonu ile değişimi.

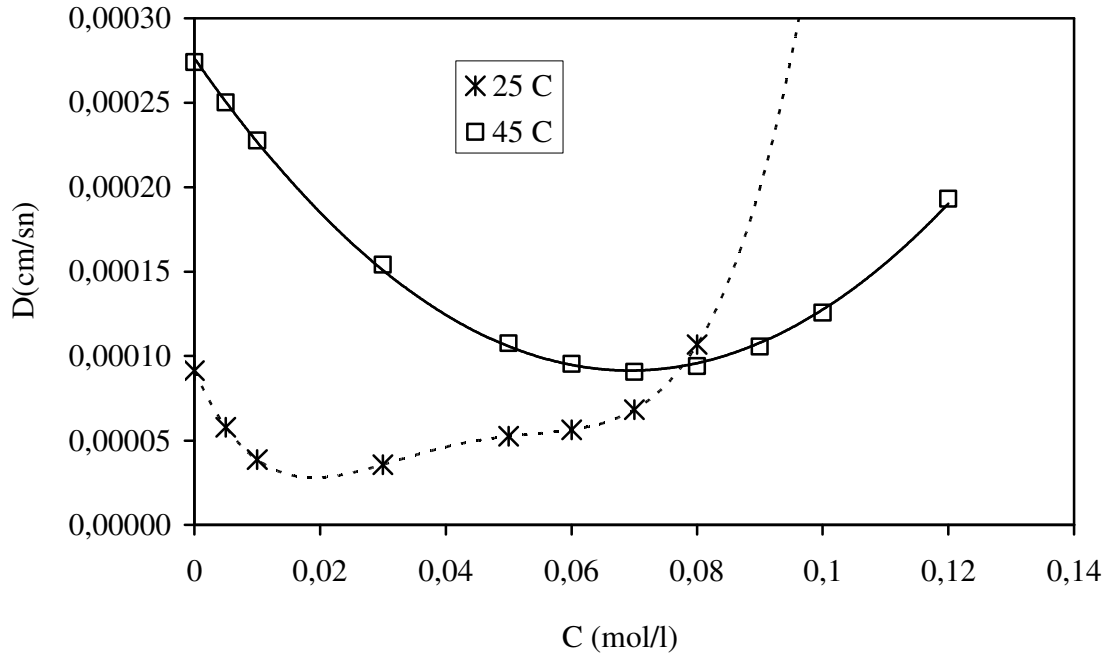
Şekil 4.44'de görüleceği gibi hem diyaframın integral difüzyon katsayısı ile alt hücrenin ortalama difüzyon katsayılarının değişim grafikleri paralel olup oldukça birbirine yakın değerler almaktadır.

İntegral Difüzyon katsayısı  $\bar{D}^o$  'ın katsayısı 25 °C ve 45 °C'de konsantrasyona bağlı değişim şekil 4. 45'te verilmiştir. Şekil 4.45'te görüldüğü gibi, 25 °C'de difüzyon konsantrasyon değeri 0,07 mol/lit iken; 45 °C'deki difüzyon konsantrasyon değeri ise 25 °C'dekine nazaran daha da aratarak yaklaşık olarak 0.12 mol/lit olmaktadır.



**Şekil 4.45.** İntegral difüzyon katsayısının konsantrasyona bağlı değişimi.

Aynı şekilde 3.21'deki eşitlik kullanılarak şekil 4.45'te verilen değerler kullanıldığında gerçek difüzyon katsayısını ifade eden "Diferansiyel Difüzyon Katsayısı" "D" bulunur. Hem 25 °C'de hem 45 °C için gerçek difüzyon katsayısı değerinin konsantrasyonuna bağlı değişim şekil 49'da verilmiştir. Şekil 4.46'da görüleceği gibi (0,08 mol/l) konsantrasyonuna kadar 45 °C'deki difüzyon katsayısı oldukça yüksek değerler almaktadır. 45 °C'deki difüzyon katsayısının 25 °C'deki (0,08 mol/l) konsantrasyonu değerinde 25 °C'dekine göre daha düşük görünmesinin sebebi 45 °C'deki eğrinin minimum değerine karşılık 25 °C'deki maksimum değerine denk gelmektedir. Fakat şunu da unutmamak gerekir ki Potasyum Pentaborat Tetrahidrat çözeltisinde 25 °C'de oluşabilecek maksimum konsantrasyon 0,08mol/l)'dir. Fakat 45 °C'deki konsantrasyon değeri ise (0,012mol/l) civarındadır. Bu konsantrasyon üstündeki çözelti hazırlamak mümkün değildir.



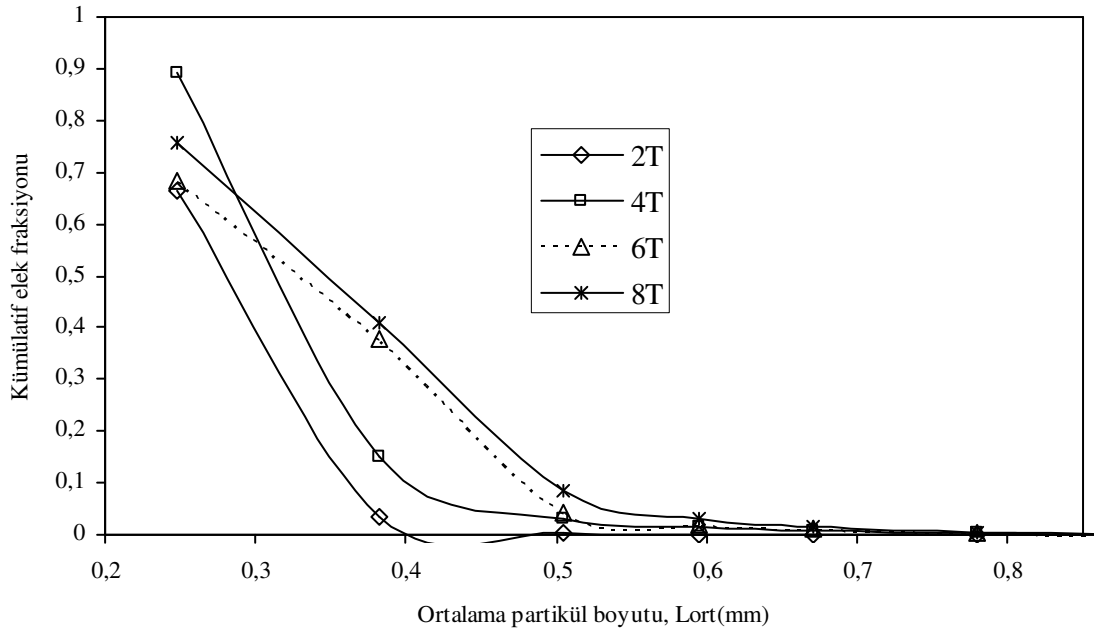
**Şekil 4.46.** Diferansiyel difüzyon katsayısının konsantrasyona bağlı değişimi.

Sonuç olarak sıcaklık arttıkça difüzyon katsayısı artmakta ve difüzyon katsayısının artması ile birlikte kristallerinin büyümesinde difüzyon adımının etkinliği de buna bağlı olarak artmaktadır. Yani yüksek sıcaklıklarda kristal büyümesini de difüzyon adımı daha etkin hale gelmektedir.

#### 4.4. MSMPR ÇALIŞMALARI

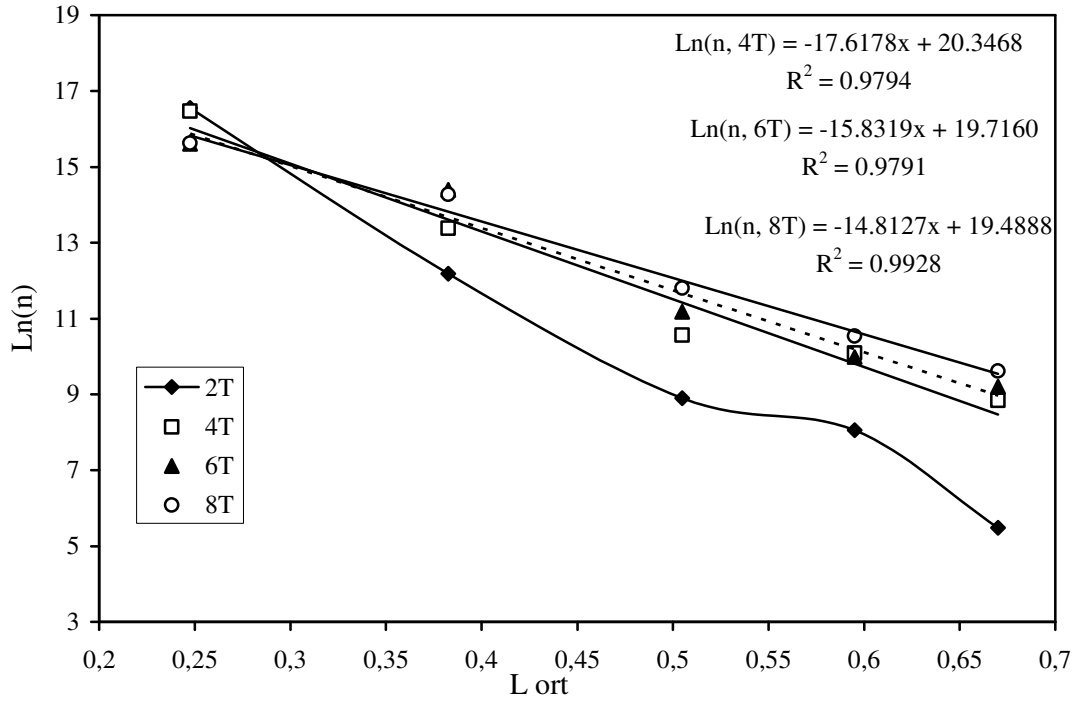
Potasyum pentaborat tetrahidrat'ın kristalizasyonla üretiminin en önemli adımlarından biri olan MSMPR sisteminde üretim şartlarının belirlenmesi endüstriyel üretim için ve kristalizasyon sistemlerinin tasarlanması için büyük önem arz etmektedir.

MSMPR sisteminde PPT'nin üretimini saf ortamda etkileyen farklı bekleme süreleri, farklı aşırı doymuluk oranları, karıştırma hızı ve besleme debisi gibi parametreler incelendi. Bu parametrelerde ilk önce üretimde önem arz eden ve sistemin kararlı şartlara ulaşma zamanını belirlemek üzere MSMPR sisteminden üretilen kristallerin farklı bekleme sürelerinde numuneler alınarak elde edilen kristallerin kurutulması sonucunda elek analizi yapılmıştır. Farklı bekleme süreleri için Kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.47'de verilmiştir



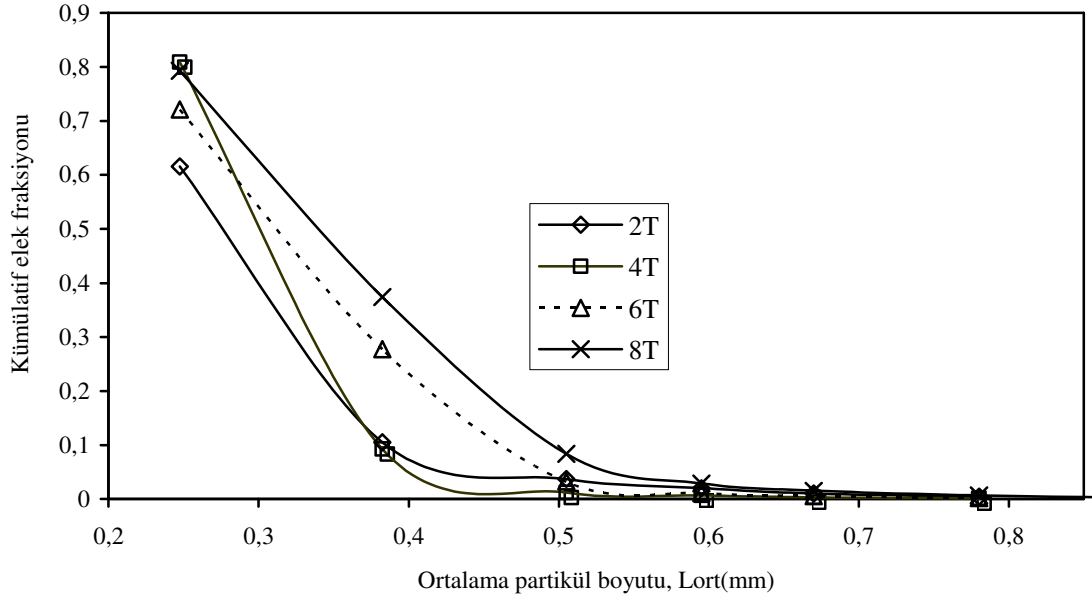
**Şekil 4.47.** 60-30 °C Aşırı doymulukta, farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 60-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı)

Şekil 4.47’de görüleceği gibi  $6\tau$  ve  $8\tau$  zaman sonunda elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı hemen hemen aynı gibi görünse de aralarında yinede dağılım farkı var. Şekil 4.47’de verilen değerlere sayı yoğunluğu teorisi uygulanırsa Şekil 4.48’de verilen grafik elde edilir.



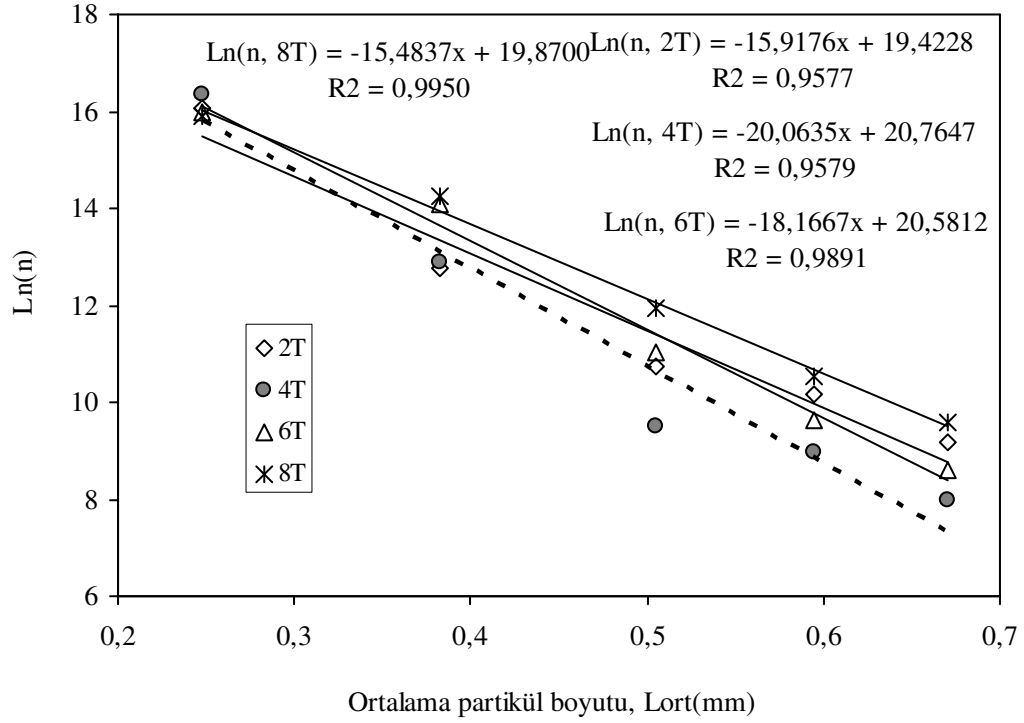
**Şekil 4.48.** 60-30 °C aşırı doymuluktaki farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: 60-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı)

Şekil 4.48’ya göre  $2\tau$  dışındaki zamanlarda alınan partiküller sayı yoğunluğu tarafından temsil edilebilirken.  $2\tau$ ’da elde edilen partiküllerin sapma gösterdiği aynı grafikte kolaylıkla görülebilir. Aynı şekilde Şekil 4.49’de ise 70-30 °C aşırı doymuluk verilen PTT çözeltilisinde MSMPR sisteminde oluşan kristallerin farklı bekleme süreleri için kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi verilmiştir. Bu şekle göre  $2\tau$ - $8\tau$  aralığında elde edilen partikül boyut dağılımı birbirinde farklı olup bekleme süresinin artması ile büyük boyutlu kristallerin fraksiyonu da artmaktadır.



**Şekil 4.49.** 70-30 °C Aşırı doygunlukta farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 70-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı)

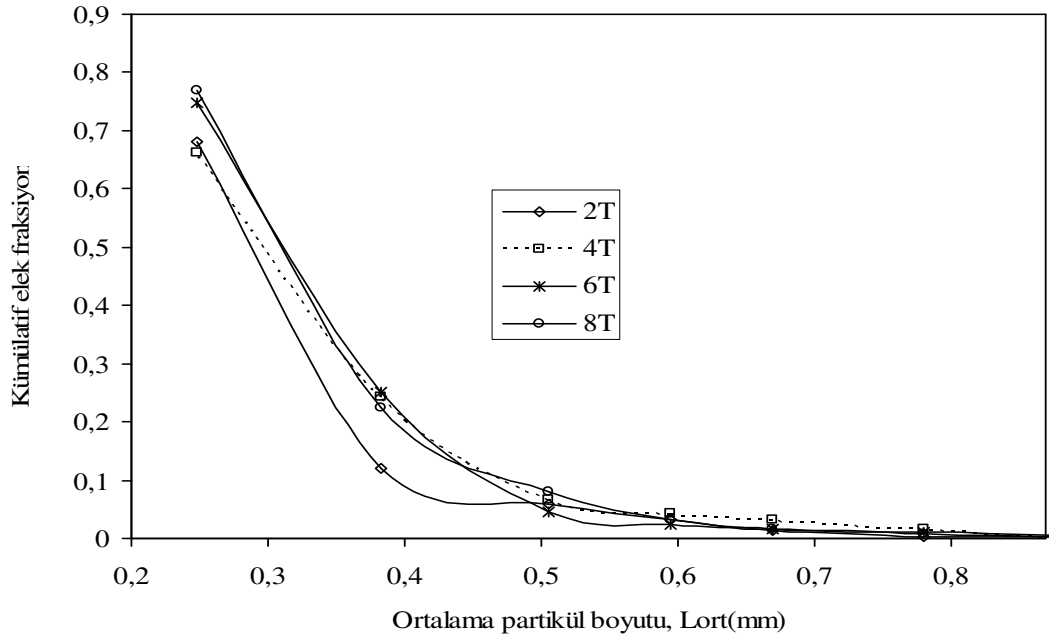
Sonuç olarak 70-30 °C aralığında verilen doygunlukta MSMPR sisteminin elde edilen partikül boyut dağılımında göre henüz dengeye gelmediğini söyleyebilir. Şekil 4.49'da verilen değerler sayı yoğunluğu teorisine göre değerlendirilirse Şekil 4.50' de verilen davranış elde edilir.



**Şekil 4.50.** 70-30 °C Aşırı doygunlukta, farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: 70-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı)

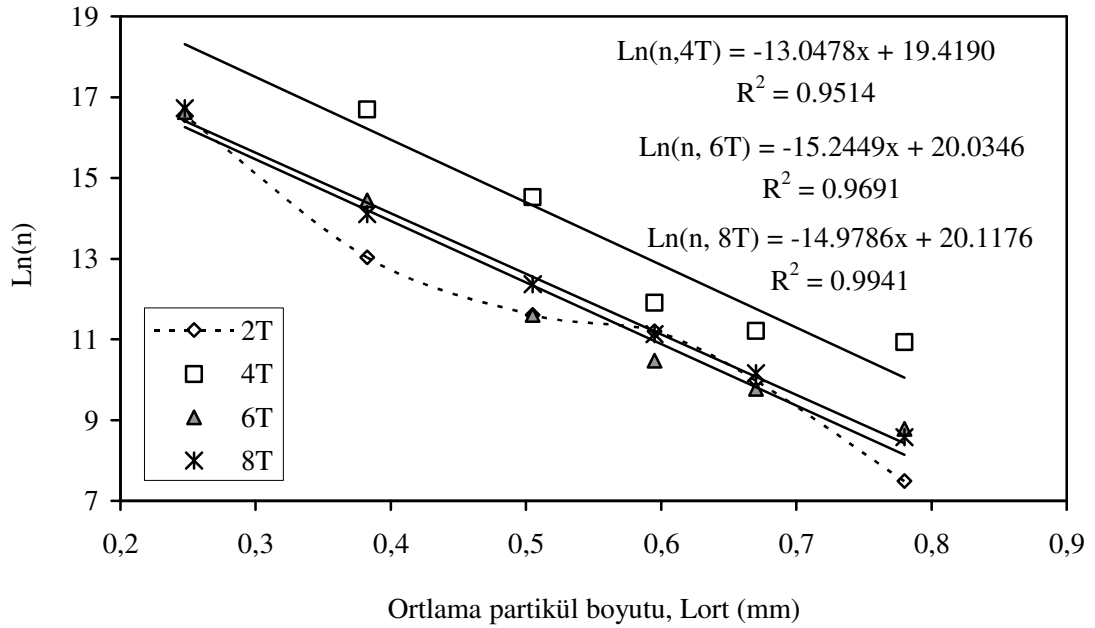
Şekil 4.50’de görüldüğü gibi 2T ve 4T bekleme süreleri dışında bütün bekleme sürelerinde partikül boyut dağılımı sayı yoğunluğu teorisine uymaktadır. Şekil 4.51’de ise PTT çözeltilisine 80-30 °C arasında verilen aşırı doygunluk miktarı için farklı bekleme sürelerinde elde edilen kümülatif partikül boyut dağılımının ortalama partikül boyutuna bağlı olarak değişimi verilmektedir. Şekilde görüleceği gibi bu aşırı doygunlukta  $2\tau$ - $8\tau$  bekleme sürelerinde elde edilen partikül boyut dağılımı  $2\tau$  hariç olmak üzere hemen hemen aynı dağılıma sahiptir. Buda bu aşırı doygunluğa sahip çözelti için  $4\tau$ ’dan sonra kararlı şartların hemen hemen yakalandığını göstermektedir.





**Şekil 4.51.** 80-30 °C Aşırı doygunlukta farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları: 80-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı)

Şekil 4.51’de verilen partikül boyut dağılımına sayı yoğunluğu teorisi uygulandığında farklı bekleme süreleri için elde edilen davranış Şekil 4.52’de verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi  $2\tau$  ve  $4\tau$  hariç  $6\tau$  ve  $8\tau$  değerleri sayı yoğunluğu teorisine uymaktadır.

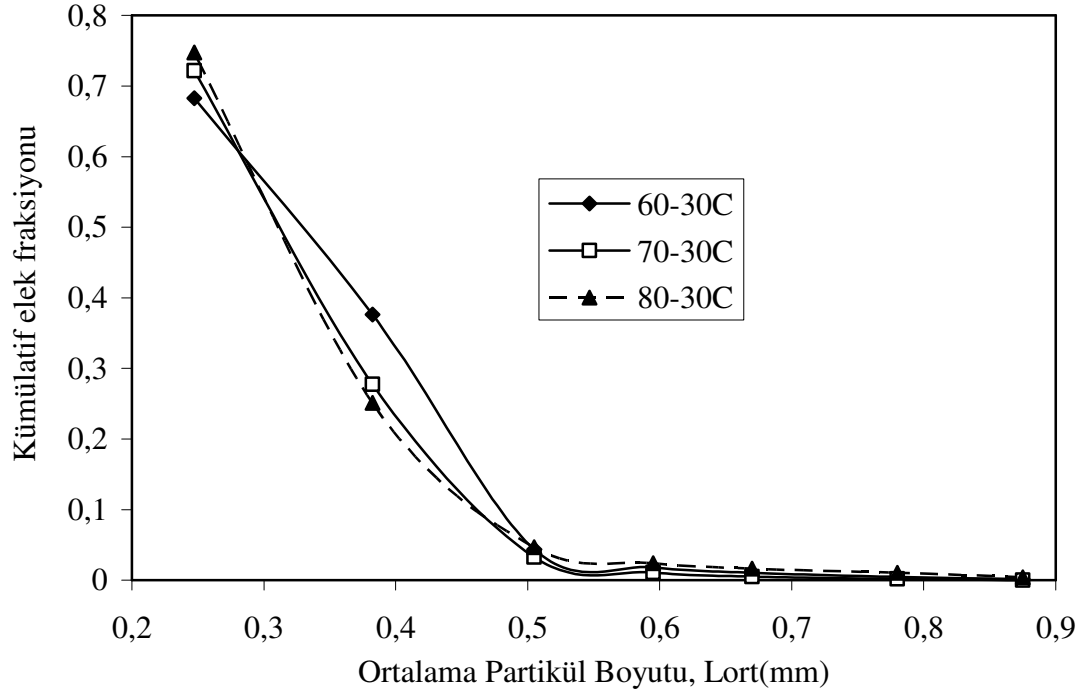


**Şekil 4.52.** 80-30 °C Aşırı doymunlukta, farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulaması (Üretim şartları: 80-30 °C, 98 ml/dak, 400 rpm karıştırma hızı)

Potasyum pentaborat tetrahidrat ile ilgili MSMPR çalışmaların bundan sonraki bölümlerinde 6τ bekleme süresi kullanılmıştır. Kristalizasyonda birincil ve ikincil nükleasyon ve kristal büyümesini etkileyen en önemli parametrelerinden bir tanesi de MSMPR sisteminde çözeltinin sahip olduğu aşırı doymunluktur. Bu çalışmada aşırı doymunluk 60, 70, 80 C doymunluğa sahip farklı çözeltilerin 30 C 'ye soğutulmasıyla yukarıdan da ifade edildiği gibi sağlanmıştır. 6τ bekleme süresi sonunda elde edilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.53'te verilmiştir.

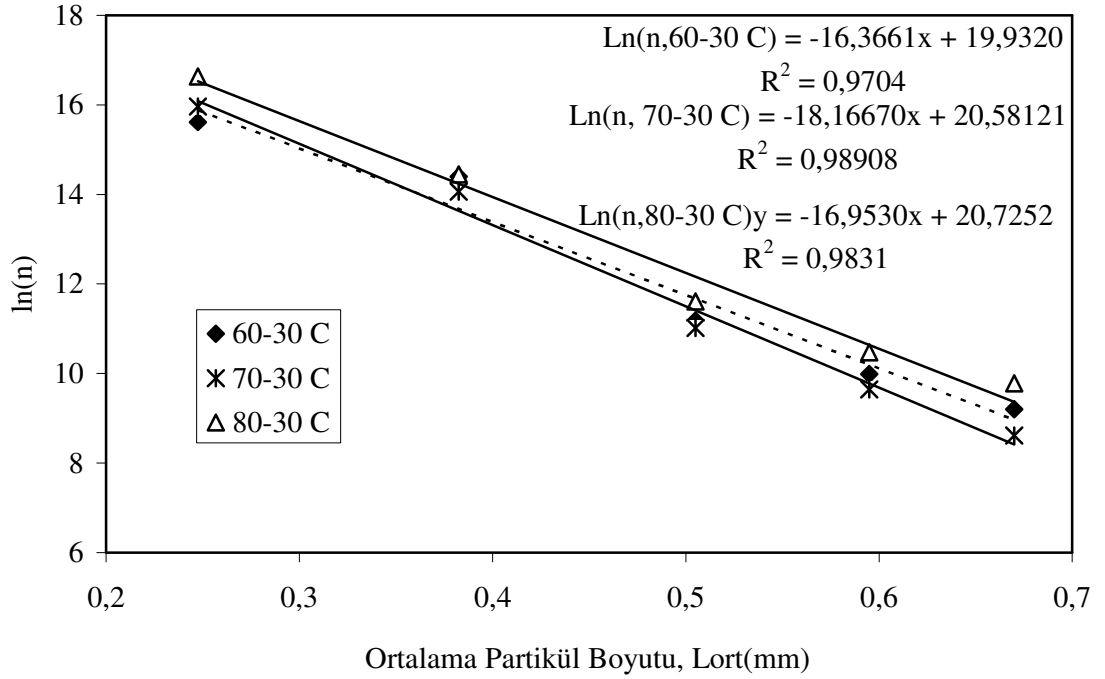
Şekilde görüldüğü gibi 60°C -30°C hariç olmak üzere 70°C – 30°C ve 80°C -30°C aşırı doymunluklarında yapılan kristalizasyonlarda partikül boyut dağılımları birbirine oldukça yakındır. Fakat 60°C -30°C aşırı doymunluğunda elde edilen kristallerin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutuna bağlı olarak değişim davranışı farklılık arz etmektedir. Farklı aşırı doymunluklar için elde edilen kümülatif elek fraksiyonlarının

partikül boyutlarına bağlı olarak değişimine sayı yoğunluğu teorisi uygulanırsa Şekil 4.54'teki gibi bir grafik elde edilir.



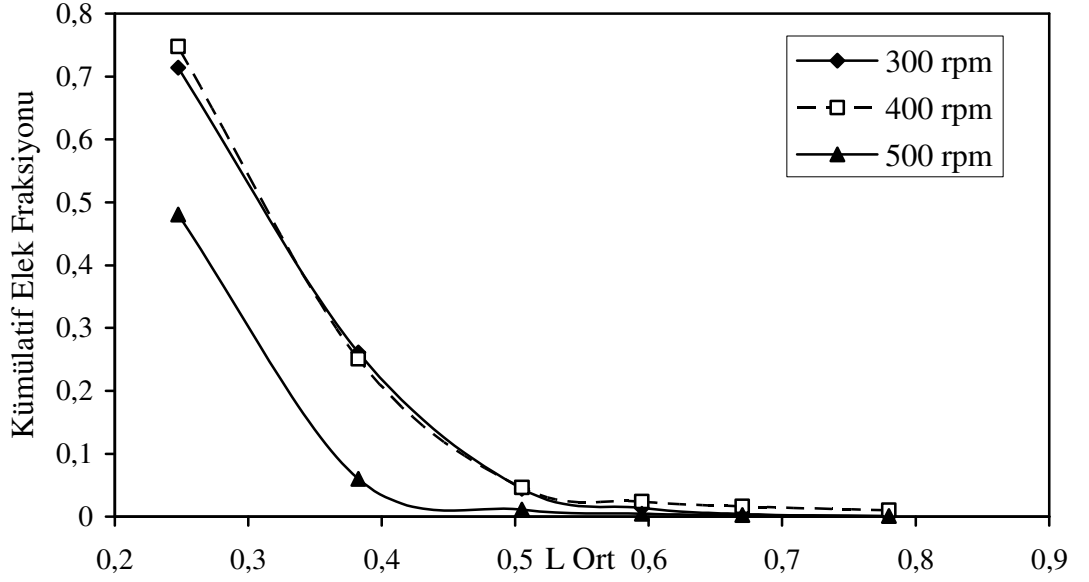
**Şekil 4.53.** Farklı aşırı doygunluklarda MSMPR sisteminde üretilen potasyum perntaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi(Üretim şartları: 400 rpm, 98 ml/dak.  $6\tau$ )

Şekil 4.54'te görüldüğü gibi bütün aşırı doygunluk miktarları için elde edilen ürünlerin partikül boyut dağılımı sayı yoğunluğu teorisine uymaktadır.



**Şekil 4.54.** Farklı aşırı doygunluklarda MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: 400 rpm, 98 ml/dak. 6τ)

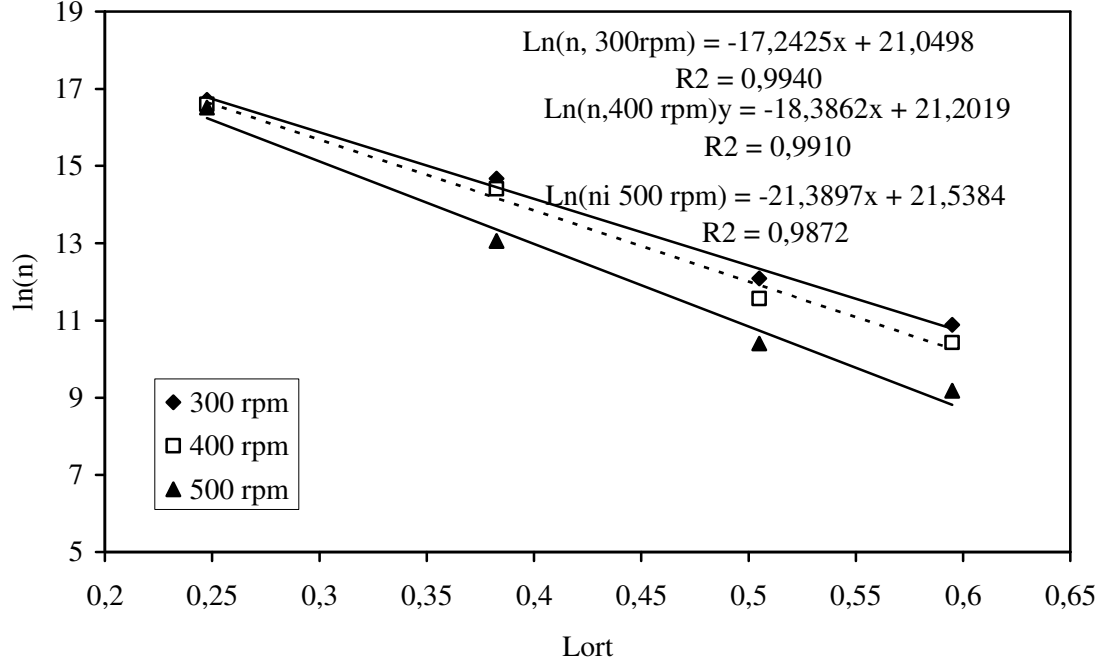
MSMPR sisteminde en önemli faktörlerden bir tanesi de çözeltiyi karıştırma hızıdır. Karıştırma hızı hem metastabil bölge üzerinde etkin ve hem de üretiminin en önemli enerji giderlerinden bir tanesini oluşturur. Bu nedenle hem üretilen kristallerin partikül boyutu dağılımını ve hem de fiyatını etkileyebilmektedir. Şekil 4.55'te farklı karıştırma hızlarında 6T sonucu MSMPR sisteminden çekilen numunenin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutuna bağlı olarak değişimi verilmiştir.



**Şekil 4.55.** Farklı karıştırma hızlarında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları:  $6\tau$ , 80-30 C, 98 ml/dak)

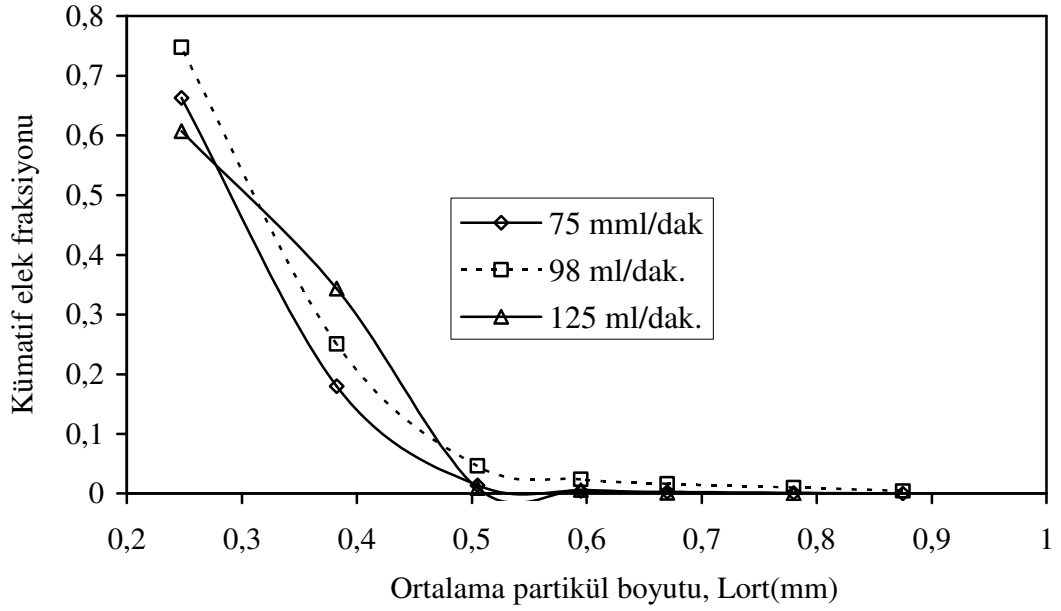
Şekil 4.55'te görüldüğü gibi 300 rpm ve 400 rpm'de elde edilen partiküllerin boyut dağılımı hemen hemen aynı iken 500 rpm'de elde edilen partiküllerin boyut dağılımı daha küçük boyutlara kaymaktadır.

Aynı şekilde verilen değerlerin sayı yoğunluğu teorisi uygulanırsa elde edilen davranışlar, Şekil 4.56 de verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi bütün karıştırma hızlarında elde edilen değerler sayı yoğunluğu teorisine uygun davranmaktadır.



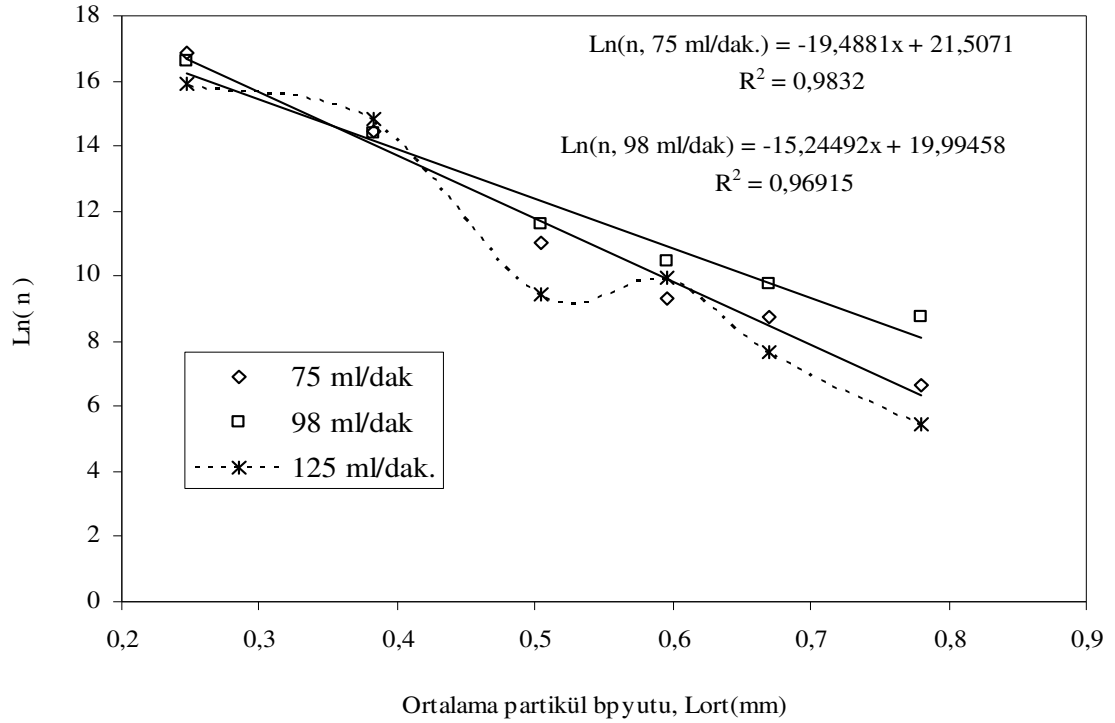
**Şekil 4.56.** Farklı karıştırma hızlarında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: 98 ml/dak., 6τ, 80-30 °C)

MSMPR sisteminde partikül boyutunu etkileyen diğer bir parametrede çözeltinin süspansiyon yoğunluğunu değişimine sebep olan besleme debisidir. Şekil 4.57’de, 75 ml/dak, 98 ml/dak ve 120ml/dk besleme debilerinde MSMPR sisteminde elde edilen PPT kristallerinin kümülatif partikül boyut dağılımının ortalama partikül boyut dağılımı ile değişimini göstermektedir



**Şekil 4.57.** Farklı besleme debilerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları:  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C)

Besleme debisinin artmasıyla kristalizörde bekleme süresi azalacağı ve süspansiyon yoğunluğu artacağı için partikül boyutunun düşmesi beklenir. Fakat Şekil 4.57’de görüleceği gibi debinin artması ile partikül boyutu artmaktadır. Bunun nedeninin açıklanabilmesi için Şekil 4.57’de verilen değerlere sayı yoğunluğu teorisi uygulanırsa Şekil 4.58’de verilen davranışlar elde edilir.



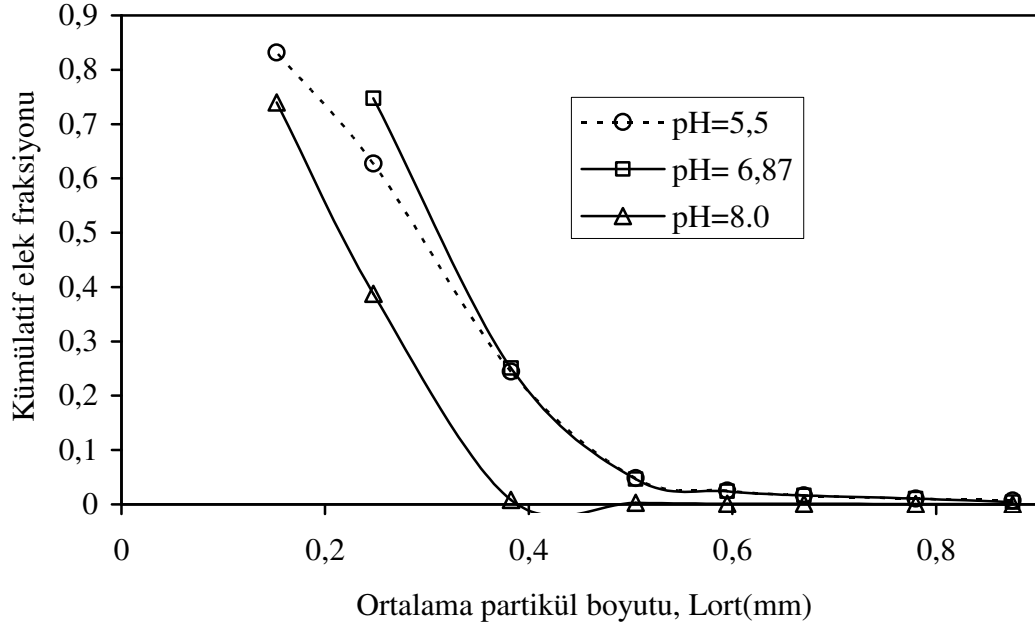
**Şekil 4.58.** Farklı besleme debilerinde MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları:  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C)

Şekilde görüldüğü gibi partikül boyut dağılımında sapmaya sebep olan 125 ml/dak besleme debisinde sayı yoğunluğu teorisinde sapmaya sebep olmakta özellikle bu besleme debisinde aglomerasyon (yapışma) davranışı görülmektedir. Saf ortamda yapılan bütün çalışmalarda bazı parametrelerin az bazılarında ise biraz daha fazla partikül boyut dağılımı üzerinde etkinliği olduğu bir gerçektir. Fakat bu faktörlerin hepsi bir araya geldiğinde kristal boyut dağılımında büyük değişiklikler görülür

Üretim sırasında üretilen kristallerin partikül boyut dağılımını etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de katı-sıvı ara yüzey yük dengesi ve metastabil bölge genişliği üzerinde oldukça etkin olan çözelti ortamındaki pH değeridir. Bu amaçla PPT çözeltisinin sahip olduğu normal çözeltinin pH değerinin bir alt değeri olan pH=5.5 ve üst değeri olan pH= 8.0 'de MSMPR sisteminde 6T sonunda üretilen kristallerin kümülatif elek fraksiyonun ortalama partikül boyutuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.59'da verilmiştir.

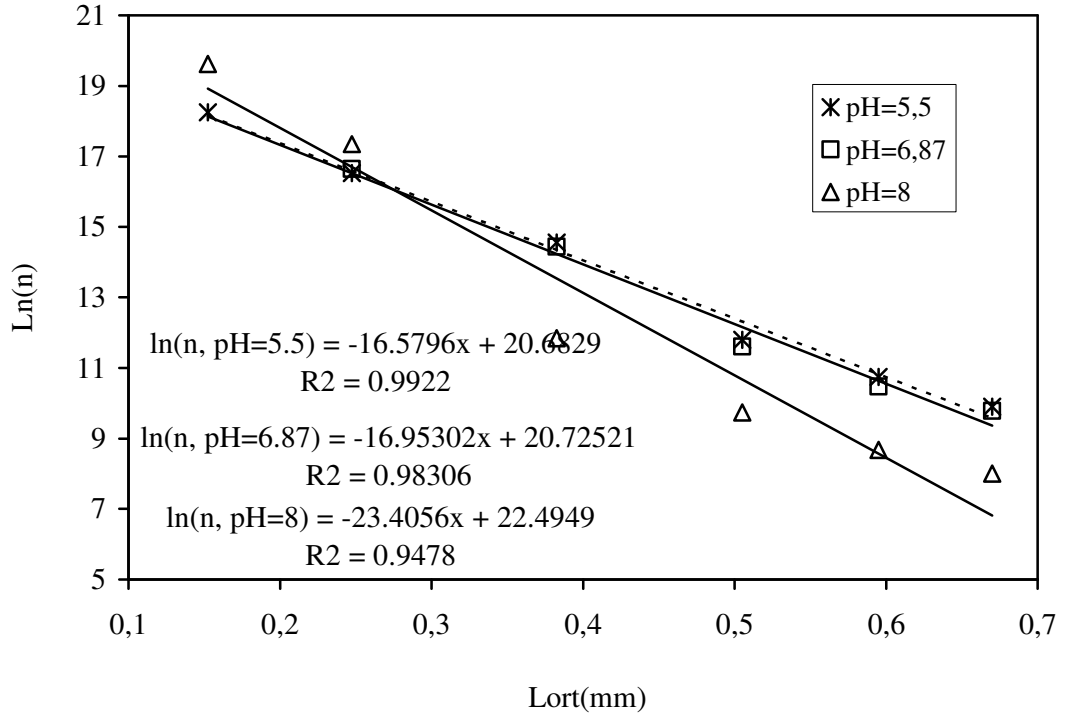


Şekilde görüleceği gibi pH=5.5’de elde edilen partikül boyut dağılımı saf çözeltinin dağılımına oldukça yakın iken bazik bölgede elde edilen partiküllerin dağılımı saf çözeltiliye göre düşmekte yani daha küçük boyutlu partiküllerin oranı artmaktadır.



**Şekil 4.59.** Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerle MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları:  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.)

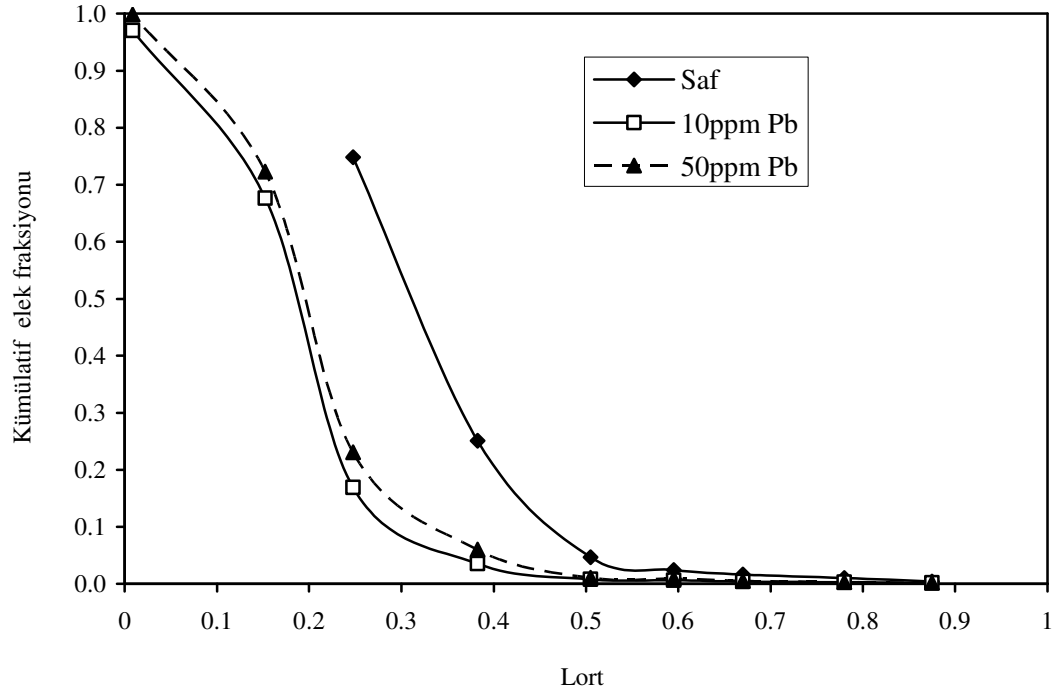
Şekil 4.59’da verilen değerlere sayı yoğunluğu teorisi uygulanırsa elde edilen sonuçlar Şekil 4.60’da verilmiştir. Şekil 4.60’ta görüleceği gibi pH=5.5 ile pH=6.87 ortamında elde edilen partiküllerin sayı yoğunluğu teorisinin uygulanmasıyla elde edilen denklemler hemen hemen aynı sabitlere sahiptir. pH=8 de ise davranış tamamen farklılaşmakta ve elde edilen denklem doğru denklemi ile hem ne kadar ifade edilse de regresyon katsayısının 0.94 civarlarında olması bu ortamda elde edilen kristallerin ideal yapıda saptıklarını göstermektedir.



**Şekil 4.60.** Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerle MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: :  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak)

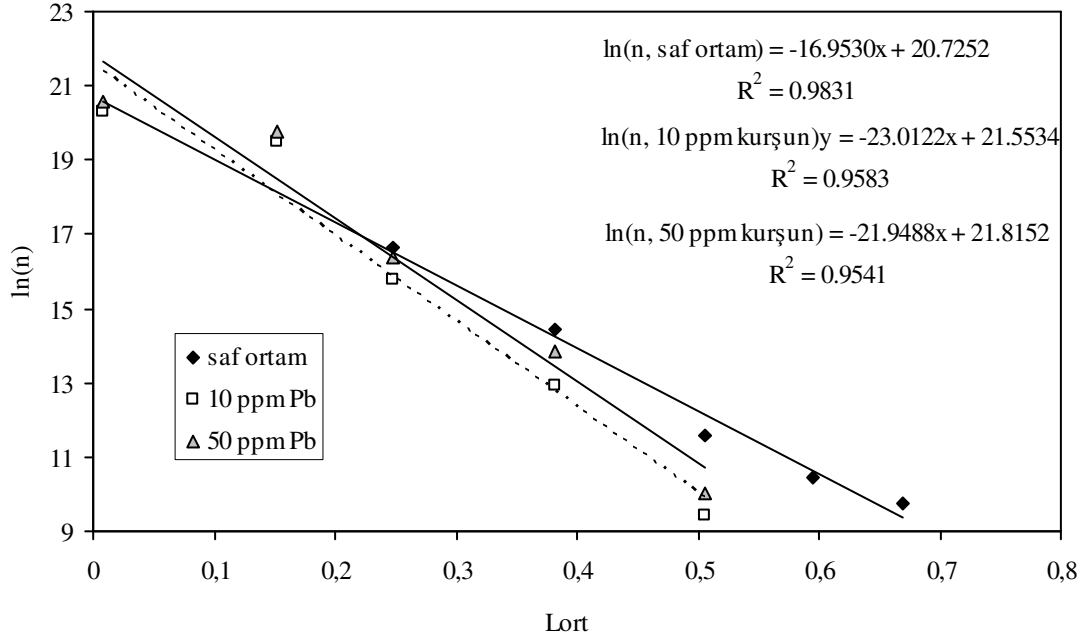
Daha önce akışkan yatak deneylerinde de bahsedildiği gibi bazı safsızlıklar vardır ki, genellikle çözelti hazırlamakta kullanılan sularda bulunmazlar fakat kristal boyut dağılımını ve kristal habit değişimini kontrol etmek üzere çok az bir miktarda da olsa kullanılırlar. Bu amaçla kullanılan safsızlıklarda bir tanesi de kurşun safsızlığıdır. Şekil 4.61’de PPT çözeltilerinde iki farklı konsantrasyonda kurşun safsızlığı bulunması durumunda MSMPR sisteminde elde edilen kristallerin kümülatif partikül boyut dağılımının ortalama partikül boyutu ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi düşük konsantrasyonlarda (10 ppm kurşun) safsızlık PPT kristallerinin partikül boyutunu daha düşük değerlere çekmekte fakat safsızlık konsantrasyonunun 50 ppm’e çıkmasıyla safsızlık etkinliği de azalmaktadır.

Şekil 4.61’de verilen değerler kullanılarak farklı kurşun safsızlığı varlığında sayı yoğunluğu teorisi uygulanırsa, Şekil 4.62’de verilen grafik elde edilir.



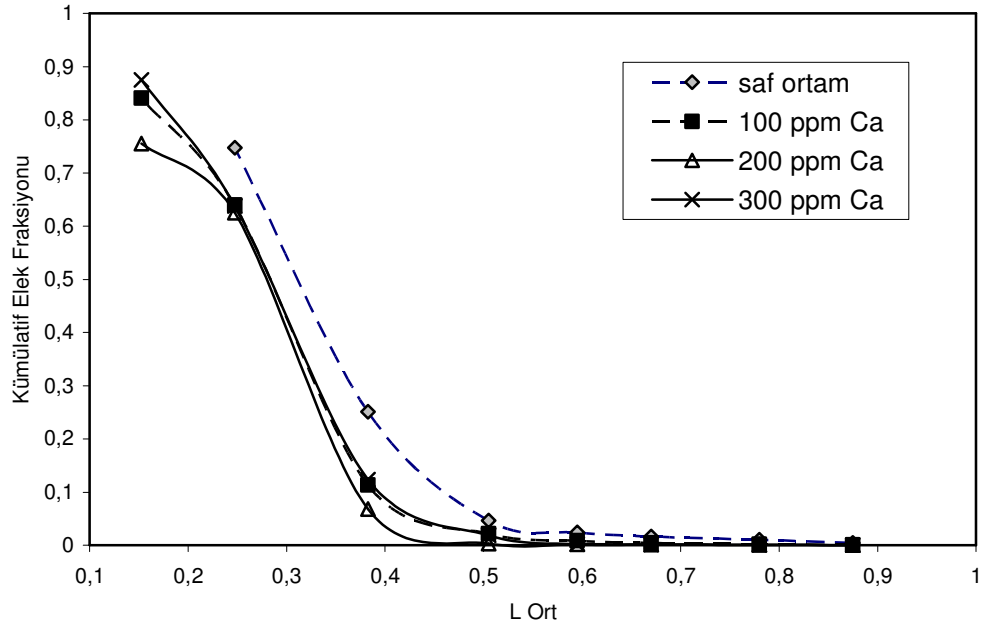
**Şekil 4.61.** Farklı konsantrasyonlarda kurşun safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları:  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.)

Şekil 4.62’de görüleceği gibi kurşun safsızlığı varlığında elde edilen doğru denklemlerin regresyon katsayıları 0.95 civarına olması çözelti ortamında kurşun safsızlığının partikül boyut dağılımını ideal bir dağılımda çıkartarak istenmeyen kristal yapılarının oluşmasına sebep verdiği sonucuna varabiliriz.



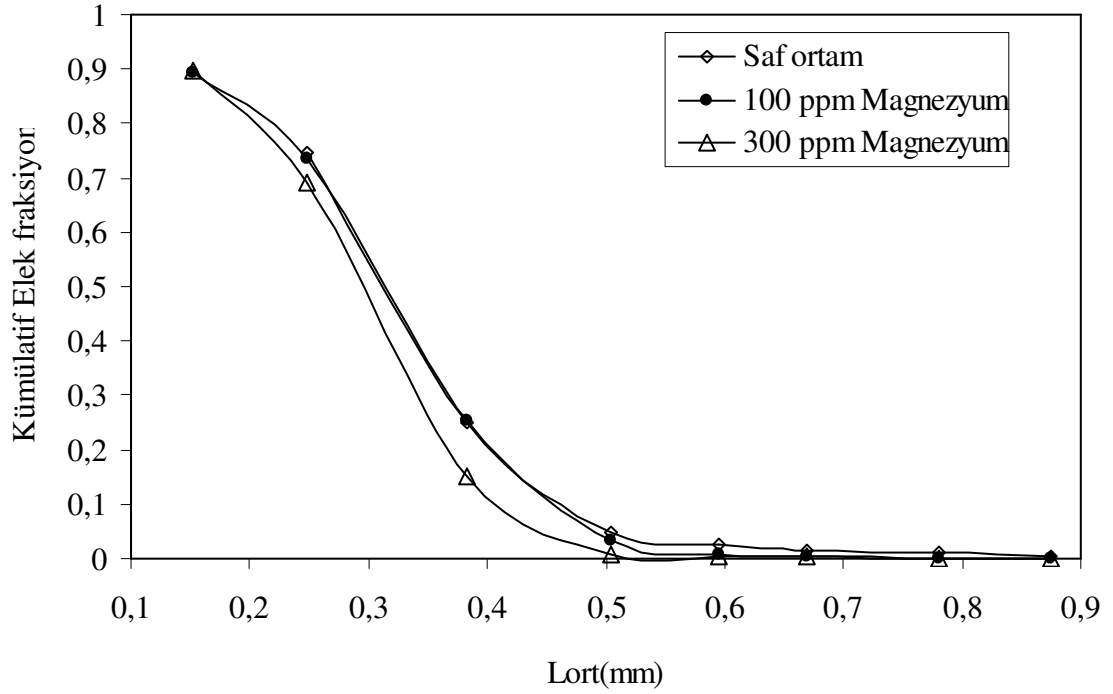
**Şekil 4.62.** Farklı konsantrasyonlarda kurşun safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulaması (Üretim şartları: :  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak)

Daha önceden de belirtildiği gibi sulu ortamda en çok bulunan bileşiklerden bir tanesi de kalsiyumdur. Bu nedenle çözelti ortamında Ca(II) bulunmasının MSMPR sisteminde Potasyum Pentaborat Tetrahidrat kristallerinin partikül boyutunu nasıl etkilediği önem arz etmektedir. Şekilde görüldüğü gibi çözelti ortamında Ca(II) safsızlığı konsantrasyonu arttıkça partiküllerin dağılımı saf çözeltime göre düşmekte yani daha küçük boyutlu partiküllerin oranı artmaktadır.



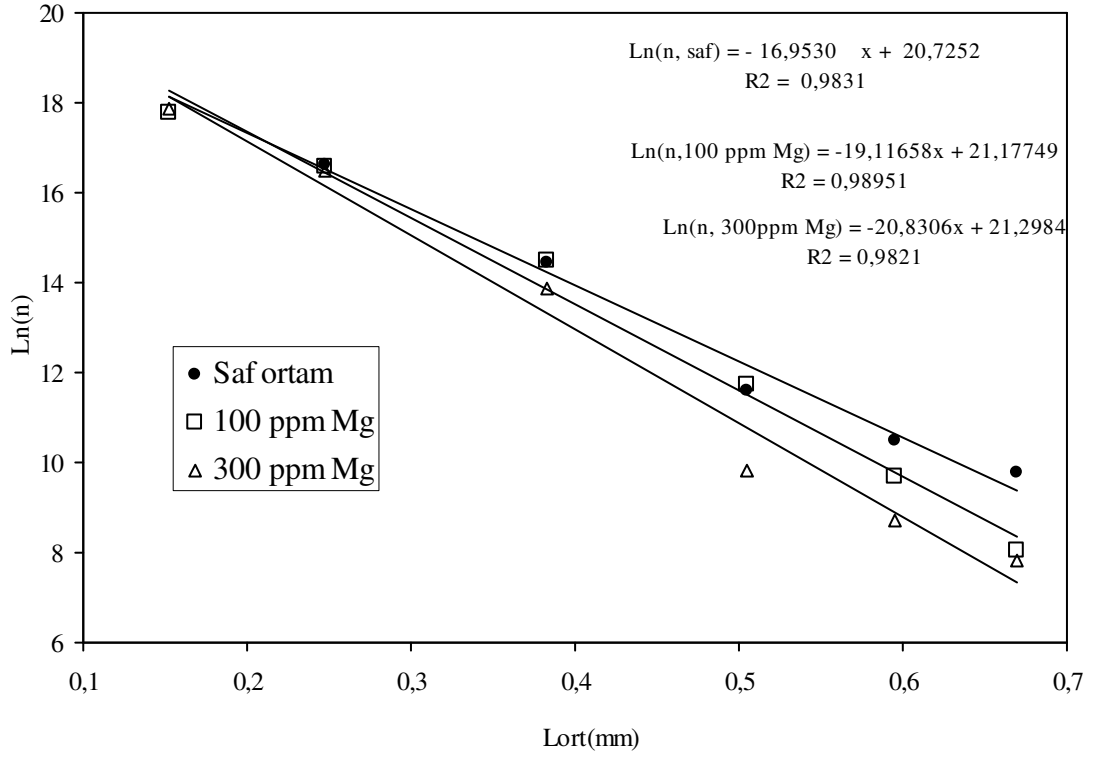
**Şekil 4.63.** Farklı konsantrasyonlarda Ca (II) safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları:  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.)

Çözelti ortamında çözücü olarak kullanılan sudan en çok gelme olasılığı olanlardan bir tanesi de magnezyumdur. Bu nedenle çözelti ortamında magnezyum bulunmasının MSMPR sisteminde PPT kristallerinin partikül boyutunu nasıl etkilediği önem arz etmektedir. Şekil 4.64'te görüldüğü gibi çözelti ortamında magnezyum safsızlığı konsantrasyonu arttıkça kümülatif elek fraksiyonun ortalama partikül boyutu ile değişimi aynı partikül boyutu için azalma eğilimindedir. Magnezyumun bu etkisi çözelti ortamında 300 ppm magnezyum bulunması durumunda daha net olarak görülmektedir. Magnezyum safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde elde edilen PPT kristallerine sayı yoğunluğu teorisi uygulanırsa Şekil 4.65'teki grafik elde edilir.



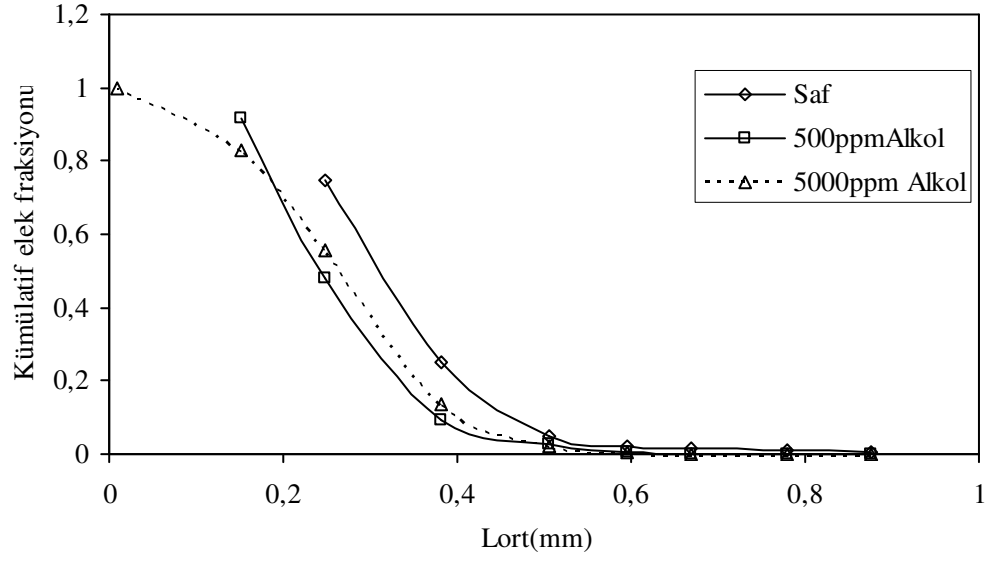
**Şekil 4.64.** Farklı konsantrasyonlarda magnezyum safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları:  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.)

Şekil 4.65'te görüleceği gibi çözelti ortamında magnezyum safsızlığının bulunması durumunda sayı yoğunluğu teorisinde elde edilen doğru denklemleri yaklaşık olarak saf ortam da elde edilen doğru denklemi ile aynı regresyon katsayısına sahiptir.

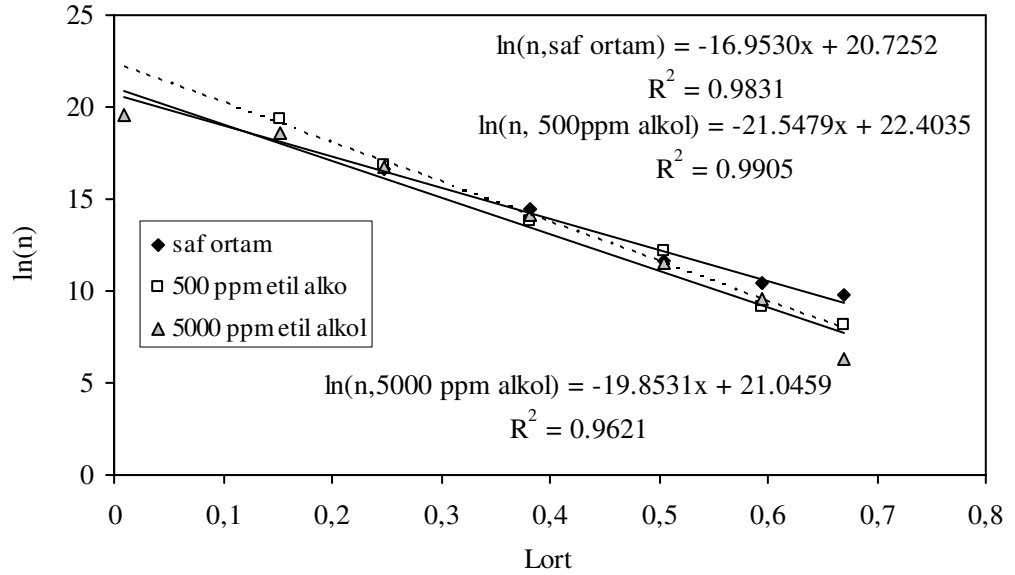


**Şekil 4.65.** Farklı konsantrasyonlarda magnezyum safsızlığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulaması (Üretim şartları: :  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak)

Şu ana kadar yapılan bütün deneylerde çözelti ortamına konulan safsızlıklar katı tuzlardı. Fakat çözelti ortamında kristalizasyonu etkileyen diğer bir parametrede suyun yerine veya su ile birlikte ikinci bir çözücü kullanılmasıdır. Bu amaçla bu projede önerilen ikinci çözücü olarak etil alkol kullanıldı. Çözelti ortamında hem ppm seviyesinde ve hemde %1-5 alkol konsantrasyonları için MSMPR siteminde elde edilen PPT kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi Şekil 4.66 ve 4.68’de ve aynı şekillerden elde edilen bilgilerin sayı yoğunluğu teorisine uygulanması ile elde edilen doğru denklemleri Şekil 4.67 ve 4.69’da verilmiştir. Bütün bu şekillerde görüleceği gibi çözelti ortamında etil alkol bulunması PPT kristallerinin partikül boyut dağılımını sayı yoğunluğu teorisine sapmaya sebep olmamakta %3 etil alkol varlığı hariç.

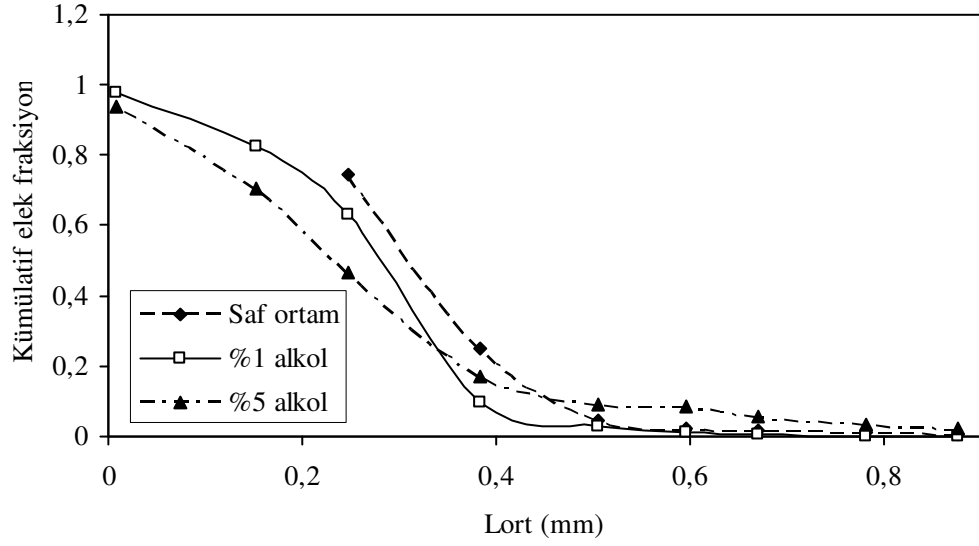


**Şekil 4.66.** Farklı konsantrasyonlarda Etil alkol varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları:  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak.)

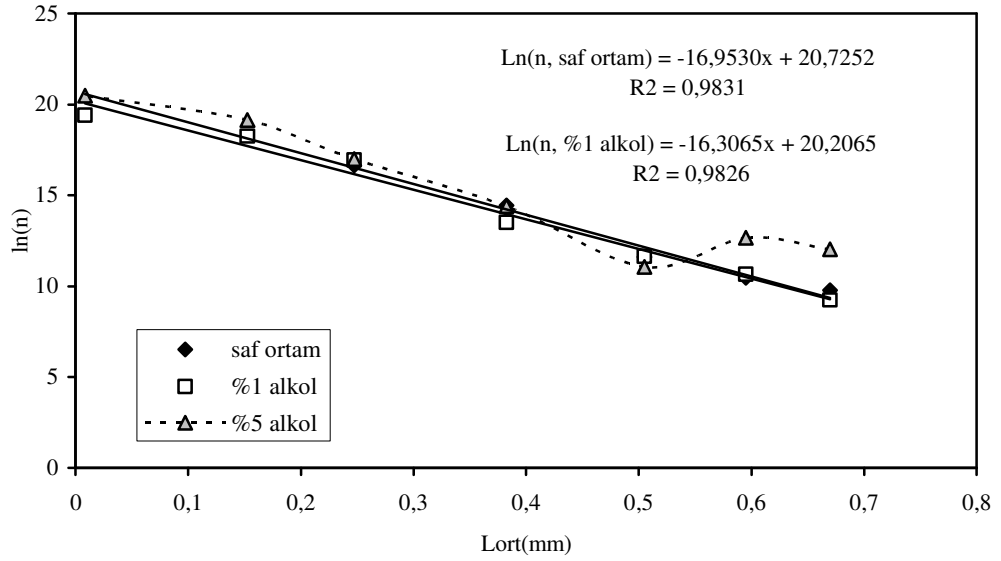


**Şekil 4.67.** Farklı konsantrasyonlarda Etil alkol varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları:  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak)



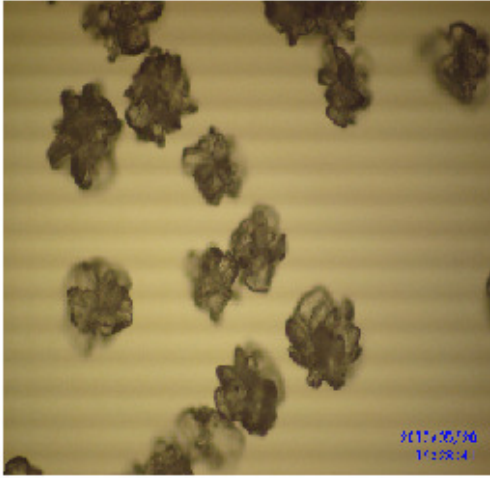


**Şekil 4.68.** Farklı konsantrasyonlarda Etil alkol varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Üretim şartları:  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak)



**Şekil 4.69.** Farklı konsantrasyonlarda Etil alkol varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (Üretim şartları: :  $6\tau$ , 400 rpm, 80-30 °C, 125 ml/dak)

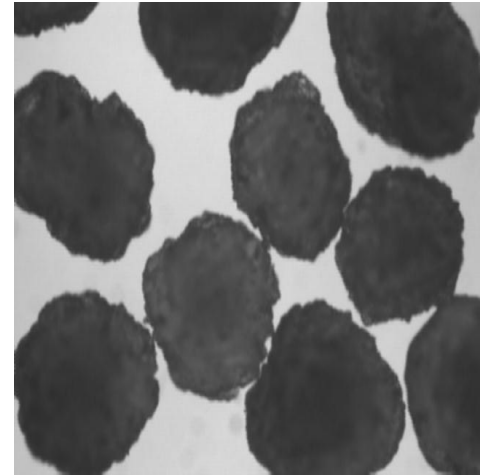
Yukarıda endüstriyel şartlara uygun parametreleri belirlemek üzere MSMPR siteminde yapılan deneylerde elde edilen kristallerin hem saf ortamda ve hem de çeşitli safsızlıklar varlığında üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin mikroskopik fotoğrafları Şekil 4.70'de verilmiştir. Şekil 4.70'te  $-180+45 \mu\text{m}$  boyutlu küçük partiküller ilk kristal oluşumunun nasıl meydana geldiğini belirlemek üzere verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi potasyum pentaborat tetrahidratın ilk kristalleri çaprazlama ile oluşmakta fakat kristal boyutu büyüdükçe küresel düzgün kristaller şeklini almaktadırlar. Gerek saf kristalleri ve gerekse de safsızlıklar varlığında oluşan kristallerin dış görünüşleri hemen hemen aynı gibi görünmektedir.



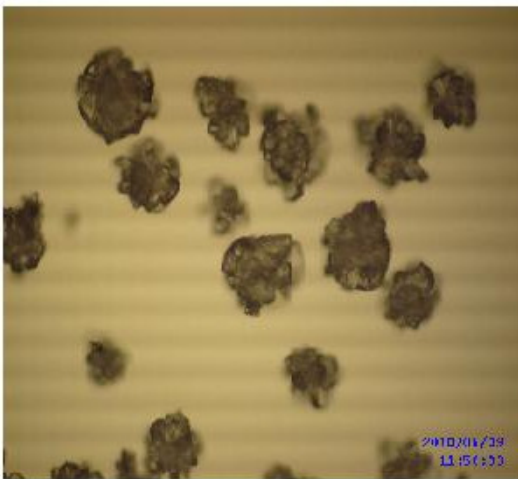
$-180 + 45 \mu\text{m}$

80-30 °C  
300 rpm  
98ml/dk  
6T

Saf

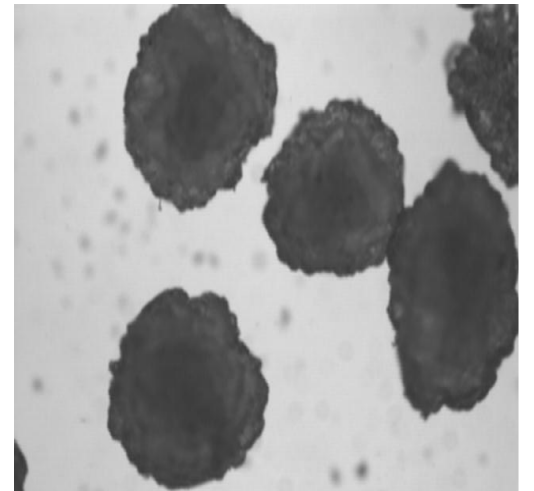


$-650 + 560 \mu\text{m}$

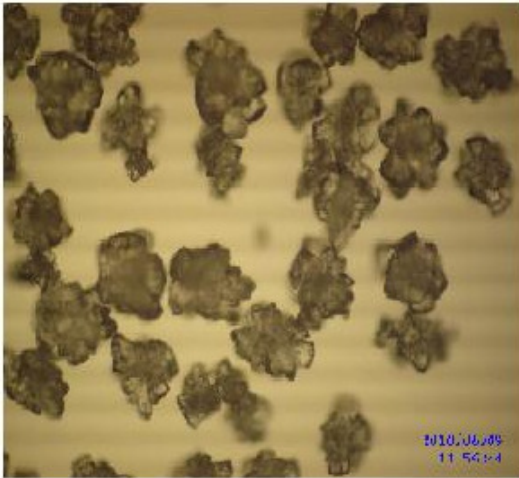


$-180 + 45 \mu\text{m}$

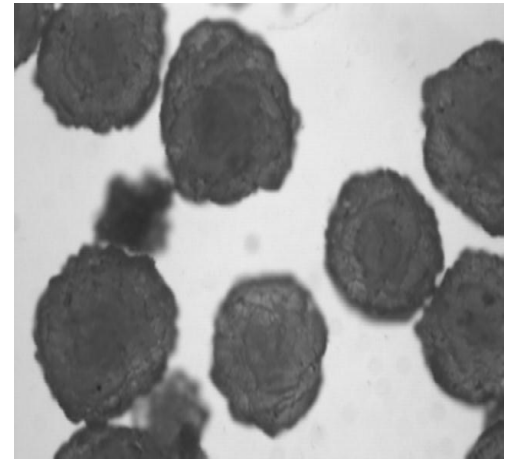
80-30 °C  
100 ppm  
Mg  
400rpm  
125 ml/dk



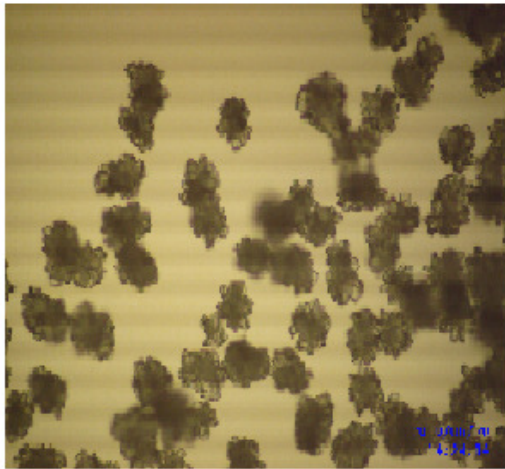
$-650 + 560 \mu\text{m}$



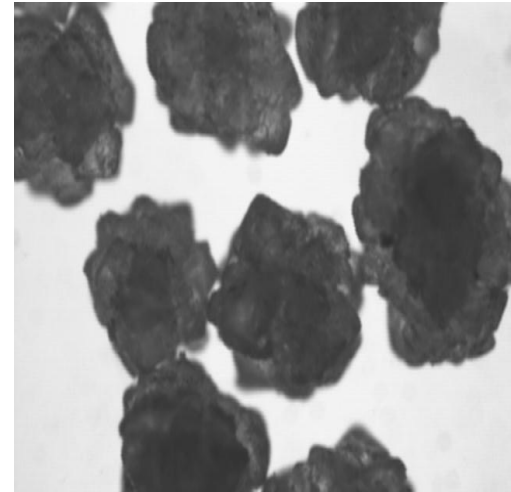
80-30 °C  
100 ppm  
Ca  
400rpm  
125ml/dk



-650 +560 μm

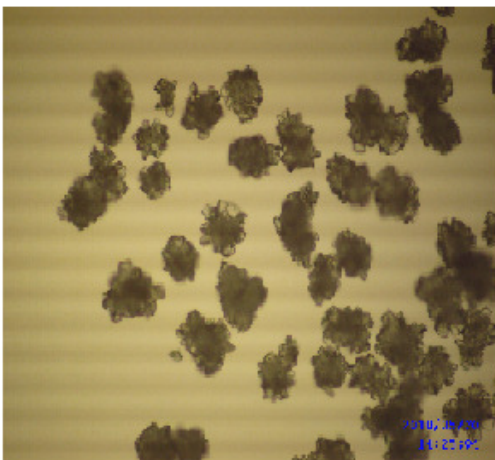


80-30 °C  
100 ppm  
Fe  
400rpm  
125ml/dk

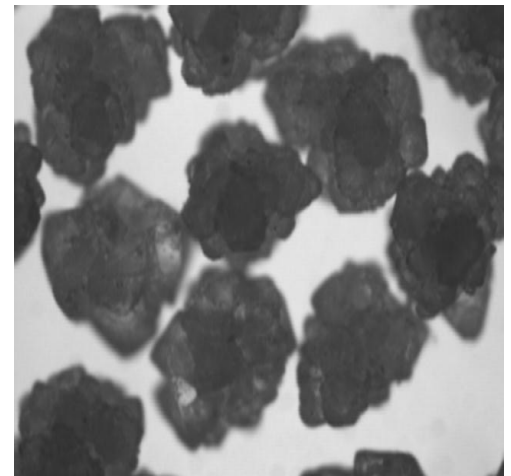


-650 +560 μm

-180 +45 μm



80-30 °C  
50 ppm  
Pb  
400rpm  
125ml/dk

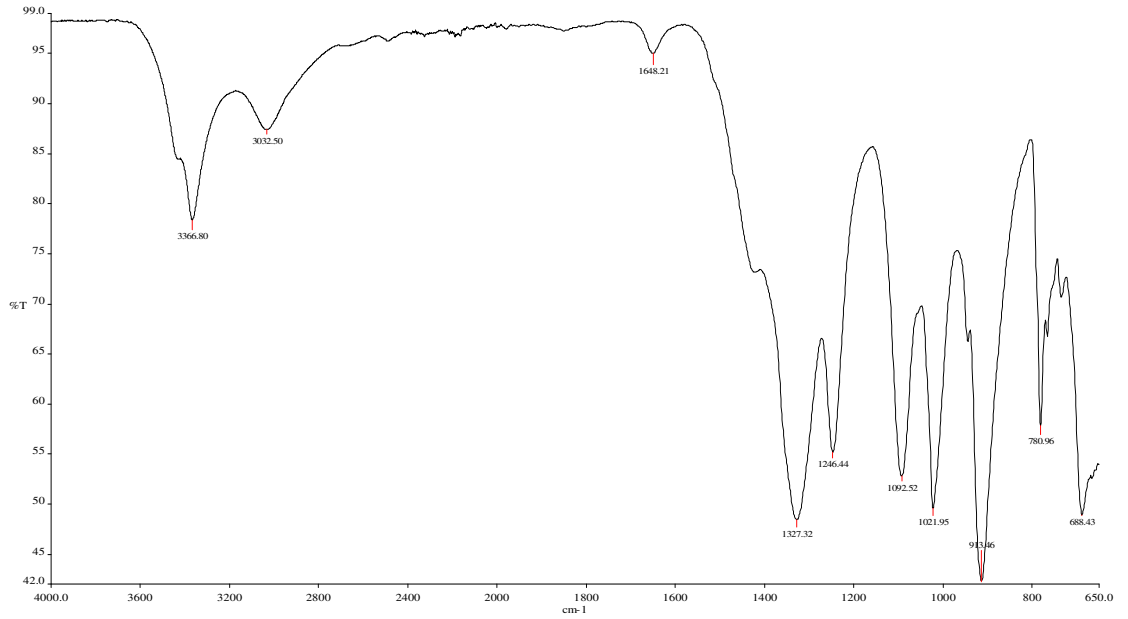


-650 +560 μm

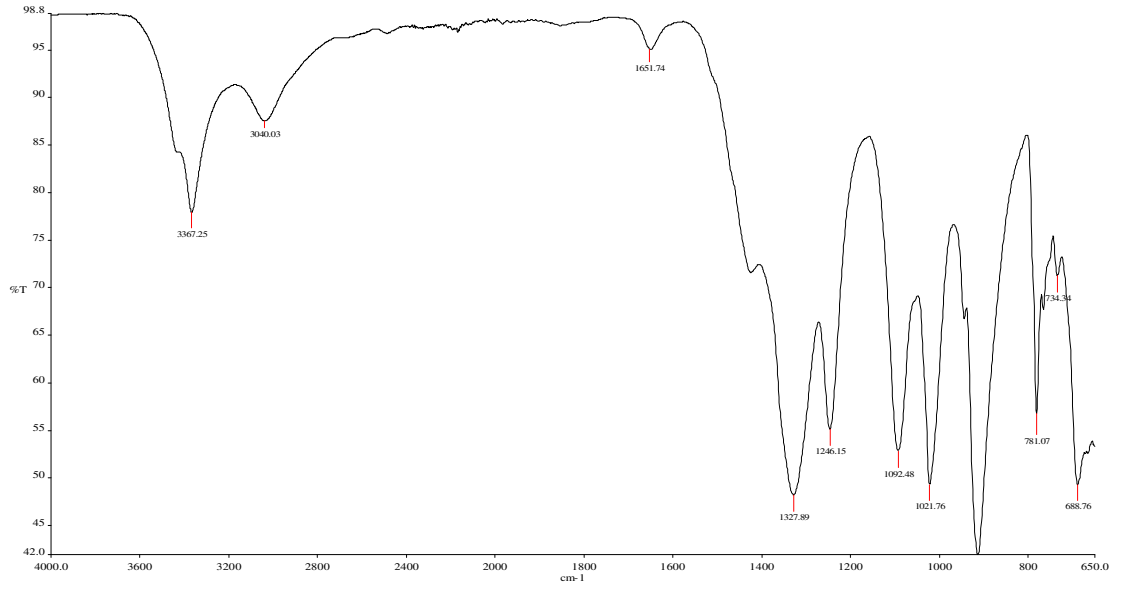
-180 +45 μm

**Şekil 4.70** MSMPR sisteminde saf ve farklı safsızlıkların varlığında üretilen potasyum pentaborat tetrahidratın -180+45 µm partikül boyutuna sahip kristallerinin mikroskopik fotoğrafları.

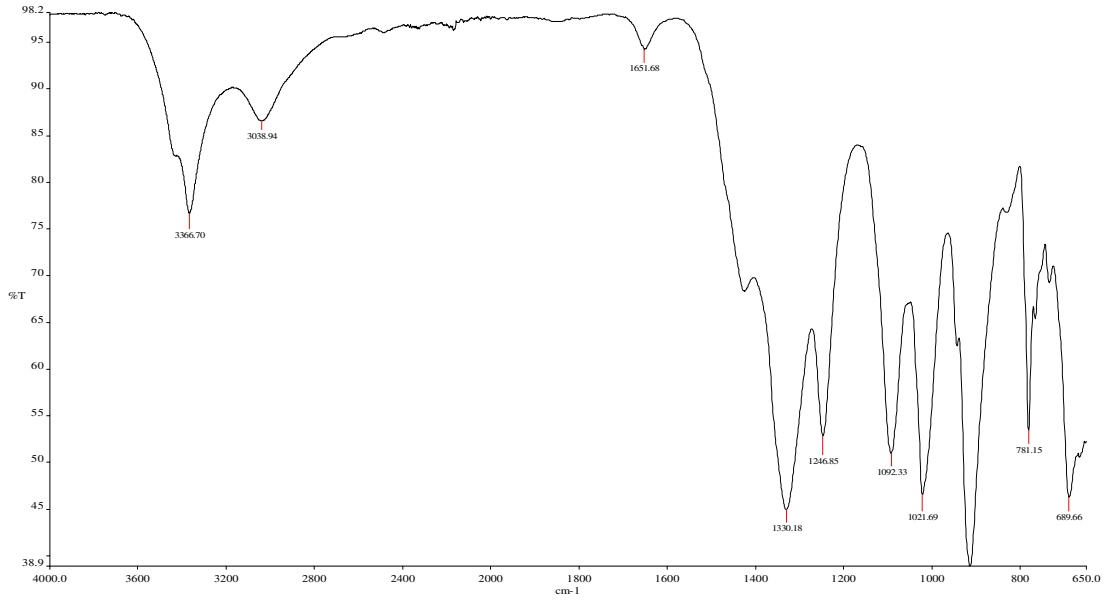
Çeşitli safsızlıklar varlığında elde edilen kristallerin şebekelerine safsızlıkların adsorbe olup olmadığını yani kristal yapıya girip girmediğini belirlemek üzere çeşitli safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde elde edilen kristallerin Infrared Spektrumları çekildi elde edilen sonuçlar Şekil 4.71’de verilmiştir. Şekil 4.71’de görüleceği gibi bütün safsızlıklar varlığında büyütülen kristallerin Infraredlerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu nedenle ilk başta safsızlıkların kristal yapıya girmeden kristal büyüme hızlarını etkilediği sonucuna varabiliriz.



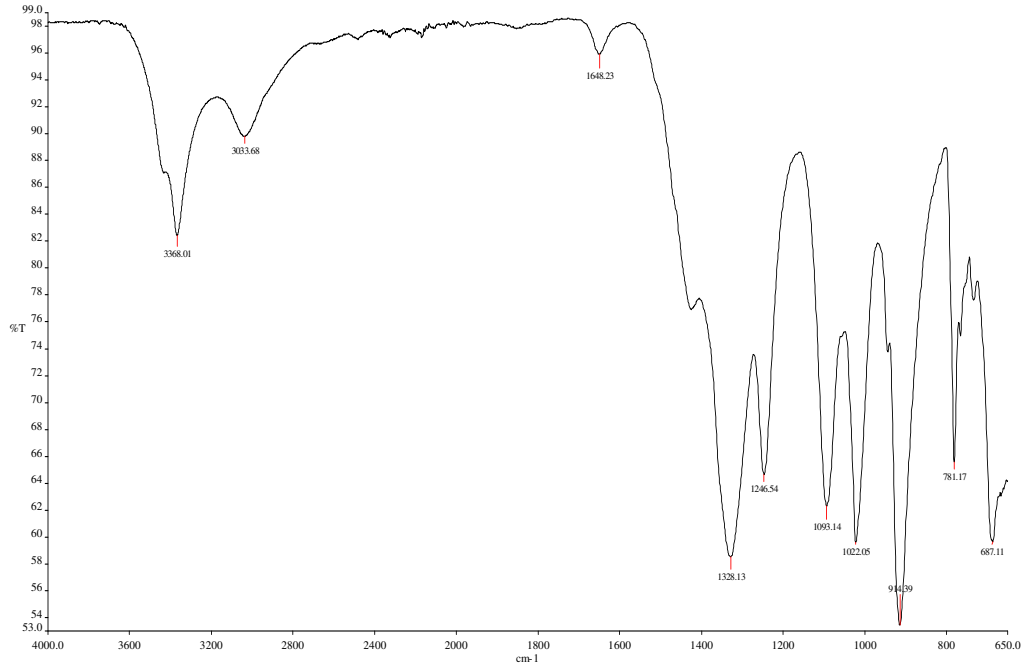
**Şekil 4.71.(a).** Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (SAF  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



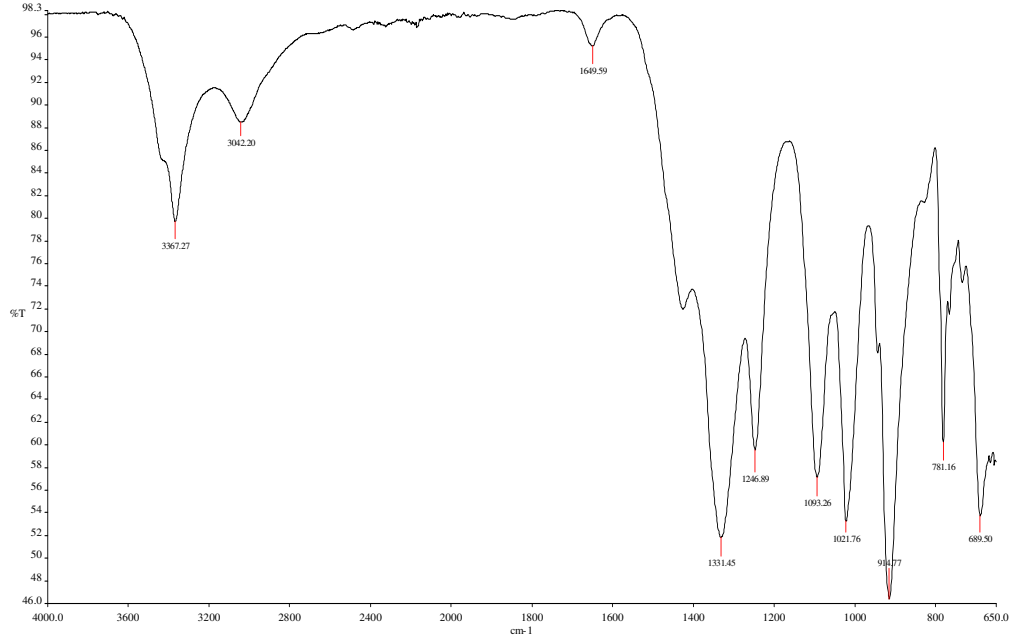
**Şekil 4.71 (b).** Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (500 ppm Mg,  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



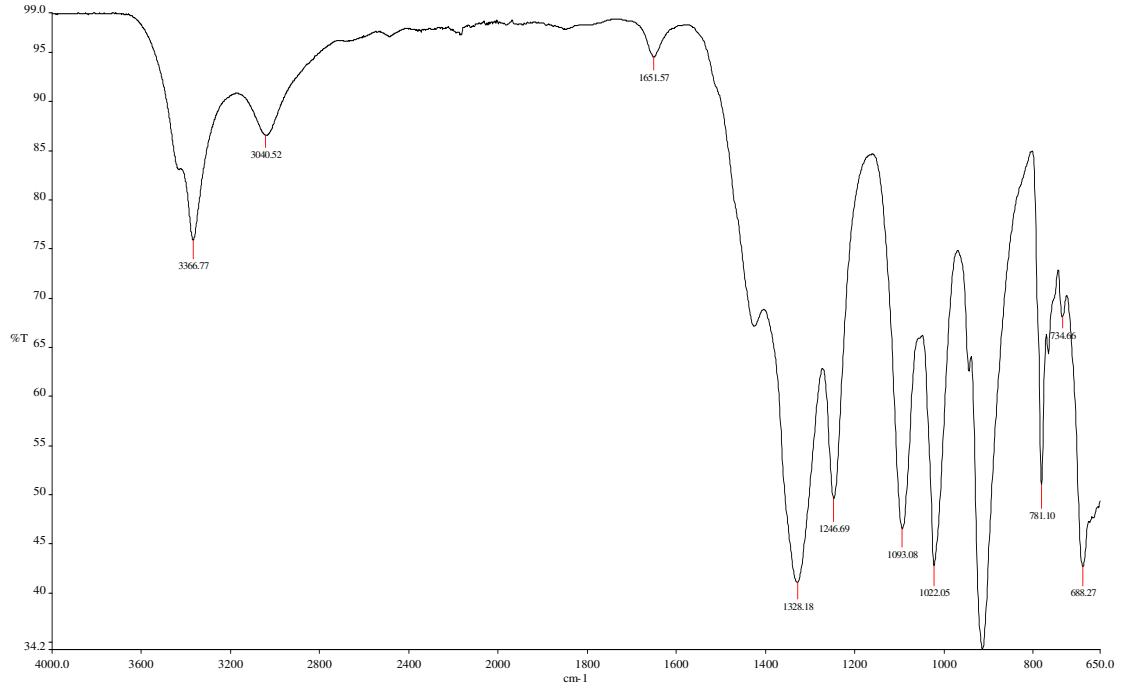
**Şekil 4.71 (c).** Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (100 ppm Ca,  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



**Şekil 4.71 (d).** Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (200 ppm Fe,  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



**Şekil 4.71 (e).** Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (50 ppm Pb,  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



**Şekil 4.71 (f).** Farklı safsızlıklar varlığında MSMPR sisteminde üretilen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Infrared Spektrumları (% 5 ALKOL,  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Fakat IR spektroskopisinin çok hassas olmadığını da düşünülerek aynı kristallerin belirli konsantrasyonlarında çözelti hazırlanarak atomik absorpsiyon cihazında sözü edilen safsızlıkların analizi yapıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda Tablo 4.3'te verilmiştir.

**Tablo 4.3** Potasyum Pentaborat Tetrahidrat Kristallerinin safsızlık ortamındaki konsantrasyonları.

Safsızlık cinsi ve konsantrasyonu	Atomik absorpsiyonda belirlenen konsantrasyon, (ppm)
Ca 100 ppm	8.15
Mg 500 ppm	15.22
Pb 50ppm	—

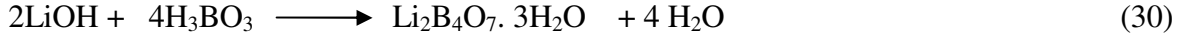
Tablo 4.3'te görüleceği gibi kurşun dışında potasyum pentaborat tetrahidatın kristal yapısına Ca ve Mg tuzları adsorbe olmaktadır. Bu nedenle kurşun varlığında potasyum pentaborat tetrahidratın kristal büyüme hızları kristal yüzeyindeki yük dengesine ve difüzyon tabakası kalınlığına etki ederek değiştirmektedir.

Diğer safsızlıklar ise kristal yapıya adsorbe olarak kristal yapının değişmesine dolayısıyla habit değişimine neden olmaktadır.



#### 4.5. LİTYUM TETRABORAT TRİHİDRAT ÜRETİMİ

Lityum Tetraborat trihidrat üretmek üzere LiOH ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> aşağıdaki reaksiyonun stokiyometrisi gereğince çözelti ortamında karıştırıldı.



Daha önceden de ifade edildiği gibi Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> çözeltileri kararlı çözeltiler olduğundan kristalizasyonla lityum tetraborat üretimi endüstriyel ekonomikliğini kaybetmektedir. Bu nedenle kristalizasyon yerine daha ekonomik olacağı düşüncesi ile püskürtmeli kurutucu sistemi kullanılarak üretimi gerçekleştirilmiştir. Püskürtmeli kurutucuda %7, %15, %20 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 3H<sub>2</sub>O içeren çözeltiler 230 °C giriş hava sıcaklığında 40, 50, 60, 80ml/dk çözelti debilerinde deneysel çalışmalar yapıldı. Yapılan çeşitli deneysel çalışmalar ve püskürtmeli kurutucuda uygulanan sistem parametreleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

**Tablo 4.4.** Püskürtmeli Kurutucu İle İlgili Deneysel Sonuçlar

<b>Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.3H<sub>2</sub>O</b>			
<b>%5 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>		<b>%10 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>	
1	Besleme debisi:40 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 115 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 11,99 gr Teorik % boroksit= 62.6 Deneysel % boroksit= 62.8	5	Besleme debisi:40 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 130 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 31,2 gr Teorik % boroksit= 62.6 Deneysel % boroksit= 62.8
2	Besleme debisi:50 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 115 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 11,99 gr	6	Besleme debisi:50 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 110 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 30,5 gr
3	Besleme debisi:60 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 115 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 11,99 gr	7	Besleme debisi:60 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 105 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 22,5 gr
4	Besleme debisi:80 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 115 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 11,99	8	Besleme debisi:80 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 105 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: 10 ml Alınan madde miktarı: 15,78 gr

Tablo 4.4'ün Devamı

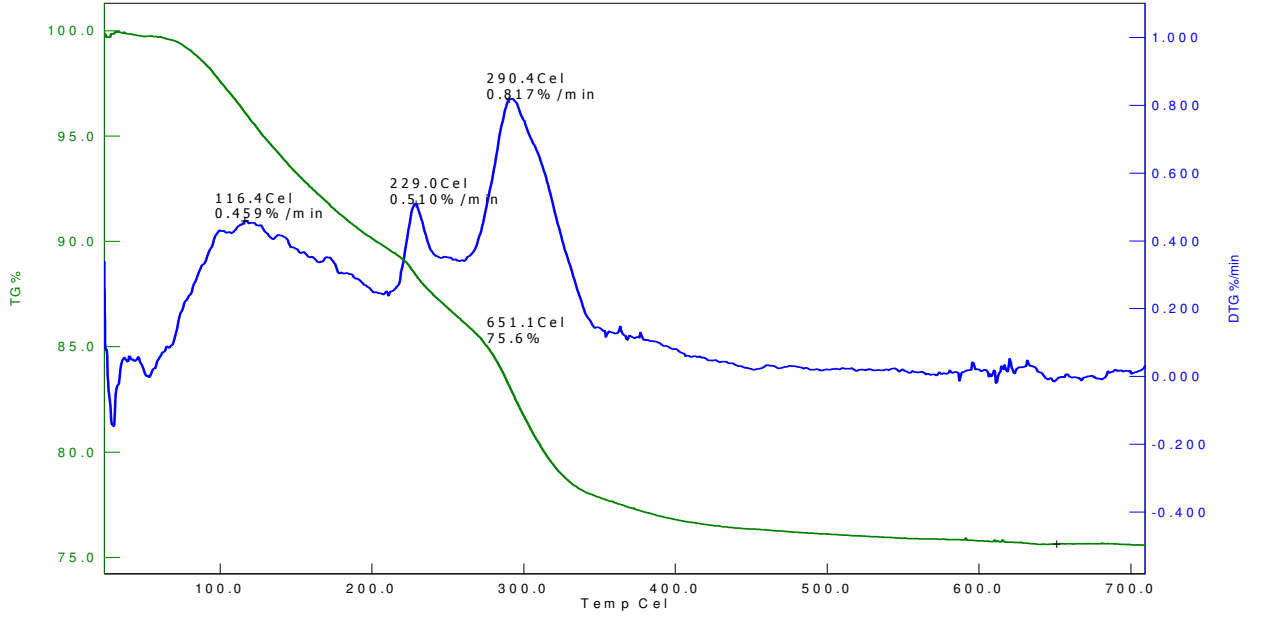
% 15 Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>			
9	Besleme debisi:40 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 115 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 43,4 gr	13	Besleme debisi:40 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 175 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 90 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 38,8 gr
10	Besleme debisi:50 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 110 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900,0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 32,3 gr	14	Besleme debisi:50 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 175°C Çıkış havasının sıcaklığı: 95 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900,0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 31,1 gr
11	Besleme debisi:60 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 120 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: Yok Alınan madde miktarı: 29,8 gr	15	Besleme debisi:60 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 175 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 80 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: 16 ml Alınan madde miktarı: 21,72 gr
12	Besleme debisi:80 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 230 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 105 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: 15 ml Alınan madde miktarı: 25,6 gr	16	Besleme debisi:80 ml/dk Giriş havasının sıcaklığı: 175 °C Çıkış havasının sıcaklığı: 80 °C Air-blower: 80.00 De-block piston: 900.0 Dipte kalan sıvının miktarı: 106 ml Alınan madde miktarı: 7,2 gr

Tablo 4.4'te görüleceği gibi farklı konsantrasyonlarda lityum tetraborat içeren çözeltilerin farklı besleme debileri durumunda başlangıç konsantrasyonları %5-10 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> içeren çözeltilerde püskürtmeli kurutucuda 40-60 ml/dak besleme debilerinde sistemde alta çözelti birikmeden kurutma sağlanırken %15 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> içeren çözeltilerde ise 60-80 ml/dak besleme debilerinde püskürtmeli kurutucunun kurutma gücü çözeltideki suyu buharlaştırmaya

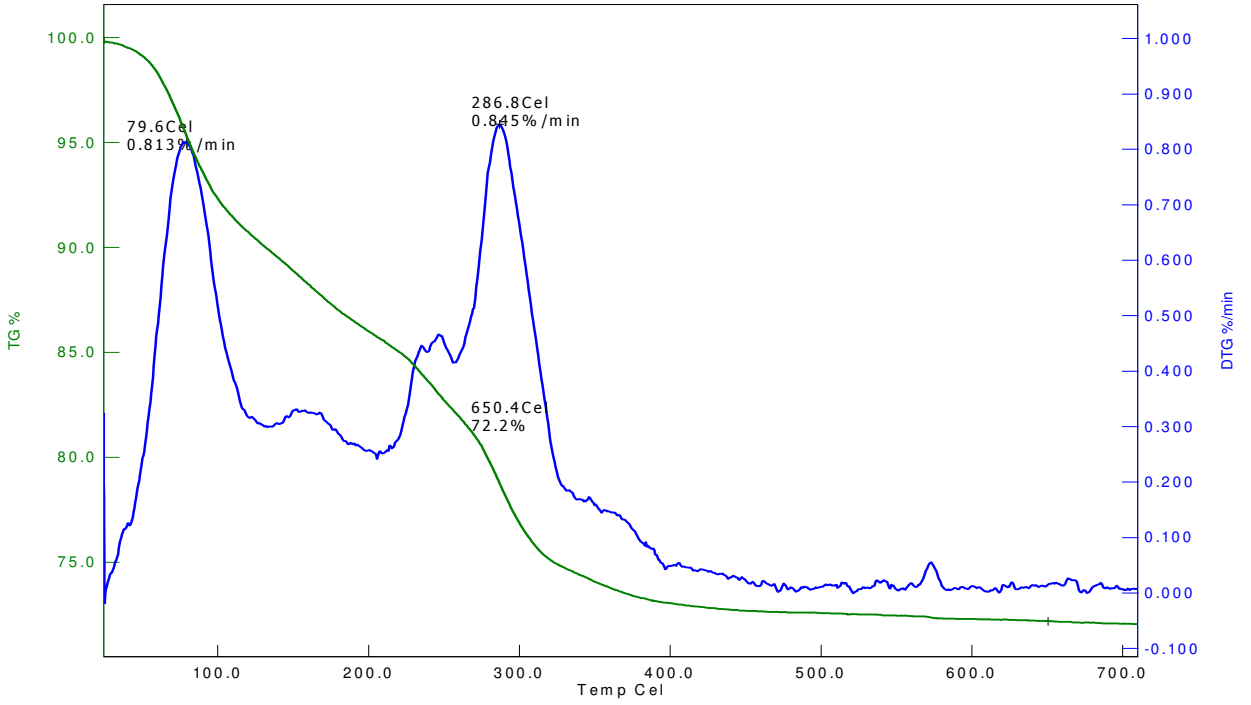
yetmediğinden sistemin alt kısmında bir miktar çözelti birikmektedir. Bunun muhtemel iki nedeni olabilir; çözeltide lityum tetraborat konsantrasyonu artıkça çözeltinin yoğunluğunun artması sonucu kurutma ortamında havada daha az bir sürede kalması, diğer bir neden ise çözeltideki lityum tetraborat konsantrasyonunun artmasıyla iki ayrı bileşik arasında çekim kuvvetlerin artması ve bunun sonucu suyun uzaklaştırmanın gittikçe zorlaşması olabilir. Çalışmanın diğer bir kısmında ise giriş havasının sıcaklığı 175 °C olarak alınmış ve elde edilen ürünün besleme debisi 40-50 ml/dak. olduğunda sistemde bütün su buharlaştırılabilmekte fakat daha yüksek besleme debilerinde ise sistemde bir kısım çözelti dipten birikmektedir.

Elde edilen ürünün  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  olup olmadığını belirlemek için 2 farklı yöntem denendi. Bunlardan birincisi giriş havasının sıcaklığı 230°C’de diğeri ise 175 °C’de elde edilen ürünlerin içerdikleri su mol miktarını belirlemek 700 °Cye kadar 5°C/dk ısıtma hızıyla termal bozunması TG-DTG cihazında incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.72 ve 4.73’te verilmiştir.

Şekil 4.72’te yaptığımız hesaplamalara göre 230 °C’de elde edilen ürünün  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  yapısında olduğu fakat 175 °C giriş hava sıcaklığında elde edilen ürünün Şekil 4.73’te görüldüğü gibi,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  yapısında olduğu belirlendi. Ayrıca elde edilen ürünlerin bor oksit analizi titrimetrik yöntemle yapılarak teyit edildi.



**Sekil 4.72.** 230 °C giriş hava sıcaklığındaki Lityum Tetraboratın TG-DTG grafiği.



**Sekil 4.73.** 175 °C giriş hava sıcaklığındaki Lityum Tetraboratın TG-DTG grafiği

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada borik asit ve potasyum hidroksitin belirli oranlardaki reaksiyonu sonucu elde edilen Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın kristalizasyonla üretimi hem saf ortamda hem de çeşitli safsızlıklar varlığında incelendi. Sözü edilen bor bileşiği ile ilgili ürün kalitesini ve partikül boyut dağılımını etkileyen metastabil bölge genişliği, hidrodinamik şartlar ve safsızlık konsantrasyonu gibi parametrelerin etkinliği ayrıca incelendi. Elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

1. Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın üretiminde etkin olan en temel faktörlerden bir tanesi kristalizasyonun gerçekleştirileceği çözeltinin metastabil bölge genişliğidir. Bir çözeltinin metastabil bölge genişliği fazla olduğunda çözeltinin stabilitesi artacağından kristalizasyonu zorlaştıracak, fakat metastabil bölge çok dar olduğunda ise ani nükleasyonlar kaçınılmaz olduğundan üretim sırasında besleme ve boşaltma sistemlerinde tıkanmalara ve çok küçük partiküllerin üretimine sebep olacaktır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın metastabil bölge genişliği sıcaklık ve soğutma hızına bağlı olarak değişmekle ortalama olarak  $6^{\circ}\text{C}$ - $11^{\circ}\text{C}$  arasında değişmektedir. Metastabil bölgenin bu kadar geniş olması Potasyum Pentaborat Tetrahidrat çözeltisinin oldukça stabil olduğunu göstermektedir.

2. Politermal yöntem kullanılarak  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ , ve  $50^{\circ}\text{C}$ 'de doymuş çözeltilere  $2^{\circ}\text{C}$ ,  $4^{\circ}\text{C}$ ,  $6^{\circ}\text{C}$ ,  $8^{\circ}\text{C}$ /saat soğutma hızı verildiğinde Potasyum Pentaborat Tetrahidrat çözeltilerinin metastabil bölge genişliği bulunmuş ve bu metastabil bölge genişliğinden yararlanılarak nükleasyon hız mertebesi nükleasyon hız derecesi farklı sıcaklıklar için bulunmuştur. Bulunan bu nükleasyon hız sabitleri Arrhenius eşitliğine göre değerlendirildiğinde nükleasyon için gerekli olan aktivasyon için  $77,94$  kJ/mol olduğu belirlendi.

3. Nükleasyonla ilgili çalışmanın bir sonraki aşamasında ise aşırı doymuş çözelti ortamında oluşan nükleiler ile çözelti arasındaki yüzey geriliminin değerini belirlemek üzere indüksiyon periyodu yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kullanılarak nükleasyon'un homojen mi veya homojen + Heterojen şeklinde geliştiği belirlendi. Buna göre indüksiyon

periyodu metoduyla Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın nükleasyonu'nun hem homojen hem de heterojen nükleasyon tarafından kontrol edildiği belirlendi. Homojen nükleasyon için yüzey gerilim değerinin  $2,573\text{mj/m}^2$ , heterojen nükleasyon için yüzey gerilim değerinin  $1,567\text{mj/m}^2$  olarak bulundu. Elde edilen bu yüzey gerilim değeri kullanılarak kritik nükle çapı,  $r$ , kritik nükleilerin oluşması için gerekli serbest enerji  $\Delta G^*$ , kritik nükleilerin molekül sayısı  $i^*$  ve oluşum serbest enerjisi,  $\Delta G$ , farklı aşırı doymunluk oranları için bulundu.

**4.** Metastabil bölgeyle ilgili yapılan çalışmanın devamında ise farklı pH değerlerine ve farklı konsantrasyonlarda Ca(II), Mg(II), ve Alkol gibi safsızlıkların metastabil bölge genişliği ve çözeltinin doymunluk sıcaklıkları üzerinde etkinlikleri ayrı ayrı incelendi. Farklı pH değerlerine sahip pH çözeltileri durumunda hem asidik hem de bazik bölgede çözeltinin doymunluk sıcaklığı  $8^{\circ}\text{C} - 15^{\circ}\text{C}$  arasında düşmektedir. Aynı şekilde çözeltinin pH değeri artıkça (pH = 8,5'te),  $\Delta T_{\text{max}} = 16^{\circ}\text{C}$  metastabil bölge genişliği artarken düşük pH değerlerinde (pH = 5,2'de),  $3^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar düşmektedir. Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın doymun çözeltisinde farklı konsantrasyonlar varlığında Mg(II) olması durumunda doymunluk sıcaklığı  $0,7^{\circ}\text{C}$  civarında değişirken aşırı doymunluk miktarı ise  $2,5^{\circ}\text{C}$  civarına düşmektedir. Nükleasyon ortamında ise Alkol safsızlığı durumundaki davranış Ca(II) safsızlığına benzemektedir. Bütün bu sonuçlara göre Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın çözeltisinin nükleasyonuna etki eden doymunluk sıcaklığı ve metastabil bölge genişliğine çok düşük miktarlarda (ppm) seviyesinde bulunabilecek Ca(II), Mg(II), ve Alkol gibi safsızlıkların oldukça etkin olduğu belirlendi.

**5.** Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın habit değişiminin hem saf ortamında ve hem de farklı safsızlıklar varlığında incelemek üzere durgun ortam tek kristal sistemi kullanıldı. Bu sistem kullanılırken öncelikle partikül boyutuna bağlı büyümenin olup olmadığını belirlemek amacıyla çeşitli kristallerin eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi farklı aşırı ve doymamışlık miktarları için incelendi ve Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın büyüme ve çözünme hızlarının partikül boyutuna bağlı olmadığı belirlendi. Durgun ortam tek kristal sisteminde yapılan çalışmanın ikinci kısmında ise çeşitli kristaller alınarak hem saf ortamda hem de safsızlıklar varlığında lineer büyüme hızlarının farklı aşırı doymunluklara bağlı değişimi incelendiğinde bütün durumlar için aynı partikül boyutuna

sahip aynı madde kristallerinin aynı aşırı doygunluklarda büyüme hızlarında saçılım gösterdiği belirlendi. Bu nedenle gerek saf ortam ve gerekse safsızlıkların kristal dış yüzeyine etkilerini net olarak koymak saçılımdan dolayı mümkün olamamaktadır.

**6.** Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın üretiminde kullanılan diğer ve en önemli sistem olan MSMPR sisteminde çözelti besleme hızının, aşırı doygunluğunun, karıştırma hızının, elde edilecek olan endüstriyel ürünün partikül boyut dağılımına ve üretim sırasındaki üründen kaynaklanılabilecek kırılma, aglomerasyon, ikincil nükleasyon, ve boyuta bağlı büyüme gibi olaylara etkileri ayrı ayrı incelendi. 60<sup>0</sup>C -30<sup>0</sup>C, 70<sup>0</sup>C - 30<sup>0</sup>C, 80<sup>0</sup>C – 30<sup>0</sup>C farklı aşırı doygunluklar varlığında ve çözelti besleme hızının 98ml/dk, karıştırma hızının da 400 rpm olduğu durumda Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın stabil şartlara geldiği ve bekleme süresinin 6τ - 8τ civarında olduğu belirlendi.

Bu bekleme süresinden sonra partikül boyut dağılımında fazla bir değişiminin olmadığı belirlendi. Diğer tarafta bu farklı aşırı doygunluklar varlığında elde edilen ürünlerin elek fraksiyonları kullanılarak sayı yoğunluğu teorisi uygulandığında, düşük bekleme sürelerinde (2τ - 4τ), sayı yoğunluğu teorisinde sapmaların olduğu fakat yüksek değere sahip bekleme sürelerinde bu sapmaların olmadığı gözlenir. Farklı aşırı doygunluklarda MSMPR sisteminde aynı şartlarda elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımının hemen hemen aynı olduğu ve etkin partikül boyutunun 300μm civarında olduğu belirlendi. Farklı karıştırma hızları durumunda ise karıştırma hızı 500 rpm olduğu durumlarda elde edilen partikül boyut fraksiyonlarının 300 rpm ve 400 rpm'de elde edilenden daha düşük olduğu belirlendi. Bunun nedeni ise 500 rpm'de elde edilen partiküllerin kırılmalardan dolayı partikül boyutlarının daha küçük olduğu kararına varıldı. Diğer taraftan farklı karıştırma hızlarında elde edilen ürünlere sayı yoğunluğu teorisi uygulandığında hepsinin de sayı yoğunluğu teorisine uyduğu belirlendi. Bu nedenle endüstriyel üretimlerde belirli bir karıştırma hızının üstüne çıkılmaması gerektiği sonucuna varıldı. Bizim çalışma yaptığımız şartlarda 300 rpm daha ekonomik olduğu kararına varıldı.

MSMPR sisteminde farklı besleme debileri durumunda kristalizörde bekleme süresi değişecektir. 75ml/dk, 98ml/dk, 125ml/dk, farklı besleme hızlarının aynı bekleme süreleri



için Potasyum Pentaborat Tetrahidrat partiküllerinin boyut dağılımına etkileri incelendiğinde yüksek besleme hızlarında partikül boyutları her ne kadar büyük görünse de sayı yoğunluğu teorisi uygulanıldığında yüksek besleme debilerinde aglomerasyon davranışının etkin olduğu belirlendi. Bu nedenle yüksek besleme hızlarındaki partikül büyüklüğü gerçek olmayıp farklı boyuttaki partiküllerin birbirine yapışmasından kaynaklandığı belirlendi.

7. Endüstriyel üretimlerde partikül boyut dağılımını ve kristal habit değişimini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de kristalizasyonun gerçekleştiği ortamdaki safsızlık konsantrasyonudur. Çözeltide kurşun safsızlığı olması durumunda partikül boyutu hızlı bir şekilde düşmekte ve ayrıca sayı yoğunluğu teorisinde sapmalar başlamaktadır. Çözelti ortamında Mg(II) olması durumunda Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın partikül boyut dağılımında fazla bir değişime sebep olmamaktadır. Aynı şekilde çözelti ortamında Ca(II) bulunması durumunda Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın partikül boyutunu tıpkı Pb(II) ve Ca(II) safsızlığı partikül boyut dağılımını oldukça etkilediği için ortamda bulunması konusunda dikkatli olunması gerekiyor. Kristal habit değişimini etkileyen diğer bir safsızlık ve su ile birlikte ikinci çözücü olarak Etil alkol kullanıldı. Çözelti ortamında hem ppm seviyesinde ve hem de % 1-5 alkol konsantrasyonlarında Potasyum Pentaborat Tetrahidrat kristallerinin partikül boyutu saf ortama göre düşmekte, ve ayrıca partiküllere sayı yoğunluğu teorisi uygulanıldığında %5 etil alkol varlığında aglomerasyon davranışının olduğunu görmekteyiz.

8. Kristalizasyonun, endüstriyel üretiminde çözelti ortamında sadece bir safsızlık bulunmayıp birden fazla safsızlık bulunmaktadır ve özellikle Ca(II), Mg(II), gibi kationlar sularda bol miktarlarda bulunurlar. Bunların ortak etkisinin üretilen Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın partikül boyut dağılımına etkileri incelendiğinde elde edilen sonuç iki ayrı etkinin toplamı şeklindedir.

9. Üretimini düşündüğümüz diğer bir çalışma olan Lityum Tetraborat Trihidrat çok kararlı olduğundan kristalizasyonla üretmek yerine stokiyometrik oranlarda borik asit ve lityum hidroksit'in çözelti ortamında reaksiyona sokulmasıyla elde edilen Lityum

Tetraborat Trihidrat'ın üretimi püskürtmeli kurutucu sisteminde üretimi gerçekleştirilmiştir. 230<sup>0</sup>C giriş hava sıcaklığı kullanıldığında elde edilen ürünün TG-DTA ve boroksit analizlerinde elde edilen sonuçlarda ürünün trihidrat yapısında olduğu belirlendi. 170<sup>0</sup>C kurutma havası kullanıldığında ise elde edilen yapı tetra ile tri hidrat arasında olduğu yapılan analizlerde belirlendi. Diğer taraftan Püskürtmeli kurutucu kullanılarak %5-%20 arasında Lityum Tetraborat Trihidrat üretmek mümkün olmaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] U.S. pat. 2, 776,186 F.H. May (to American potash and chemical Corp.) (1957).
- [2] Gale William A, "Method of preparing potassium pentaborate, US. Patent 2094881,Oct (1937).
- [3] Alfred Newman, " Manufacture of potassium borate, U.S. pat.1961073, May, (1934).
- [4] S.A. Rajasekar, K. Thamizhorason, A.J.A. Pragasam, J.P. Julius and P Sagayaraj, Journal of Crystal growth 247 199-206, (2003).
- [5] Gang yong, z.li, V. Zhong "Dehydration of tetrahydrate potassium tetraboratın fluidized bed", Chemical Engineering and processing 44 1216-1220, (2005).
- [6] Mullin, J. W.: Crystallization. 3rd edition. Butterworth Heinemann, London. (1993).
- [7] Nyvlt, J., Sohnel, O., Matuchova, M., and Broul, M., The Kinetics of Industrial Crystallization, Elsevier Science Publishing Company, Inc., New York, Pp: 47. (1985).
- [8] Mullin, J.W., Crystallization, Third ed. Butterworth-Heinemann, London, p.81-124 (1993).
- [9] Volmer, M. Kinetic der Phasenbildung, Steinkopff, Leipzig. (1939).
- [10] Nielsen, A.E. Kinetics Of Precipitation, Pergamon, Oxford. (1964).
- [11] Ting, H.H. and McCabe, W.L. Supersaturation and crystal formation in seeded solutions of MgSO<sub>4</sub>. Industrial Engineering Chemistry, 26, 1201-1207. (1934).
- [12] Stricland-Constable, R.F. Kinetics and Mechanism of Crystallization, Academic Pres, London. (1968).
- [13] Powers, H.E.C. "Nucleation and early crystal growth" The Industrial Chemist,39, 351-353 (1963).
- [14] Cooke, E.G. Influence of impurities on the growth and nucleation of NaCl, Kristal und technik, 1, 119-126 (1966).
- [15] Denk, E.G. and Botsaris, G.D., Fundamental studies in secondary nucleation from solution, *J. Crystal Growth*, 13/14, 493-499. (1972).
- [16] Botsaris, G. D., Denk, E. G. and Chua, J. O., Nucleation in an impurity

- concentration gradient – a new mechanism of secondary nucleation, *A.I.Ch.E Symposium Series*, 68, 121, 21. (1972).
- [17] Wilcox, W.R., Preparation and properties of solid state materials. Lefever, 60:12-23, NewYork, (1971).
- [18] Mohameed, H. A. Wachstumskinetik in der Lösungskristallisation mit Fremdstoffen, Ph.D. thesis, University of Bremen, Bremen (1996).
- [19] Mohameed, H. A. and Ulrich, J.: Influence of the pH-Value on the Growth and Dissolution Rate of Potassium Chloride, *Crystal Research and Technology* 31 27-31, (1996).
- [20] Nalbandyan, A. G. and Nalbandyan, H. G.: The Effect of Additives on Nucleation in Aqueous Solution, in: *Industrial Crystallization 87*, Eds. Nyvlt J. and S. Zacek, Elsevier, New York, (245-248).
- [21] Mullin J. W. and Amatavivadhana, A.: Growth Kinetics of Ammonium- and Potassium-Dihydrogen Phosphate Crystals, *J. Appl. Chem.* 17 151-156. 95 References (1967).
- [22] Mullin J. W., Amatavivadhana, A. and Chakkraborty, M.: Crystal Habit Modification Studies with Ammonium and Potassium Dihydrogen Phosphate, *J. Appl. Chem.* 20 153-158, (1970).
- [23] Alexandru, H. V.: The Kinetics of Growth and Dissolution of Ammonium Dihydrogen Phosphate Crystals in Solution. *J. Crystal Growth* 10 151-157, (1971).
- [24] Tai, C. Y. and Chen, P. C.: Nucleation, Agglomeration and Crystal Morphology of Calcium Carbonate, *AIChE J.* 41 (1), 68-77, (1995).
- [25] Takasaki, S., Parsiegla, K. and Katz, J.: Calcite Growth and the Inhibiting Effect of Iron (III), *J. Crystal Growth* 143 261-268, (1994).
- [26] Seifert, D.: Untersuchung der Kristallisation von Kaliumchlorid aus wäßriger Lösung. *VDIForschungsheft* 591, VDI-Verlag, Duesseldorf, (1979).
- [27] Langer, H.: Zum Stofftransport beim Kristallwachstum aus Lösungen, Ph.D. Thesis, Rwth Aachen, Aachen (1985).
- [28] Nyvlt, J. and Ulrich, J., *Admixtures in Crystallization*, 1st ed., VCH Publisher, New York. (1995).

- [29] Kubota, N., Fukazawa, J., Yashiro, H. and Mullin, J.W.: Pseudo-Solubilities of Potassium Sulphate Caused by Races of Chromium (III) Salts under Controlled pHs, *J. Crystal Growth* 143 287-293, (1994).
- [30] Sangwal, K., Effect of impurities on crystal growth processes, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 32, 3-43, (1996)
- [31] Nývlt, J. and Ulrich, J., *Admixtures in Crystallization*, 1st ed., VCH Publisher, New York, (1995).
- [32] Konarı, T., Borik asit büyüme kinetiğine elektriksel alan ve safsızlıkların etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1991).
- [33] Veintemillas-Verdaguer, S., Chemical aspects of the effect of impurities in crystal growth, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 32, 75-109, (1996).
- [34] Davey, R. J., The role of additives in precipitation processes, *8th Symposium on Industrial Crystallization*, Budapest, Hungary, September 28-30. 110, (1981).
- [35] Buckley, H.E., *Crystal Growth*, Wiley, New York, (1951).
- [36] Botsaris, G.D., Secondary Nucleation-A Review, in, *Industrial Crystallization*, pp.3-23, Eds. Mullin, J.W., Plenum Press, New York, (1976).
- [37] Denk, E.G. and Botsaris, G.D., Fundamental studies in secondary nucleation from solution, *J. Crystal Growth*, 13/14, 493-499, (1972).
- [38] Potapenko, S.Yu., Moving step through impurity fence, *J. Crystal Growth*, 133, 1-2, 147-154, (1993).
- [39] Davey, R. J., The effect of impurity adsorption on the kinetics of crystal growth from solution, *J. Crystal Growth*, 34, 109-119, (1976).
- [40] Myerson, A. S., *Handbook of Industrial Crystallization*, 2th ed., Butterworth – Heinemann, London, (2002).
- [41] Cabrera, N. and Vermilyea, D. A.: The Growth of Crystals from Solution, in: *Growth and Perfection of Crystals*, Eds. Doremus R. H., Roberts B. W. and Turnbull, Wiley, New York, 393-410, (1958) .
- [42] Kubota, N. and Mullin, J. W., A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity, *J. Crystal Growth*, 152, 203-208, (1995)
- [43] Kubota, N., Yokota, M. and Mullin, J. W., Supersaturation dependence of crystal

- growth in solutions in the presence of impurity, *J. Crystal Growth*, 182, 86-94, (1997).
- [44] Kubota, N., Effect of impurities on the growth kinetics of crystals, *Cryst. Res. Technol.*, 36, no:8-10, 749-769, (2001).
- [45] Rousseau, R.W., Woo, R., Effects of Operating variables on potassium alum crystal size distribution, *AIChE Symposium Series*, 76, 193, pp.29, (1980).
- [46] Bunn, C.W., Concentration gradients and the rate growth of crystals, *Discussions Faraday Society*, 5, pp.132-144, (1949).
- [47] Wright, P.G., White, E.T., Size-distribution studies in sugar crystallization, *Proc. Queensland soc. sugar cane Technology*, 36 th conf., pp:299-309, (1969).
- [48] Natalina, L.N., Trevius, E.B., Variations in the growth rates of potassium dihydrogen phosphate crystals, *Sov. Phys.cryst.(Engl. Transl.)*, 19 (3) 389, (1974).
- [49] Ulrich, J., Growth rate dispersion- a review, *Cryst. Res. Technology*, 24(3), pp. 249-257, (1989).
- [50] Berglund, K.A., Kaufman, E.L., Larson, M.A., Growth of contact nuclei of potassium nitrate, *AIChE J.* 29(5) 867, (1983).
- [51] Berglund, K.A., Larson, M.A., Growth of contact nuclei of citric acid monohydrate, *AIChE sym. ser.*, 78, 215, pp: 9-13, (1982).
- [52] Berglund, K.A., Larson, M.A., modelling of growth rate dispersion of citric acid monohydrate in continuous crystallizers, *AIChE J.* 30,2, 280, (1984).
- [53] Elankovan, P., Berglund, K.A., 1987, Contact nucleation from aqueous dextrose solution, *AIChE J.* 33(11) 1844, (1987).
- [54] Garside J. Gaska C. Mullin J.W. Potassium Alum Crystal Growth 13/14, 510 (1979).
- [55] Garside, J., Ristic, R.I., Growth rate dispersion among ADP crystals formed by primary nucleation, *J. Cryst. Growth*, 61, 215, (1983).
- [56] Girolami, M.W., Rousseau, R.W., Size- dependent crystal growth- a manifestation of growth rate dispersion in the potassium alum-water system, *AIChE J.* 31 (11) 1821, (1985).
- [57] Heffels, ST.-K., *Dissertation*, Technische Universiteit (Ph-D) Delft, Delft, NL, (1986).

- [58] Jancic, S.J., Van Rosmalen, G.M., Peeters, J.P., *Growth dispersion in nearly monosize crystal populations*, Industrial crystallization 84, edited by J. Jancic, and E.D. de Jong, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1984).
- [59] Janse, A.H., De Jong, E.H., *Growth and growth dispersion*, Industrial crystallization 78, E.J. de Jong, S.J. Jancic(ed.), North-Holland Publishing Company, pp.135-140. (1979).
- [60] Jones, C.M., Larson, M.A., "Using dislocation and integral strain to model the growth rates of secondary nuclei", *Chemical Engineering Science* 55, 2563-2570, (2000).
- [61] Keleş, T., Sayan, P., Bulutcu, N., Effect of surface quality in the dendritic growth of boric acid, 13'th Symposium on Industrial Crystallization, Toulouse, France, p: 16-19. (1996).
- [62] Klug, D.L., Pigford, L.R., The probability distribution of growth rates of anhydrous sodium sulfate crystals, *Ind. Eng. Chem. Res.*,28, pp.1718-1725, (1989).
- [63] Liang, B.M., Hartel, R.W., Berglund, K.A., Growth rate dispersion in seeded batch sucrose crystallization, *AIChE J.* 33(12) 2077, (1987).
- [64] Mathis-Lilley, J.J., Berglund, K.A., Contact nucleation from aqueous potassium alum solutions, *AIChE J.* 31(3) 865, (1985).
- [65] Mitrovic, M.M., Zekic, A.A., Petrusevski, Lj.S., "Growth rate dispersion of small KDP crystals", *J. Crystal Growth*, 198/199, 687-691, (1999).
- [66] Ramanarayanan, K.A., Dissertation, (Ph-D) Iowa State University, Ames. Iowa, (1982).
- [67] Ramanarayanan, K.A., Berglund, K.A., Larson, M.A., Growth kinetics in the presence of growth rate dispersion from batch crystallizers, *Chem. Eng. Sci.* 40(8) 1604, (1985).
- [68] Sahin, O., Bulutcu, A.N., Surface potential dominating crystal growth rates of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Journal of Crystal Growth*, 231, 525-533, (2001).
- [69] Sahin, Ö., Bulutcu, A.N., "Effect of surface charge distribution on the crystal growth of sodium perborate tetrahydrate" *Journal of Crystal Growth* 24, 471-480, (2002).
- [70] Sahin, Ö., Bulutcu, A.N., The effect of surface potential on the growth and

- dissolution rate dispersion of boric acid, *Cryst. Res. Technol.* 38, No.1, 56-62, (2003).
- [71] Shanks, B.H., Berglund, K.A., Contact nucleation from aqueous sucrose solutions, *AIChE J.* 31(1) 152, (1985).
- [72] Távára, N.S., Garside, J., *The characterization of growth dispersion, Industrial Crystallization* 81, ed. by Jancic, S.J., De Jong, E.J., Amsterdam, Pp:21-27, (1982).
- [73] Teodossiev, N., Growth rate dispersion of small ammonium alum crystals, *J.Cryst. Growth* 80, pp.198, (1987).
- [74] Bennema, P., *Industrial crystallization*, ed. by J.W. Mullin, New York, Pp: 91-112, (1986).
- [75] Burton, W.K., Cabber, N., Frank, F.C., The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Philosophical Transactions*, A243, 299-358, (1951).
- [76] Budz, J., Jones, A.G., Mullin, J.W., *Ind.Eng.Chem. Res.* 26, 820, (1987).
- [77] Ulrich, J., Kruse, M.; *Cryst. Res. Technol.* 24, 181, (1989).
- [78] Botsaris, G.B.; *Effect of Impurities in Crystallization Processes*, In *Industrial Crystallization'81*, ed. By Jancic, S.J.; De Jontg, E.J., North-Holland Amsterdam, Pp:123-135. (1982).
- [79] Fabian, J., Ulrich, J., Dissolution a two step process- presentation of experimental evidence, 12 th symposium on Industrial crystallization, ed. by Z.H. Rojkowski, Warsaw, Poland, (1993).
- [80] Randolph, A.D., White, E.T., *Chem. Eng.Sci.* 32, 1067, (1977).
- [81] Larson, M.A., White, E.T., Ramanarayanan, K.A., Berglund, K.A., Growth rate dispersion in MSMPR crystallizers, *AIChE J.* 31 (1), 90, (1985).
- [82] Berglund, K.A., Summary of recent research on growth rate dispersion on contact nuclei, *Chem.Eng. Commun.* 41, 357, (1986).
- [83] Wels, A.F. Crystal Growth. Annual Reports on the progress of chemistry. The chemical Society, London, 43, 62-87 (1946)
- [84] Buckley, H.E. Crystal Growth, Chapman and Hall, London. (1952)
- [85] Lewis B. Nucleation and growth theory. In *Crystal Growth*, 2nd edn., B.R. Pamplin



- (ed), Pergamon Pres, Oxford, 23-63 (1980).
- [86] Chernov, A.A Modern Crystallography III: Crystal Growth. Springer-Verlag, Berlin. (1980)
- [87] Chernov, A.A. Formation of Crystals in solution. Contemporary Physics, 30, 251-276. (1989)
- [88] Gibbs J.W. Collected Works, Vol. I, Thermodynamics, Yale University Press, New Haven. (1948)
- [89] Kossel. W.: Ann. Physik 21 457 (1934).
- [90] Frank, F.C. The influence of dislocations on crystal growth. Discussions of the Faraday Society, 5, 48-54. (1949)
- [91] Frank, F.C. Kinematic theory of crystal growth and dissolution process. In Doremus Roberts and Turnbull 411-420. (1958).
- [92] Chernov, A.A. The spiral growth of crystals. Soviet Physics Uspekhi, 4, 116-148. (1961)
- [93] Noyes, A. A. And Whitney, W.R. Rate of solution of solid substances in their own solution. Journal of American Society, 19. 930-934 (1987).
- [94] Nernst, W. Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen. Zeitschrift für physikalische Chemie, 47, 52-55 (1904).
- [95] Miers, H.A. The concentration of the solution in contact with a growing crystal. Philosophical Transactions, A202, 492-515 (1904).
- [96] Berhoud, A. Theorie de la formation des faces d'un crystal. Journal de Chimique Physique, 10, 624-635 (1912).
- [97] Valetton, J.J.P. Wachstum und Auflösung der Kristalle. Zeitschrift für Kristallographie, 59,483. (1924).
- [98] Riegeer, P.H., Electrochemistry, 2nd Ed., Chapman & Hall Inc., London, (1994).
- [99] Al-Jibbouri, S. and Ulrich, J., The influence of impurities on crystallization kinetics of sodium chloride, *Cryst. Res. Technol.*, 36, 12, 1365-1375, (2001).
- [100] Greenwood, N.N., and Earnshaw, A., Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, UK, 16p. (1984).
- [101] Callery Chemical, 1988. Elemental Boron, Technical Report AFAPL-TR-65-88,

U.S. Air Force Contract No. AF33(615)2258

- [102] Bauer, S.H., and Liebman, J.F., *Advances in Boron and the Boranes*, Vol. 19, VCH Publishers, Inc., New York, 391p, (1988).
- [103] *Met. Fabric. News*, 24(2), (1985).
- [104] Boyer, H.E., and Gall, T. L., *Metal Handbook, Desk Edition*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, pp. 4-11, (1985).
- [105] Prochazka, S., U.S. Pat. 3,993,602, (to General Electric Co.), (1976).
- [106] Gany, .A. and Netzer, D.W, *J.Propulsion* 2(5): 423-427, (1986).
- [107] LI, S.C., Williams, F.A., and Takahshi, F., *Proceedings of the 22nd International Symposium on Combustion, 1951-1960*, Seattle, Wash, (1988).
- [108] Kubota, N., and Mitsuno, M., *Jpn. Pat. 192,787* (to Nissan Motor Co., Ltd.), (1989).
- [109] Watkins, F.P., *Borax Rev.* (7), 10 (1990).
- [110] Demir, H., Sahin, O., Izgi, M.S., and Firatoglu, H., *Production of Granular boron oxide by Calcination of Ammonium tetraborate Tetrahydrate*”, *Thermochimica Acta*, Volume 445, pp. 1-6. (2006).
- [111] Ingri, N., *Sven. Kem. Tidskr.* 75(4): 199, (1963).
- [112] Woods, W.G., and Bhatnager, V.M., *Advances in Fire Retardants, Part 2*, Technomic, Pa., 1973, pp. 120-153; J. P. Neumeyer, P. A. Koenig, and N. B. Knoepfler, *U.S. Agric. Res. Serv., South Reg., ARS-S-64*, 70, (1975).
- [113] Randolph, A.D., and Puri, A.D., *AIChE J.* 27, 92, (1981).
- [114] Furukawa, G.T., Reilly, M.L., and Piccirelli, J.H., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 68A, 381, (1964).
- [115] Merlino, S., and SARTORI, F., *Acta Crystallogr.* B28, 3559. (1972).
- [116] Lyday, .P. A., In *Boron*, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington D.C., 8p. (1991).
- [117] Williams, S., *Chem. Mark. Rep.* 235(5): 22. (1989).
- [118] Haladjian, J., and Carpeni, G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1629. (1960).
- [119] Marezio, M., Plettinger, H.A., and Zachariasen, W.H., *The crystal structure of potassium tetraborate tetrahydrate*, *Acta Crystallogr.* Vol 16-975, (1963).
- [120] Kazuhiro, Y., Jinichi, I., and Takeo, K., *Lubricating Oil Composition For Internal*

- Combustion Engine. Patent no: EP1439217, (2004).
- [121] Toyoyuki , T., Hisashi, O., Hiroaki, K., Jun, H., Kazuhiro, D., and Hiroaki, Y., Glass Article, Method For Handling Glass Article And Handling Tool For Glass Article. European Patent, Patent No: US6503630, (2003).
- [122] Zhenze, H., and Joseph C, S., Antimicrobial compositions containing ethanolamine buffer and biguanide disinfectant. Patent no: US2004185028, (2004).
- [123] Xia, E., Simpson, L.C., and Denick, J.JR., Treatment Of Contact Lenses With Aqueous Solution Comprising An Alkali Carbonate. Patent no: WO9943363, (1999).
- [124] Dchris, D.B., Richard, C.F., Anthony J, D., and Joseph, V., Contact Lens And Ophthalmic Solutions. Patent No: US6162393, (2000).
- [125] Andrea, M., and Guy, B., Automatic Dishwashing Detergent. Patent no: WO9404655, (1994).
- [126] Heller. G., and Boschke, F.L., Topics in Current Chemistry, Vol. 131, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 39p, (1986).
- [127] Ashmore, J.P., and Petch, H.G., Can. J. Phys. Vol. 48, p.1091. (1970).
- [128] Kagishita Kazuhiro, Konishi Shouzaborou, US. Patent No: 20060172900 “Lubricating oil additive and lubricating oil composition”, Aug (2006).
- [129] Yagishita Kazuhiro, Igarashi Jinichi, Korzumi Takeo, US patent No: 20040242434, Lubricating oil composition for internal combustion engine”, Dec (2004).
- [130] Yagishita Kazuhiro, Matsuyama Yoho, Kurosama Osamu, “Lubricating oil composition”, European patent Application, pat no: Ep995789 Apr (2000).
- [131] Sano Takashi, Komatsubara Hitashi, Wade Hisayuki, Kurosama Osamu, Itou Masaaki, matsui Shigeki, Takhashi Masato, Konishi shozaburo, “Lubricant base oil, lubricant composition for internal combustion engine and lubricant composition for driving force transmitting device” European patent Application, EP1845151, Oct (2007).
- [132] Komatsubara Hitashi, “Boron containing lubricant oil composition “United Kingdom Patent Application GB2362389, Nov (2001).

- [133] Toyosumi Masahiko, Ninomiya Kenji, "Resin composition and layered product", EP1152031, Nov (2001).
- [134] Aston Mark, "method of stabilizing clay or Shok"; WO03052023, June (2003).
- [135] Christiansen Walter, H. Corley larry S., US PatentOffice, , US 200401477111, Jul (2004).
- [136] Chatterji J., Heatman James F., Gray Dennis W. Waugh Bryan K. "set retarder composition, cement composition and associated method" USA patent, , US 0060081155, Apr (2006)
- [137] Smith Norman R. "Liquid detergent composition, USA patent Office, jun 1965, US3192166.
- [138] Wolk Jonathan J., Wolak Walter A., USA Patent Office, , US20070218692. Sep (2007).
- [139] Alton Robert H., USA Patent Office, US2336227, Dec (1943).
- [140] Galleguillar Ramiro, PANitch maximo M., jadan Anjana K., European Patent Application, EP676196 "Antispirant deodorant compositions" Oct (1995).
- [141] Janda, R., Heller, G., and Pickardt, J., Z. Kristallogr. Vol. 154, 1p, (1981).
- [142] Strange, H., and. Clark, S.L., U.S. Pat. 2,867,502 (to Olin Mathieson Chemical), (1959).
- [143] Solans, X., and Workers, C., J. Appl. Crystallogr. Vol. 16, 637p, (1983).
- [144] Nakamura, S., and. Hayashi, H., J. Ceram. Soc. Japan, Yagyo Kyo Kaishi Vol. 83, 38p. (1975).
- [145] Bouaziz, R., Bull. Soc. Chim. Fr., 1451. (1962).
- [146] Gurevich, V.M., and. Sokolov, V.A., Geokhimiya Vol. 3, 455p, (1976).
- [147] Cipriani, C., Atti. Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa Mem. P.V. Ser. A 65, 284, (1958).
- [148] Williams, S., Chem. Mark. Rep. 235(5): 22 (1989).
- [149] Ghose, S., Wan, C., and Clark, J.R., Am. Mineral. Vol. 63, 160p, (1978).
- [150] Palache, C., Berman, H., and Frondell, C., Dana's System of Mineralogy, John Wiley & Sons, Inc., New York, 347p, (1957).
- [151] Kravehenko, N.B., Zh. Strukt. Khim. Vol. 6, 724p, (1965).
- [152] Kutschabsky, L., Acta Crystallogr. B25, 1181, (1969).

- [153] Vimba, S., Ievins, A., and Ozols, J., Zh. Neorg. Khim. Vol. 2, 2423p, (1957).
- [154] Vimba, S., Ievins, A., and Ozols, J., Zh. Neorg. Khim. Vol. 3, 325p. (1958).
- [155] Colton, E., and Brooker, R.E., J. Phys. Chem. Vol. 62, 1595p, (1958).
- [156] Will, R., Sakuma, Y., and Willhalm, R., "Boron Minerals and Chemicals Report," in Chemical Economics Handbook, SRI International, Menlo Park, Calif.,1000A, 717p, (1990).
- [157] Woods, W.G., and Bower, J.G., Mod. Plast. Vol. 47, 140p. (1970).
- [158] Woods, W.G., and Bhatnager, V.M., Advances in Fire Retardants, Part 2, Technomic, Pa., pp. 120-153, (1975); J. P. Neumeyer, P. A. Koenig, and N. B. Knoepfler, U.S. Agric. Res. Serv., South Reg., ARS-S-64, 70, (1973).
- [159] Sprague, R.W., and Shen, K.K., J. Therm. Insul. Vol. 2, 161p. (1979).
- [160] Shen, K.K., J. Therm. Insul. Vol. 3, 190p, (1980).
- [161] Ozols, J., Tetere, I., and Ievins, A., Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser. (1), 3. (1973).
- [162] Nies, N.P., and Hulbert, R.W., U.S. Pat. 3,649,172 (to United States Borax & Chemical Corp.), (1972).
- [163] Woods, W.G., Whiten, J.C., and Nies, N.P., U.S. Pat. 3,718,615 (to U.S. Borax & Chemical Corp.), (1973).
- [164] Nyvlt J., Kinetics of Crystallization in Solution, *Journal of Crystal Growth*, 3/4, 377, (1968).
- [165] Boomadevi ,S., Dhanasekaran ,R., and Ramasamy, P, *Cryst. Res. Technol.* 37, 159-168, (2002).
- [166] Walton, A.G. The Formation and Properties of Preprecipitates, Interscience, New York, (1967).
- [167] Sohnle, O., Mullin, J.W., *J. Crystal Growth* 44, 377, (1978).
- [168] Aller, Robert C. "The importance of the diffusive permeability of animal burrow linings in determining marine sediment chemistry" Volume 41pp. 299-322 (24), (1983).
- [169] Smith, M.J. Flowers, T.H. Cowling, M.J. Duncan, H.J. "Method for measurement of the diffusion coefficient of benzalkonium chloride" 36, 1423-1428, Glasgow,

- (2002).
- [170] Wu, Y. Ma, P. Lui, Y. Li, S., Diffusion coefficients of L-proline, L-threonine and larginine in aqueous solution at 25 °C, *Fluid Phase Equilibria*, 186, 27-38, (2001).
- [171] Stokes, R.H., An improved diaphragm-cell for diffusion studies and some test of the method, *J. Am. Chem. Soc.*, 72763-767, (1950).
- [172] Robinson, R.A., Stokes, R.H., *Electrolyte Solution*, Butterworths, London, pp. 266-268, (1955).
- [173] Randolph, A.D. And Larson, M.A. Theory of Particulate Processes, 2nd edn., Academic Pres, New York, (1988).
- [174] Tavare, S. N., Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design, Plenum Pres, New York,(1995).
- [175] Myerson A S and Izmailov A F, *J. Phys. A: Math. Gen.* 26 2709, (1993).
- [176] Garside, J., Mersmann, A.and Nyvlt, J.(eds.) Measurement of Crystal Growth Rates, European Federation of Chemical Engineering Working Party on Crystallization, (1990).
- [177] Filkova´, I., Nozzle atomization in spray drying, *Advances in Drying*, Vol. 3, Ed. A.S. Mujumdar, Hemisphere/ Springer-Verlag, New York, pp. 181–216, (1984).
- [178] Filkova, I. And Weberschinke, J., Drop size prediction of pseudoplastic fluid in a spray dryer, *Drying'84* Ed., A.S. Mujumdar, Hemispere/McGraw-Hill, New York, (1984).
- [179] Masters, K., *Spray Drying*, Leonard Hill Boks, London, (1979).
- [180] Masters, K., Impact of spray dryer design on powder properties, *Drying'91*, Ed. A.S. Mujumdar and I. Filkova, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, p. 56, (1991)
- [181] 17. King, C.J., Kieckbusch. T.G., and Greenwald, C.G., Food-quality factors in spray drying, *advances in Drying*, Vol. 1, Ed. A.S. Mujumdar, Hemisphere, Newyork, pp. 71 – 120, (1984).
- [182] Matsumoto, S., Belcher, D.W., and Crosby, E.J., Rotary atomizers: performance understanding and prediction, *Proceedings of ICLASS-85*, London, p. IA/1/1.
- [183] Kesler, H.G., *Food Engineering and Dairy Technology*, Verlag A. Kesler, Freising, Germany, (1981).

- [184] Sahin, O. Dolas, H. and Demir, H. "Determination of nucleation kinetics of potasyum tetraborat tetrahydrate" *Crys. Res. Technol.* 42(8), pp.766-772, (2007).
- [185] Kanagasekaran, T., Gunasekaran, M., Srinivasan, P., Jayaraman, D., Gopalakrishnan, R. and Ramasamy, P. Studies on growth, induction period, interfacial energy and metastable zonewidth of m-nitroaniline, *Cryst. Res. Technol.* 40(12), 1128 – 1133 (2005).
- [186] Ushasree, P.M., Muralidharan, R., Jayavel, R. Ramasamy, P., Metastable zonewidth, induction period and interfacial energy of zinc tris(thiourea) sulfat, *Journal of Crystal Growth* 210 741-745 (2000).
- [187] Nielsen A.E., Söhnel O., Interfacial tensions, electrolyte crystal aqueous solution from nucleation data, *Journal of Crystal Growth* 11, 233-242 (1971)
- [188] Beckmann, W., *J. Cryst. Growth* 198/199, 1307 (1999).
- [189] Sohnel, O. and Mullin, J. W., *J. Cryst. Growth* 60, 239 (1982).
- [190] jong Kil Park and Kun Jai Lee, *J.Chem.Eng.Data* 39, 891-894 (1994).

## 7. ÖZGEÇMİŞ

**ADI SOYADI** : Mehmet Sait İZGİ  
**DOĞUM YERİ** : Midyat  
**DOĞUM TARİHİ** : 05.08.1977  
**MEDENİ HALİ** : Bekâr  
**YABANCI DİLİ** : İngilizce

### Eğitim Durumu:

**Lise** : MİDYAT LİSESİ, 1990-1993  
**Lisans** : HARRAN ÜNİVERSİTESİ, 1996-2000  
**Yüksek Lisans** : HARRAN ÜNİVERSİTESİ, 2004-2006  
**Doktora** : KAFKAS ÜNİVERSİTESİ, 2006-2010

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

2000–2003 yılları arasında özel bir dershanede yönetici ve Kimya öğretmenliği.

### **Yayımları:**

#### **A) Uluslararası Dergilerde Yayımlanan Yayınlar (SCI):**

1. Demir H., Sahin Ö., **İzgi M.S.**, Fıratoğlu H., “Production of granular Boron oxide by calcation of ammonium tetrahydrate”, Thermochemica Acta, Volume 445, Pages 1-6, 2006.
2. Ömer SAHİN, **Mehmet Sait İZGİ**, Hacer DOLAS, Mustafa KAYA, and Halil Demir, “Hydrogen Production from Sodium Borohydride for Fuel Cells in Presence of Electrical Field” International Journal of Energy Research Volume 34, Issue 7, Pages 557 – 567, 2010.
3. M. Salih Ağırtaş, **Mehmet Sait İZGİ**, “Synthesis and characterization of new metallophthalocyanines with four phenoxyacetamide units” Journal of Molecular Structure, Volume 927, Issues 1-3, 18 June 2009, Pages 126-128.



## **B) Projeler**

1. Ömer Şahin, M.Salih Ağırtaş, **Mehmet Sait İZGİ**, 107M191 numaralı ve “ Yeni Bir Yöntem Kullanarak, Yüksek Döküm Yoğunluklu Boroksit Üretimi” başlıklı TÜBİTAK projesi, 2007.
2. Halil Demir, Ömer Şahin, **Mehmet Sait İZGİ**, Orhan Baytar 108M043 no’lu TÜBİTAK projesi "Potasyum Pentaborat Tetrahidrat ve Lityum tetraborat Trihidratın Üretimi ve Üretim Şartlarının belirlenmesi" 2008-2010

## **C) Uluslar arası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında (Proceedings) Basılan Bildiriler:**

1. Ömer ŞAHİN, **Mehmet Sait İZGİ**, Eyyüp Sabri CENNETKUŞU, “ Potasyum tetraborat tetrahidratın kurutulma kinetiğinin incelenmesi,” III. Uluslar arası Bor Sempozyumu 02-04 Kasım Ankara, 2006.
2. Ömer ŞAHİN, **Mehmet Sait İZGİ**, Halil DEMİR, “ Amonyum tetraborat tetra hidrat kalsinasyonundan boroksit üretimi,” III. Uluslar arası Bor Sempozyumu 02-04 Kasım Ankara, 2006.

## **D) Ulusal Konferanslardaki Tebliğler:**

1. Sahin Ö., Dolaş H., **İzgi Mehmet Sait**, “Genetik Algoritmanın Katı Hal Bozunma Kinetiğine Uygulanması”, Bilimde Modern Yöntemler Sempozyumu BMYS’2005, 16-18 Kasım, Kocaeli, 2005.
2. Ömer ŞAHİN, **Mehmet Sait İZGİ**, Eyüp Sabri CENNETKUŞU, Selahattin KÜÇÜK “Pamuk Yağından Biodizel Üretimi.” VI. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 20-24 Mayıs, Isparta, 2006.

3. Ömer ŞAHİN, E. Sabri CENNETKUŞU, **Mehmet Sait İZGİ**, Tamer Bolgaz “Kanola bitkisinden Biodizel Üretimi”. VI. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 20-24 Mayıs, Isparta, 2006.
4. Ömer ŞAHİN, **Mehmet Sait İZGİ**, Hacer DOLAŞ, “Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretimine Çeşitli Faktörlerin Etkisi” II Ulusal Bor Çalıştayı, 17-18 Nisan 2008 Ankara
5. Ömer ŞAHİN, **Mehmet Sait İZGİ**, Hacer DOLAŞ, “Potasyum Borhidrürden Hidrojen Üretiminin İncelenmesi” II Ulusal Bor Çalıştayı, 17-18 Nisan 2008 Ankara
6. Faruk Suzergöz, Şinasi Aslanlı, **Mehmet Sait İzgi**, Halil\_Demir. Biyogaz Verimi Üzerine Etkili Bor Bileşikleri ile Bileşiklerdeki Bor Dışındaki Kimyasal Bileşenlerin Verimi Üzerindeki Etkinliğin Karşılaştırılması” 19. Ulusal Biyoloji Kongresi, 23-27 Haziran 2008, Trabzon.
7. Faruk Süzergöz, Halil Demir, **Mehmet Sait İzgi**, Özkan Durmuş, Ömer Şahin “ Mikrobiyal Aktiviteler Üzerine Etkili Bor Bileşiklerinden Boraksın Biyogaz Verimi Üzerine Doza Bağımlı Etkinliğinin Araştırılması” 19. Ulusal Biyoloji Kongresi, 23-27 Haziran 2008, Trabzon.
8. **Mehmet Sait İZGİ**, Ahmet Karabulut, Ömer Şahin, Sinan Yapıcı, Pamuk Yağında Biodizel Üretimine Çeşitli Katalizörlerin Etkisinin Vizkozite ve iletkenlikle Takip edilmesi” Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008. 17-19 Aralık 2008, İstanbul.
9. **Mehmet Sait İZGİ** Hacer DOLAŞ, Ömer ŞAHİN, , Mustafa Özdemir “Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizine çeşitli elektrotlarla oluşan elektriksel alanın etkisi” Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008. 17-19 Aralık 2008, İstanbul.