

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POTASYUM PENTABORAT TETRAHİDRATIN KRİSTALİZASYONUNUN AKIŞKAN
YATAKTA İNCELENMESİ**

Orhan BAYTAR

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2010**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Bor Elementi	3
2.2. Bor Mineralleri	4
2.2.1. Kristal suyu içeren boratlar	4
2.2.2. Borik asit	6
2.2.3. Ticari bor mineralleri	6
2.2.4. Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dalları	7
2.2.5. Dünya Bor Rezervleri	8
2.2.6. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar	9
2.2.6.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidrat	9
2.3. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler	10
2.3.1. Doymun çözelti ve çözünürlüğe etki eden faktörler	10
2.3.2. Aşırı doymunluk ve aşırı doymunluğa etki eden faktörler	11
2.3.3. Kristal büyüme hızının ölçüm yöntemleri	14
2.3.3.1. Tek kristalin yüzey büyüme hızının ölçülmesi	14
2.3.3.2. Toplam büyüme hızının ölçülmesi	15
2.3.4. Kristalizasyon kinetiği üzerine etki eden faktörler	17
2.3.4.1. Sıcaklığın etkisi	17
2.3.4.2. Safsızlıkların etkisi	18
2.3.5. Kristal büyütme teorileri	20
2.3.5.1. Yüzey enerji teorileri	20
2.3.5.2. Adsorpsiyon tabaka teorisi	21
2.3.5.3. Difüzyon teorileri	23
2.4. Nükleasyon ve Nükleasyon Çeşitleri	29
2.4.1. Birincil nükleasyon	30
2.4.1.1. Homojen nükleasyon	30
2.4.1.2. Heterojen nükleasyon	30
2.4.2. İkincil nükleasyon	31
3. MATERYAL ve YÖNTEM	32
3.1. Materyal	32
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler	32
3.1.2. Kullanılan kimyasallar	32
3.1.3. Kullanılan cihazlar	33
3.2. Yöntem	33
3.2.1. Çözeltilerin hazırlanması	33
3.2.1.1. Potasyum pentaborat tetrahidratın taneciklerin sentezi	33
3.2.1.2. 30 °C Doymun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı	33
3.2.1.3. 20 °C Doymun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı	34
3.2.1.4. 40 °C Doymun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı	34
3.2.1.5. 50 °C Doymun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı	34
3.2.1.6. % 1 Etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı	34
3.2.1.7. % 5 Etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı	35

3.2.1.8. % 7 Etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	35
3.2.1.9. % 10 Etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	35
3.2.1.10. 100 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	36
3.2.1.11. 200 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	36
3.2.1.12. 300 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	36
3.2.1.13. 400 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	36
3.2.1.14. 50 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	37
3.2.1.15. 100 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	37
3.2.1.16. 250 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	37
3.2.1.17. 500 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	38
3.2.1.18. 5 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	38
3.2.1.19. 5 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	38
3.2.1.20. 10 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	38
3.2.1.21. 25 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	39
3.2.1.22. 50 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	39
3.2.1.23. pH=8.04 olan potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	39
3.2.1.24. pH=8.45 olan potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	40
3.2.1.25. pH=6.62 olan potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	40
3.2.1.26. pH=5.74 olan potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı.....	40
3.2.2. Deneylerin yapılışı	40
3.2.2.1. Farklı sıcaklık etkisi	43
3.2.2.1.1. 20 oC çözeltideki akışkanlaşma	43
3.2.2.1.2. 30 oC çözeltideki akışkanlaşma	44
3.2.2.1.3. 40 oC Çözeltideki akışkanlaşma	44
3.2.2.1.4. 50 oC Çözeltideki akışkanlaşma	44
3.2.2.2. Farklı partikül boyutu etkisi	44
3.2.2.2.1. -800 +710 Partikül boyutu	44
3.2.2.2.2. -710 +630 Partikül boyutu	45
3.2.2.2.3. -630 +500 Partikül boyutu	45
3.2.2.2.4. -500 +450 Partikül boyutu	45
3.2.2.3. Safsızlıkların etkisi	45
3.2.2.3.1. Etanol safsızlığı	45
3.2.2.3.2. Mg(II) safsızlığı	46
3.2.2.3.3. Ca(II) safsızlığı	46
3.2.2.3.4. Pb(II) safsızlığı	46
3.2.2.3.5. pH etkisi.....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	48
4.1. Çeşitli Safsızlıkların Potasyum Pentaborat Tetrahidrat Kristal Büyüme Hızlarına Etkileri.....	55

4.1.1. Endüstriyel açıdan katkı maddelerinin etkileri	57
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ	72
ÖZET.....	73
SUMMARY.....	75

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

POTASYUM PENTABORAT TETRAHİDRATIN KRİSTALİZASYONUNUN AKIŞKAN YATAKTA İNCELENMESİ

Orhan BAYTAR

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç. Dr. Halil DEMİR
Yıl : 2010, Sayfa : 76

Bu çalışmada potasyum pentaborat tetrahidratın katı-sıvı akışkan yatakta büyüme hızlarına Ca(II), Mg(II), Pb(II) ve etilalkol safsızlıklarının etkisi farklı aşırı doymunluklara bağlı olarak incelendi. Ayrıca potasyum pentaborat tetrahidratın kristal büyümesi hızlarının aşırı doymunluğa bağlı olarak değişimi 20-50 °C arasındaki 4 farklı sıcaklıkta ve 30 °C'de doymun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin farklı pH değerlerinde incelendi. Ca(II), Mg(II) ve Pb(II) safsızlıklarının potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi ortamında bulundurulması durumunda çözeltinin doymunluk sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara çektiği fakat, çözelti ortamında etil alkol bulundurulması durumunda ise doymunluk sıcaklığı daha yukarı değerlere çekilmektedir. Sözü edilen bütün safsızlıklar varlığında potasyum pentaborat tetrahidratın tüm kristallerinin toplam büyüme hızlarının aşırı doymunluğa bağlı olarak arttığı belirlendi. Diğer taraftan potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin asidik olması durumunda potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri hızlı bir şekilde büyürken, bazik olması durumunda ise kristaller normal ortama göre daha yavaş büyümektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Kristalizasyon, Potasyum pentaborat tetrahidrat, Safsızlıklar,
Büyüme hızı, Aşırı doymunluk

ABSTRACT

MSc Thesis

THE INVESTIGATION OF POTASSIUM PENTABORATE TETRAHYDRATE CRYSTALLIZATION IN FLUIDIZED BED CRYSTALLIZER

Orhan BAYTAR

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

**Supervisor : Assist. Prof. Dr. Halil DEMİR
Year: 2010, Page: 76**

In this study the effects of Ca(II), Mg(II), Pb(II) and ethyl alcohol impurities on the growth rate of potassium pentaborate tetrahydrate were determined with depending on supersaturations. Besides the crystal growth rate of potassium pentaborate tetrahydrate was investigated in four different temperatures between of 20-50 °C and in different saturated solutions of potassium pentaborate tetrahydrate which have different pH values. In the presence of Ca(II), Mg(II) and Pb(II) impurities the saturation temperature of potassium pentaborate tetrahydrate solution has decreased but in the presence of ethyl alcohol it has increased. It was observed that in the presence of impurities discussed before the total growth rate of potassium pentaborate tetrahydrate crystals was increased with supersaturation. On the other hand in acidic solutions the growth rate of potassium pentaborate tetrahydrate crystals is high and in basic medium the growth rate of potassium pentaborate tetrahydrate crystals is low.

KEY WORDS: Crystallization, Potassium pentaborate tetrahydrate, Impurities, Growth rate and supersaturation.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanması sırasında benden yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca benden her konuda gerekli yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e ve Siirt Üniversitesi, öğretim elemanlarından Dr. M. Sait İZGİ, Dr. Fevzi HANSU, Arş. Gör. Mustafa KAYA, Arş. Gör. Serdar ABUT'a ve emeği geçen tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan çok kıymetli aileme şükranlarımı sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Kristalizasyon İşleminde Karşılaşılan Bölgeler.....	13
Şekil 2.2. Tek kristal büyütme hücresi.....	15
Şekil 2.3. Çıktısız kristal büyütme yöntemi.....	21
Şekil 2.4. Kosel modelinin bir kristal yüzeyinde büyüme.....	22
Şekil 2.5. Burgu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi.....	22
Şekil 2.6. Kristalizasyon itici güçleri.....	23
Şekil 2.7. Eşitlik 2.28’nde çözümünde kullanılan program akış diyagramı.....	29
Şekil 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Akışkan Yatak Sistemi.....	41
Şekil 4.1. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin farklı sıcaklıklarda toplam büyüme hızlarının aşırı doyumlukla değişimi.....	49
Şekil4.2. Arrhenius eşitliğinin toplam hız sabitinin sıcaklıkla değişimine uygulanması.....	51
Şekil 4.3. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin partikül boyutunun aşırı doyumluklardaki, toplam kütlese büyüme hızları değişim grafiği.....	52
Şekil 4.4. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin farklı pH değerlerinde aşırı doyumluklardaki, toplam kütlese büyüme hızları değişim grafiği.....	53
Şekil 4.5. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin farklı pH değerlerinde toplam büyüme hızlarının sıcaklıkla değişim grafiği.....	54
Şekil 4. 6. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Pb(II) safsızlığında Lineer büyüme hızının sıcaklığa göre değişim grafiği.....	59
Şekil 4.7. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Pb(II) safsızlığında Toplam büyüme hızının aşırı doyumlukla değişimi grafiği.....	59
Şekil 4.8. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Ca(II) safsızlığında Lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişim grafiği.....	60
Şekil 4.9 .Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin farklı Ca(II) safsızlığında sıcaklıkla büyüme grafiği.....	61
Şekil 4.10. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Ca(II) safsızlığında Toplam büyüme hızının aşırı doyumlukla değişimi grafiği.....	62
Şekil 4.11. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Mg(II) safsızlığında Lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişimi grafiği.....	63
Şekil 4.12. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Mg(II) safsızlığında Toplam büyüme hızının aşırı doyumlukla değişim grafiği.....	64
Şekil 4.13. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Etanol safsızlığında Lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişim grafiği.....	65
Şekil 4.14. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Etanol safsızlığında Toplam büyüme hızının aşırı doyumlukla değişim grafiği.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Kristal suyu içeren boratlar	4
Çizelge 2.3. Ticari önemi olan bor mineralleri	6
Çizelge 2.4. Dünya bor rezervleri	8
Çizelge 4.1. Farklı potasyum pentaborat tetrahidrat'ın toplam büyüme hız parametrelerinin sıcaklıkla değişimi	50
Çizelge 4.2. Potasyum pentaborat tetrahidrat'ın toplama büyüme hız parametrelerinin farklı partikül değişimi	52

1. GİRİŞ

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

Kimya teknolojisinde kristalizasyon tekniği ile elde edilen bir üründen beklenen teknik özellikler; oldukça saf, uygun boyutta, homojen ve düzgün dış görünümü kristallerin üretimidir. Bahsi geçen saf kristalleri elde etmek oldukça kolay görünmesine rağmen bazı durumlarda aşırı doygunluğa yatkın olan maddelerin kristalizasyonunda sorunlar yaşanmaktadır. Ancak uygun büyüklükte ve homojen yapı kristallerin üretimi, kristalizasyonu gerçekleştirilen maddenin nükleasyonunun gerçekleşeceği koşulların ve büyüme kinetiğinin bilinmesiyle mümkündür.

Kristalizasyon işleminin maksimum verimlilikte yürütülebilmesi için çalışma koşullarının kristalizasyonu gerçekleştirilecek maddeye göre optimize edilmesi gerekir

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

Üretilen herhangi bir bor bileşenin istenen kalitede olması için öncelikle elde edilecek ürünün kalitesini etkileyen parametrelerin bilinmesine ihtiyaç vardır. Bor tuzlarının üretimi genellikle iki aşamada gerçekleştirilir. Bu aşamalardan birincisi reaksiyon, ikincisi kristalizasyondur. Bu çalışmada potasyum pentaborat tetrahidratın kristalizasyonu ve onu etkileyen çeşitli parametreler (safsızlıklar ve farklı pH) akışkan yatak sistemi kullanılarak incelenecektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bor Elementi

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan Bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Bor elementi yeryüzünde, toprakta, kayalarda ve suda yaygın olarak bulunur. Canlıların bu elementin varlığında evrim geçirdiği düşünülmektedir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01 - 1.5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerinde bulunmaktadır (DPT, 2000).

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın islemede kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında kullandıkları bildirilmektedir. İlk boraks kaynağının Tibet Göllerinde olduğuna inanılmaktadır. Boraks, koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmış, ilaç olarak ilk kez Arap doktorları tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir (DPT, 2000).

Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Doğada yaklaşık 230 çeşit doğal bor minerali bulunmuştur. Yenilerinin bulunacağı da beklenmektedir. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok

çalışılmış olan kristalin polimorflardır. Alfa rombohedral strüktür 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür. Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Bor Elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 2,1'de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri (Boren, 2007)

Atomik Kütle	10.811
Ergime noktası	2300 °C
Kaynama noktası	4002 °C
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083cm/cm/°C (0 °C)
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Mohs sertliği	9,3
Molar Hacmi	4.68 cm ³ /mol

2.2. Bor Mineralleri

2.2.1. Kristal suyu içeren boratlar

Çizelge 2.2. Kristal suyu içeren boratlar

Kernit (razorit) :	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
Tinkalkonit :	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
Boraks (Tinkal) :	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O

Sborgit :	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit :	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit :	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit :	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit :	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Goworit :	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Florovit :	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit :	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit :	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
inyoit :	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit(pandermit) :	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit :	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ginorit :	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit :	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit :	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit :	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
inderit :	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Predorazhenskit :	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit :	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$
inderborit :	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit :	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Veatçit :	$\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
p-Veatçit :	$(\text{Sr}, \text{Ca}) \text{B}_6\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.2.2. Borik asit

Ortorombik asit, $\text{B}(\text{OH})_3$, formül ağırlığı 61.83, beyaz olarak sulu kristallerinde çözünen, erime noktası $170.9\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Fakat ısıtıldığında suyunu kaybederek formül ağırlığı 41.83 ve 3 kristal yapıdan biri olan metaborik aside (HBO_2) , dönüşmektedir. Ortorombik HBO_2 - III veya α - formu ($d= 1.784\text{ g/ mL}$, erime noktası $176\text{ }^\circ\text{C}$) $130\text{ }^\circ\text{C}$ de oluşmakta ve aşamalı olarak HBO_2 -II monoklinik veya β - formuna ($d= 2.045\text{ g/ mL}$, erime noktası $200.9\text{ }^\circ\text{C}$) dönüşmektedir. Bu yapıların dönüşümü ile ilgili buhar basıncı değişimi yukarıdaki gibidir. $150\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde dehidratasyon vizkozitesi yüksek sıvı metaborik asit bir yapıya dönüşür (Petraç, 1972). Metaborik asidin en yaygın formu kübik HBO_2 - I veya γ - formu ($d= 2.49\text{ g/ mL}$, erime noktası $239\text{ }^\circ\text{C}$) olup borik asit ile HBO_2 - III karışımı $180\text{ }^\circ\text{C}$ de bir kaç hafta bir ampül içerisinde eritilmiş halde bırakılırsa yavaş yavaş kristallenir (Kılday ve Prosen, 1960).

2.2.3. Ticari bor mineralleri

Aşağıdaki Çizelge 2.3.'de verildiği gibi ticari öneme sahip olan bor mineralleri; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermit, borasit, szaybelit, hidroborasit gibi mineralleridir.

Çizelge 2.3. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri (DPT, 2000)

Mineral Formülü	% B_2O_3	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin

Propertit $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit(Priseit) $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	62.2	Almanya
Szaybelit $\text{MgBO}_2(\text{OH})$	41.4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit $\text{CaMgBO}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50.5	Emet

2.2.4. Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dalları

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler
- İlaç ve Kimya Sanayii
- Tarım
- Metalürji
- Enerji depolama
- Arabalardaki hava yastıklarında
- Atık temizleme işlemleri
- Pigment ve kurutucu olarak
- Nükleer uygulamalar
- Diğer kullanım alanları

A.B.D., Batı Avrupa ve Japonya'da bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım oranları farklıdır. A.B.D.'de en çok tüketim fiberglas izolasyon sanayinde olmaktadır. Batı Avrupa'da ise sabun ve deterjan sanayii bor tüketiminde öndedir. Japonya'da en büyük bor tüketimi tekstil ve fiberglas sanayinde gerçekleşmektedir.

2.2.5. Dünya Bor Rezervleri

Dünyadaki önemli bor yataklarının ise; Türkiye, Rusya ve ABD'de olduğu bilinmektedir. Ülkemizden sonra dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü'ndedir. Yine aynı bölgede Searles Gölünde önemli borat yatakları mevcuttur (DPT, 2000).

Çizelge 2.4. Dünya Bor Rezervleri (Bin ton B₂O₃) (Eti Maden, 2007).

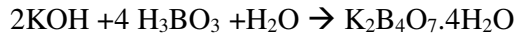
Ülkeler	Görünür Rezervler	Muhtemel Rezervler
Türkiye	227.000	624.000
A.B.D.	40.000	40.000
Rusya	40.000	60.000
Çin	27.000	9.000
Bolivya	4.000	15.000
Sili	8.000	33.000
Peru	4.000	18.000
Kazakistan	14.000	1.000
Sırbistan	3.000	0
Arjantin	2.000	7.000
TOPLAM	369.000	807.000

2.2.6. Diğer Alkali Metal ve Amonyum Boratlar

2.2.6.1. Dipotasyum tetraborat tetrahidrat

Dipotasyum tetraborat tetrahidrat, $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, molekül ağırlığı 305.49, kristal yapısı ortorombik olup, boraksdan daha çok suda çözünür. potasyum tetraborat tetrahidrat 65 °C de hiçbir kristal suyunu kaybetmeden kurutulabilir. potasyum tetraborat tetrahidratın bozunması 85 ve 115 °C de atmosferdeki suyun kısmi buhar basıncına bağlı olarak başlar. Termogravimetrik çalışmalar göstermiştir ki 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. (Haladjian ve Carpeni,1960). Tek kristal X- Ray çalışmaları potasyum tetraborat tetrahidratdaki borat iyonunun boraksdaki borat iyonu ile aynı yapıda olduğunu yani yapı formülünün $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ şeklinde olduğunu göstermiştir. (Marezio ve ark., 1963).

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 $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (Marezio ve ark., 1963) şeklinde olduğu belirlenmiştir. $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ formülüne bakıldığında potasyum tetraborat tetrahidratın yapısında bulunan 4 mol suyun 2 molü yapı suyu (OH) gruplarında gelen kalan 2 molü de kristal suyu olduğu kolaylıkla görülebilir. Potasyum tetraborat tetrahidrat yağlayıcı olarak (Kazuhiro ve ark., 2004), cam aksamlarda (Toyoyuki ve ark., 2003), dezenfektant olarak (Zhenze ve Joseph, 2004), lenslerin bakımında (Xial ve ark., 1999) ve deterjanlarda (Andrea ve ark., 1994) kullanım alanı bulmuştur.

2.3. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgiler

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

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

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

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

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

2.3.1. Doymun çözelti ve çözünürlüğe etki eden faktörler

Kendi katı fazı ile dengede olan çözeltiye doymun çözelti denir. Bu denge termodinamik bir dengedir. Bu durumu; katı haldeki çözünen maddenin çözücü ile dengede bulunabileceği maksimum çözelti konsantrasyonu olarak da tanımlayabiliriz. Bu nedenle oluşan denge zamandan ve kütleden bağımsız olup buna Karşılık sıcaklık ve basınç gibi dış faktörlere bağlıdır. Fakat basıncın çözeltiler

üzerinde fazla bir ekinliği olmadığından çözünürlüğün birinci dereceden sadece sıcaklığa bağlı olduğunu söyleyebiliriz.

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

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

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

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

2.3.2. Aşırı doymunluk ve aşırı doymunluğa etki eden faktörler

Belli bir sıcaklıktaki doymunluk konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlu çözeltilere aşırı doymun çözeltileri denilmektedir. Termodinamik olarak dengersiz durumdaki bu çözeltilerin denge durumuna dönme eğilimi vardır. Bu eğilim çözeltileri konsantrasyonu ile doymunluk konsantrasyonu arasındaki fark olan “ΔC” ile orantılı olarak gelişir. Kısaca konsantrasyon itici gücü olarak adlandırılan ΔC hem

nükleasyonun oluşmasında hem de ortamda mevcut kristallerin büyümesinde ana etkiyi oluşturur.

Aşırı doygunluk genelde üç farklı şekilde tanımlanmaktadır. Bunlar;

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

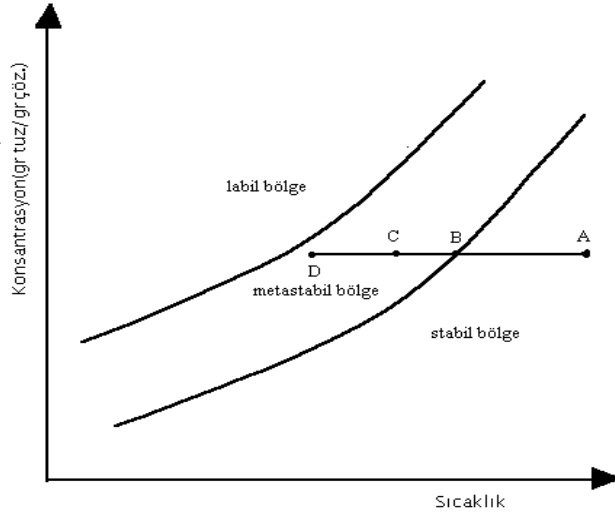
b) Aşırı doygunluk oranı: $S = C/C_0$

c) Bağlı aşırı doygunluk: $\sigma = \Delta C/C_0 = S - 1$

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

Çözeltiye verilebilecek aşırı doygunluk hidrodinamik şartlara ve sıcaklığa bağlıdır. Bunun yanında bir çözeltiye verilebilecek maksimum aşırı doygunluk çözünen maddenin kimyasal yapısıyla da ilişkilidir. Belirli hidrodinamik şartlar altında o maddenin değişik sıcaklıklarda erişebileceği en yüksek konsantrasyon değerleri ile doygunluk değerleri arasında kalan bölgeye metastabil bölge denir. (Şekil 2.1) Metastabil bölgenin kalitatif bir sınıflandırması inorganik tuzlar için Matusevich (1968) tarafından geliştirilmiştir. Bu sınıflandırmaya göre kristalize olan maddenin anyon ve katyon değerlerinin çarpımının artışı ile metastabilite bölgesinin genişliği artar. Aynı madde için yapıya giren kristal su sayısı artıkça bu bölge yine genişler. Metastabil bölgenin kristalizasyon üzerine etkinliğini şöyle bir örnekle açıklayabiliriz. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi; A noktasında bulunan seyreltik bir çözelti düşünelim. Bu çözeltiyi B noktasına kadar soğutacak olursak çözelti doygun, C noktasına kadar soğutacak olursak aşırı doygun olur. C noktasındaki berrak bir çözeltilde nükleilerin oluşması için günlerce beklemek gerekebilir. Aynı çözeltiyi D noktasına kadar soğutacak olursak çözeltilerin aşırı doygunluğu C'ye göre daha fazla ve bu tipik çözeltilde nükleilerin oluşması saatlerce sürebilir. Bu sonuçlara göre aşırı doygunluk arttıkça çözeltilerin metastabilitesinin azalmış olduğuna karar verebiliriz (Myerson, 1993). Aynı şekilde metastabil bölge içerisine herhangi bir kristal koyacak

olursak kristal büyüyecek ve çözeltinin aşırı doymunluğunu alarak çözeltiyi doymunluk değeri kadar düşürebilecektir. Burada; bir çözelti doymunluktan sonra neden hemen nükle oluşturmazda metastabil olarak davranır? şeklinde bir soru aklımıza gelebilir. Bu durum nükleasyon başlığı altında ayrıca incelenecektir.



Şekil 2.1. Kristalizasyon İşleminde Karşılaşılan Bölgeler

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

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

2) Yabancı İyonlar: Yabancı iyonların çok çeşitli etkileri olmakla birlikte, bugün dahi etkileri tam olarak açıklanamamıştır. Çünkü aynı safsızlık farklı maddelerin kristallerini farklı şekilde etkilemektedir. Çok düşük konsantrasyonlardaki (ppm seviyesinde) safsızlıklar kristalizasyonda sadece kristallerin büyüme ve çözünme hızlarını etkilemez aynı zamanda onların kristal şekil yapılarını, dış görünüşlerini değiştirir. Dolayısıyla endüstriyel üretimde kristalizasyonun yapıldığı ortamın oldukça iyi kontrol edilmesi zorunludur.

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

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

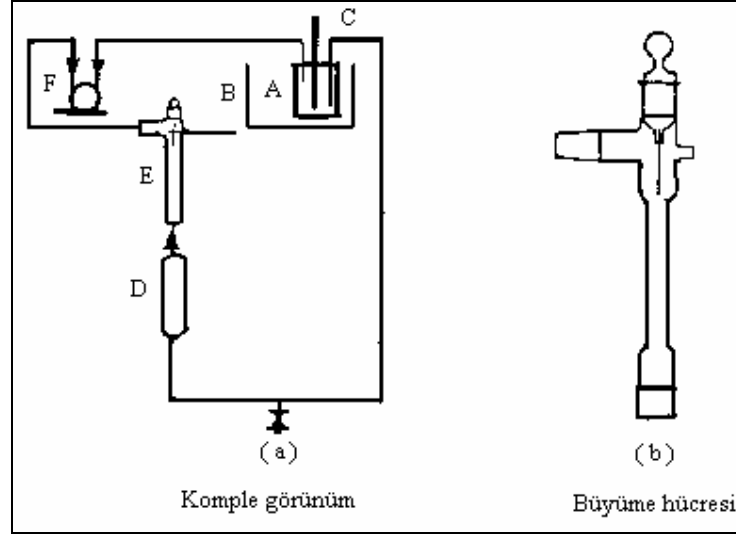
2.3.3. Kristal büyüme hızının ölçüm yöntemleri

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

2.3.3.1. Tek kristalin yüzey büyüme hızının ölçülmesi

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

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



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

2.3.3.2. Toplam büyüme hızının ölçülmesi

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

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

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

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

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

Burada ξ ; bir katsayıdır.

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

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

Burada Φ ; bir sabittir.

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

$$k_G = KL^n \quad (2.5)$$

bağıntısı elde edilir.

Sonuç olarak akışkan yataklı kristalizördeki büyüme hızı;

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

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

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

2.3.4. Kristalizasyon kinetiği üzerine etki eden faktörler

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

2.3.4.1. Sıcaklığın etkisi

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

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

şeklinde ifade edilmektedir. Eğer bu eşitlik integre edilirse,

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

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

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

lnk ya karşı 1/T grafiği çizilirse elde edilen eğimden E bulunur.

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

$$k_d = k_{d0} e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (\text{difüzyon adımı}) \quad (3.10)$$

ve

$$k_r = k_{ro} e^{-\frac{E_r}{RT}} \quad (\text{reaksiyon adımı}) \quad (3.11)$$

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

2.3.4.2. Safsızlıkların etkisi

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

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

Safsızlıkların Nükleasyon Üzerine Etkisi

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

Safsızlıkların Büyüme Üzerine Etkisi

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

Büyüme üzerine safsızlıkların etkisini şu ana başlıklarda toplayabiliriz;

1) Safsızlıklar çözeltinin özelliklerini değiştirebilir.

2) Aynı şekilde çözeltinin doyumluk konsantrasyonu ve dolayısıyla aşırı doyumluk miktarı üzerine etkileri olabilir.

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

Safsızlıkların Habit Değişimi Üzerine Etkisi

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

Habit üzerine etkili olan özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz.

Safsızlıkların etkisi

Çözeltinin pH'sı

Aşırı doyumluk miktarı ve soğutma hızı

Kristalizasyon sıcaklığı

Safsızlıkların habit değişimine bir örnek olarak şeker endüstrisinde kristalizasyonda rafinoz ile karakteristiktir. Kristallerin üretimini sağlarken, ilave edilen Pb(II) iyonu büyük ve sert kristallerin üretimini mümkün kılar. Özellikle yüzey aktif maddeler, son yıllarda artan bir şekilde endüstriyel olarak habit değişimi için kullanılmaktadır.

2.3.5. Kristal büyütme teorileri

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

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

2.3.5.1. Yüzey enerji teorileri

Bu teori ortaya atılan ilk teori olup Gibbs (1878) tarafından önerilmiştir. Gibbs, aşırı doymuş çözeltide büyüyen bir kristalin, minimum yüzey enerjisine sahip olacak şekilde yüzeylerini geliştirerek “denge” şeklini aldığı ileri sürmüştür. Birim hacme düşen serbest enerjinin bütün kristal boyunca sabit olduğu düşünülürse;

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

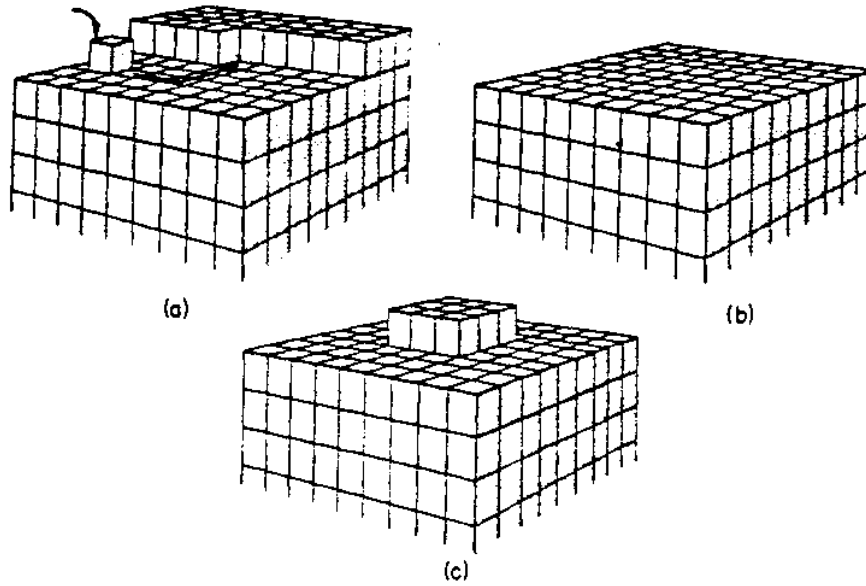
olmalıdır. Burada a_i : n yüzlü kristalde i yüzeyinin yüzey alanı, g_i : i yüzeyinin birim hacme düşen yüzey enerjisidir.

Daha sonraları Wulff, büyüyen bir kristalin dengeye gelme şeklinin kristallerin yüzeylerindeki serbest enerjiye bağlı olduğunu ve kristal büyümesinin bu enerji ile orantılı olduğunu ileri sürmüştür. Yüzey enerji yaklaşımları, aşırı doymuşluk ile

büyüme hızı arasındaki ilişkiyi açıklayamamaktadır. Bu sebepten dolayı bu teori etkinliğini kaybetmiştir.

2.3.5.2. Adsorpsiyon tabaka teorisi

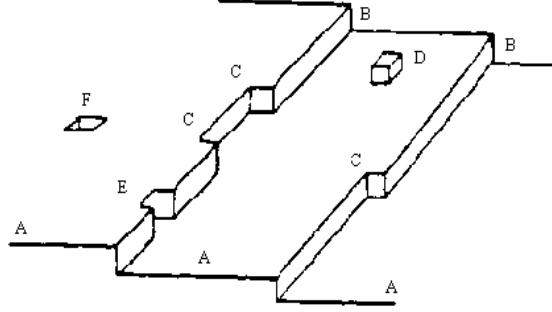
Yüzey enerji teorileri gibi bu teori de termodinamik temellere dayanmaktadır. Bu teoride, kristallerin şekil 2.3'te gösterildiği gibi katmanlar halinde büyüdüğü düşünülmüştür. Volmer veya daha çok bilinen adıyla Gibbs-Volmer teorisine göre, kristallenecek olan katı madde tanecikleri kristal yüzeyine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



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

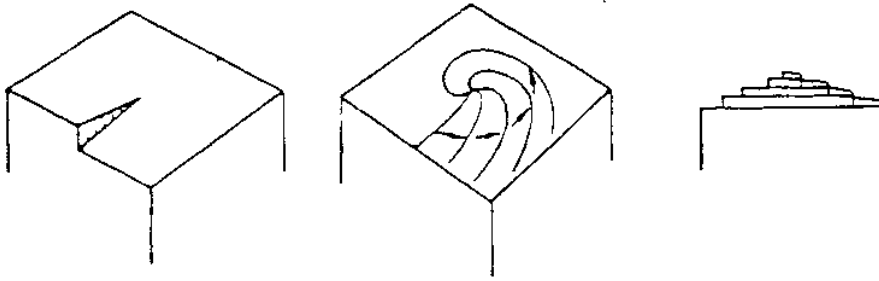
Bir kristalin büyüme hızı, adsorpsiyon tabakasının oluşum hızı ile partiküllerin bu tabaka tarafından bu tabakadaki partiküllerin kristal sistemi tarafından yakalanma hızlarına bağlıdır. Bu ikinci aşama çok daha hızlı gerçekleşir. Bu sebepten dolayı olayda asıl etkin olan adsorpsiyon tabakasının oluşum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

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



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

Diğer bir teori olan BFC teorisine göre ise, kristaller nadir olarak, yüzeylerinde hiçbir bozukluk olmadan katman katman büyürler. Şekil 2.4'te görülen kusurlar her zaman söz konusudur. Ayrıca birçok krisalde yanlış yerleşmeler veya çıkıntılar mevcuttur. Kristal büyümesi için en önemli olanı burgu çıkıklarıdır. Burgu çıkıkları meydana geldikten sonra kristal yüzü, Şekil 2.5'te görüldüğü gibi spiral merdiven şeklinde büyür.



Şekil 2.5. Burgu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi

Burton, Cabrera ve Frank tarafından geliştirilen bu teoride kristal büyüme hızının, düşük aşırı doyguluklarda relatif aşırı doyguluk δ 'nın karesi ile, yüksek

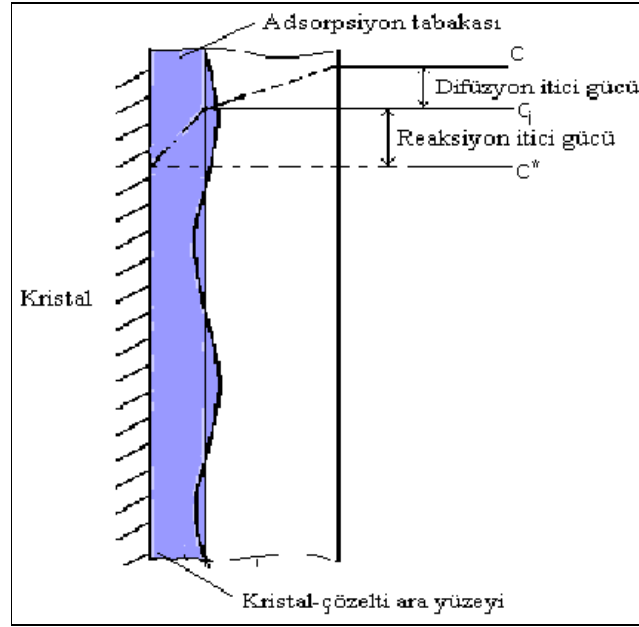
aşırı doymunluklarda ise δ ile orantılı olduğu gösterilmiştir. Dolayısıyla Burton-Cabera-Frank(BCF) teorisi matematiksel olarak şu şekilde ifade edilebilir.

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

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

2.3.5.3. Difüzyon teorileri

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



Şekil 2.6. Kristalizasyon itici güçleri

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

şeklinde ifade edilmiştir.

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

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

elde edilir.

$r=1$ alınır;

$$R_g = \left[\frac{kd \cdot kr}{(kd + kr)} \right] \Delta C \quad (2.20)$$

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

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

şeklini alır.

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

Eşitlik 2.15’de gösterilen difüzyon adımının oluşan ya da büyütülen kristalin yapısına da bağlı olma zorunluluğu vardır. Dolayısıyla difüzyon adımı eşitlik 2.15’deki gibi basit değil de kütle transferi göz önüne alınır daha karmaşık bir yapı

kazanır. Kristalizasyonda difüzyon adımının genel bir eşitliğini türetmek için kristallerin küresel olduğunu kabul edelim.

Tek boyutlu kütle transferi için;

$$n_A = -\rho D_{AB} \left(\frac{dw_A}{dx} \right) + w_A (n_A + n_B) \quad (2.22)$$

2.22 eşitliğinde n_B durgun ortam olduğu için $n_B=0$ alınabilir. Bu durumda eşitlik 2.22

$$n_A = -\rho D_{AB} \left(\frac{dw_A}{1-w_A} dr \right) \quad (2.23)$$

şeklini alır.

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

$$\frac{d\rho_A}{dt} + \left[\frac{1}{r^2} \left(\partial \left(\frac{r^2 n_A}{\partial r} \right) \right) \right] = r_A^V \quad (2.24)$$

Eşitlik 2.24 şu kabuller altında değerlendirilebilir.

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

Yukarıdaki hipotezler dahilinde eşitlik 2.24 ve 2.24 birleştirilirse;

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[r^2 \rho D_{AB} \left(\frac{dw_A}{(1-w_A) dr} \right) \right] = 0 \quad (2.25)$$

şeklini alır.

Eşitlik 2.25 için sınır şartları;

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

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

Bütün bunlar göz önüne alınırsa genel difüzyon eşitliği;

$$R_G = \rho K \ln\left(\frac{1-w_i}{1-w_b}\right) \quad (2.26)$$

burada;

$$K = \frac{D_{AB}}{R(1+\frac{R}{\delta})} \quad (2.27)$$

olarak tanımlanmıştır.

Sonuç olarak eşitlik 2.18 de geçen C_i ara yüzey konsantrasyonu elimine edilirse hem difüzyon hem de reaksiyon adımlarını içeren en genel bir eşitlik şu şekilde olur.

$$R_G = \rho K \ln\left[\left(\frac{1 - \left(\frac{R_g}{k_r}\right)\left(\frac{1}{\rho}\right) - w^*}{1 - w_b}\right)\right] \quad (2.28)$$

$$\text{Eşitlik 2.28 de, } \frac{1 - \left(\frac{R_g}{k_r}\right)^{1/r} \cdot \frac{1}{\rho_s} - w^*}{1 - w_b} > 1 \quad (2.29)$$

$$\text{Eşitlik 2.29 den yaralanarak, } k_{r \min} > \frac{R_{g(\max)}}{\left[\rho_s (w_{(b) \min} - w^*)\right]^{1/r}} \quad (2.30)$$

Eşitliği elde edilir.

Eşitlik 2.28 geçen kinetik parametreler basic dilinde yazılan bir bilgisayar programı ile aşağıdaki sınır şartları kullanılarak çözümlenmiştir.

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

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

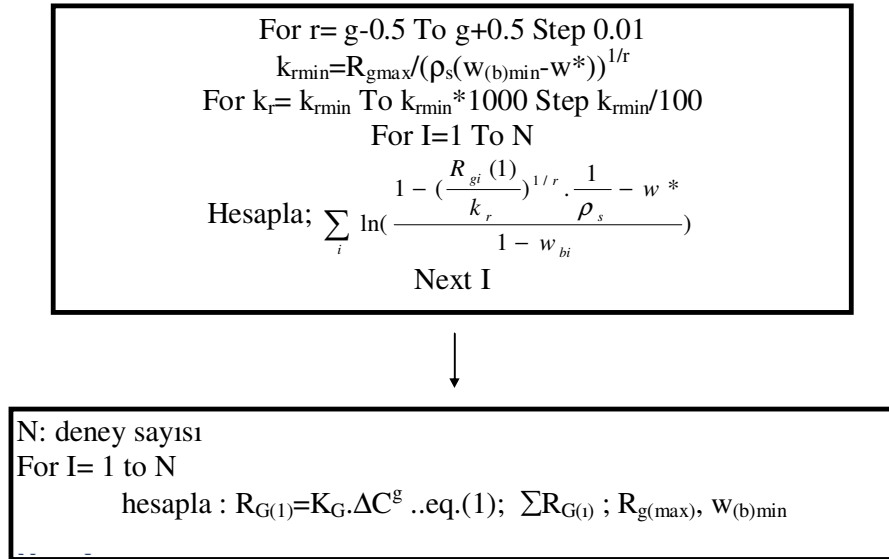
K sabiti her r ve k_r değeri için aşağıdaki eşitlikte yararlanılarak bulunmuştur.

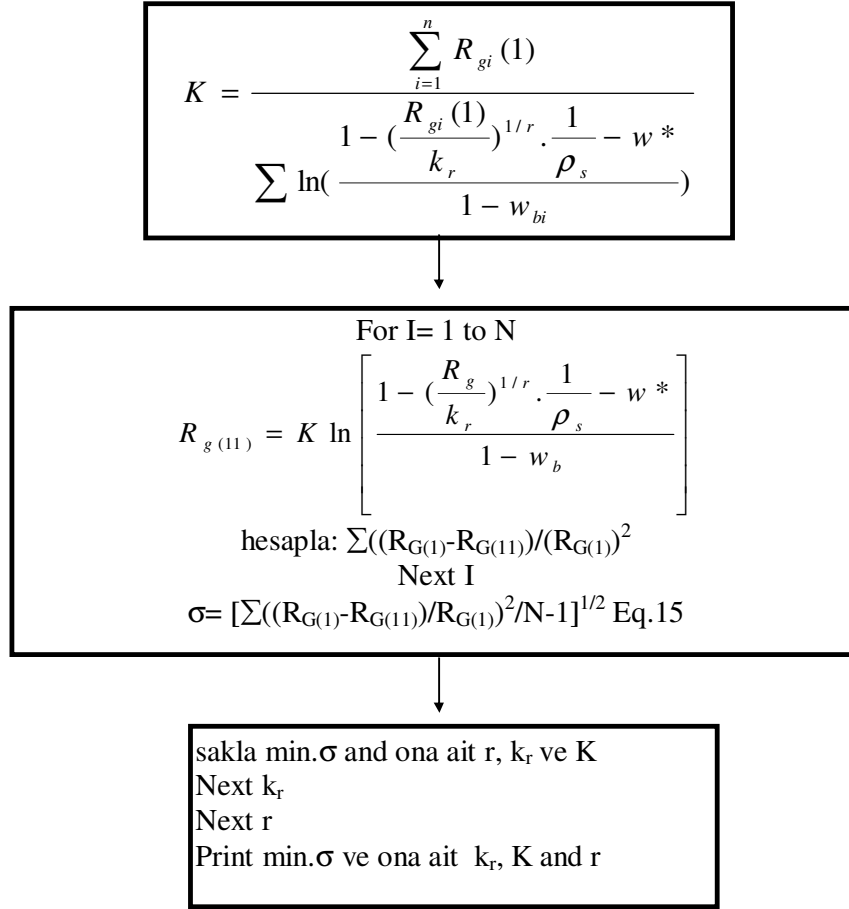
$$K = \frac{\sum_{i=1}^n R_{gi}(1)}{\sum_{i=1}^n \ln\left(\frac{1 - \left(\frac{R_{gi}(1)}{k_r}\right)^{1/r} \cdot \frac{1}{\rho_s} - w^*}{1 - w_{bi}}\right)} \quad (2.31)$$

k_r ve r değerlerinin bilgisayar programındaki artımları ne kadar küçük olursa elde edilecek kinetik parametreler o kadar hassas olur. Deneysel büyüme hızlarını ifade eden Eşitlik 2.17 ile bulunan kinetik parametrelerin kullanıldığı eşitlik 2.28 arasındaki standart sapma aşağıdaki formül kullanılarak bulunmuştur.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{R_g(1) - R_g(11)}{R_g(1)}\right)^2}{n - 1}} \quad (2.32)$$

Eşitlik 2.28'in çözümünde kullanılan bilgisayar programının basit bir çalışma şeması Şekil 2.7'da verilmiştir.





Şekil 2.7. Eşitlik 2.28' in çözümünde kullanılan programın akış diyagramı

Eşitlik 2.28 Amonyum pentaborat kristallerinin büyüme davranışı göz önüne alınarak çözülmüştür (Şahin, 2000).

2.4. Nükleasyon ve Nükleasyon Çeşitleri

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

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

2.4.1. Birincil nükleasyon

Berrak bir çözeltide yeni kristal merkezlerinin oluşumu olarak bilinir. Birincil nükleasyon kendi arasında Homojen ve heterojen nükleasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

2.4.1.1. Homojen nükleasyon

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

Bu gün bile homojen bir çözeltide yeni kristal merkezlerinin oluşumu üzerine kesin bir fikir birliğine varılmış değildir. Fakat bimoleküler katılma ile kristalleri tek nükle boyutuna ulaşan homojen nükleasyonun başlangıcı olarak kabul edilmektedir.

Homojen nükleasyonun hızı ise aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$J=k_n \cdot (\Delta C_{\max})^m \quad (2.33)$$

m: nükleasyon hız mertebesi

k_n : nükleasyon hız sabiti

ΔC_{\max} : maksimum verilen aşırı doymunluk

2.4.1.2. Heterojen nükleasyon

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

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

$$G_{\text{heterojen}} = G_{\text{homojen}} \cdot \theta \quad (\theta < 1) \quad (2.34)$$

Bu eşitliğe göre aşırı doymun çözelti ortamında yabancı yüzeylerin bulunması halinde düşük aşırı doymunluklarda nükleasyonu gerçekleştirmek mümkündür.

2.4.2. İkincil nükleasyon

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

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

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

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

* **Çarpışma Ufalanması:** Yüksek karıştırma hızlarında büyümekte olan kristallerin kenarlarından ve zayıf noktalarından kırılarak ana kristalden ayrılırlar. Bu tip kristaller de nükle gibi davranırlar.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

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

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Potasyum hidroksit (KOH).
- Borik asit (H_3BO_3).
- Magnezyum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).
- Kurşun(II) nitrat ($Pb(NO_3)_2$).
- Kalsiyum asetat ($Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$).
- Etanol (CH_3COOH).
- Hidroklorik asit (HCl).

- Sodyum hidroksit (NaOH).

Kullanılan bütün kimyasallar TEKKİM KİMYA ve KİMETSAN firmalarından alınmış olup, herhangi bir işleme tabi tutulmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **Kriostat:** Julabo marka F 32 model
- **Termostat:** Grant marka
- **Pompa:** Nikkiso Magpon marka CP40-PPRV-24 model
- **pH Metre:** Metler Toledo marka MP220 model
- **Terazi:** Sımattu marka Ax200 model
- **Vakum pompası:** Ilwach marka
- **Etüv:** Binder marka
- **Elek makinesi:** Retsch marka

3.2. Yöntem

3.2.1. Çözeltilerin hazırlanması

3.2.1.1. Potasyum pentaborat tetrahidratın taneciklerin sentezi

2265.6 gr Borik asit (H_3BO_3) 7439 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 467 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 80 °C'de, 10 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti, mekanik karıştırıcıyla bir gün boyunca karıştırılarak kristallendirilmesi sağlandı. Daha sonra elde edilen kristaller kurutulup elendikten sonra farklı partikül boyutlarına göre sınıflandırıldı.



3.2.1.2. 30 °C Doygun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H₃BO₃) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doygun çözelti hazırlandı.

**3.2.1.3. 20 °C Doygun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

209.61 gr Borik asit (H₃BO₃) 4763 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 43.217 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 20 °C'de 5 Litrelik doygun çözelti hazırlandı.

**3.2.1.4. 40 °C Doygun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

394.557 gr Borik asit (H₃BO₃) 4553.98 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 81.350 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 40 °C'de 5 Litrelik doygun çözelti hazırlandı.

**3.2.1.5. 50 °C Doygun potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

530.186 gr Borik asit (H₃BO₃) 4400.66 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 109.315 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 50 °C'de 5 Litrelik doygun çözelti hazırlandı.



3.2.1.6. % 1 Etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 50 ml etanol eklenerek %1 etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

**3.2.1.7. % 5 Etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 250 ml etanol eklenerek %5 etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

**3.2.1.8. % 7 Etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 350 ml etanol eklenerek %7 etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

**3.2.1.9. %10 Etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş

çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiliye 500 ml etanol eklenerek %10 etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.



3.2.1.10. 100 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiliye 4.1831 gr $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenerek 100 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.



3.2.1.11. 200 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60,385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiliye 8.366 gr $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenerek 200 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.



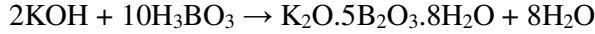
3.2.1.12. 300 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiliye 12.55 gr $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenerek 300 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

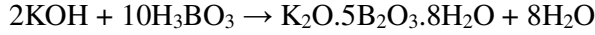


3.2.1.13. 400 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 16.7325 gr $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ eklenerek 400 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

**3.2.1.14. 50 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 0.2198 gr $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ eklenerek 50 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

**3.2.1.15. 100 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 0.4396 gr $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ eklenerek 100 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

**3.2.1.16. 250 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş

çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiliye 1.0796 gr $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenerek 250 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.



3.2.1.17. 500 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiliye 2.1592 gr $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenerek 500 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.



3.2.1.18. 5 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiliye 0.04 gr $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eklenerek 5 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.



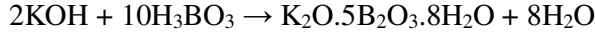
3.2.1.19. 5 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiliye 0.04 gr $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eklenerek 5 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

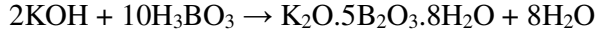


3.2.1.20. 10 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 0.08 gr $Pb(NO_3)_2$ eklenerek 10 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

**3.2.1.21. 25 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 0.2 gr $Pb(NO_3)_2$ eklenerek 25 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

**3.2.1.22. 50 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye 0.4 gr $Pb(NO_3)_2$ eklenerek 50 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi elde edildi.

**3.2.1.23. pH=8.04 olan potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı**

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş

çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 7.84 olarak ölçüldü ve pH=8.04 oluncaya kadar ortama NaOH eklendi.



3.2.1.24. pH=8.45 olan potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 7.84 olarak ölçüldü ve pH=8.45 oluncaya kadar ortama NaOH eklendi.



3.2.1.25. pH=6.62 olan potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit (KOH) eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 7.84 olarak ölçüldü ve pH=6.62 oluncaya kadar ortama HCl eklendi.



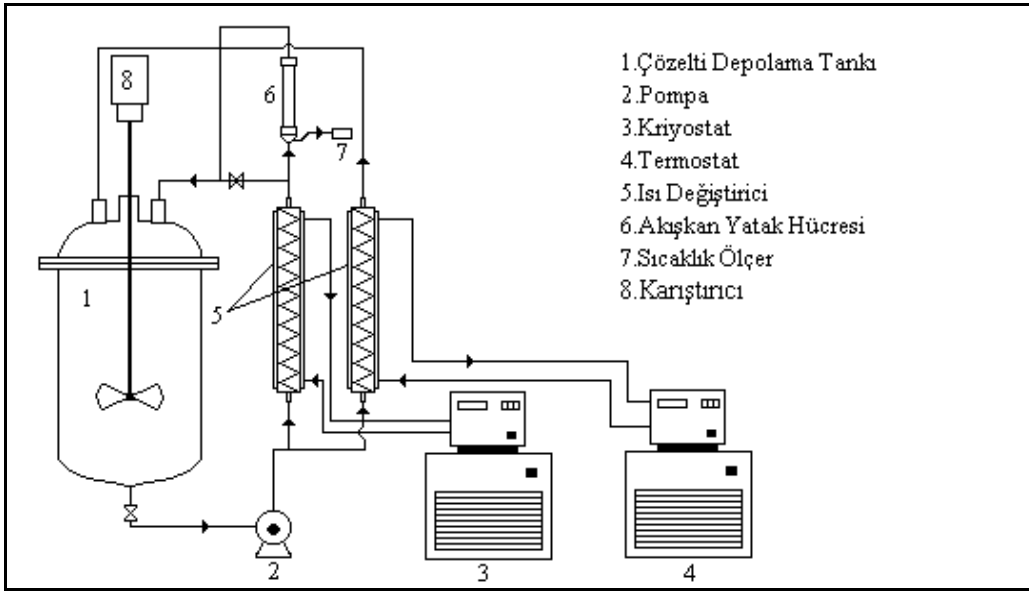
3.2.1.26. pH=5.74 olan potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin hazırlanışı

292.835 gr Borik asit (H_3BO_3) 4669 ml saf suda çözdürülüp, daha sonra üzerine 60.385 gr Potasyum hidroksit eklenerek 30 °C'de 5 Litrelik doymuş çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 7.84 olarak ölçüldü ve pH=5.74 oluncaya kadar ortama HCl eklendi.



3.2.2. Deneylerin yapılışı

Toplam büyüme hızının ölçümü için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1'te gösterilmiştir. Tüm düzenek camdan imal edilmiş olup toplam çözelti kapasitesi 5 Litre civarındadır. Yaklaşık 5 Litre hacmindeki çözeltiye, magnetik bir pompa vasıtasıyla sürekli olarak sistemde sirkülasyon yapılmaktadır. Söz konusu deney düzeneğinde sıcaklık, yatağın girişine konulan termo elemanla ± 0.1 °C hassasiyetle ölçülmüştür.



Şekil 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Akışkan Yatak Sistemi

Her deney için yatak içerisine, incelemek üzere, daha önce elek cihazında fraksiyonlarına ayrılmış olan maddenin $2.5 \text{ g} \pm 10 \text{ mg}$ ağırlıklı kristalleri konularak; sabit akışkanlaştırma hızında deneyler yürütülmüştür. Sistemde aşırı doymunluğun yaratılması, soğutucuya bağlı termostat vasıtasıyla sağlanmıştır. Deneyler sırasında sistemde nükleasyon oluşmaması için sabit sıcaklıkta, bir termostat yardımıyla tanktaki çözelti sıcaklığının, doymunluk sıcaklığının üstünde tutulması sağlanmıştır. Düzenek üzerinde iki adet by-pass hattı mevcut olup sistemde deney süresince sirkülasyon sağlanarak, sıcaklığın sabit tutulması sağlanmıştır. Deneyler 15 dakika sürdürülmüş ve bu süre boyunca dakikada bir, yatak sıcaklığı termo elemanda okunarak kaydedilmiş ve bu sıcaklıkların ortalama değeri hesaplamalarda esas alınmıştır. Deney sonunda hücreye konulan kristaller by pass hattı açılarak

uzaklaştırılır oda şartlarında kurutularak tartılır. Akışkan yatakta büyütülen herhangi bir maddenin lineer büyüme hızı,

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

formundaki bir eşitlikle verilmiştir. Burada m_1 , yaklaşık ± 2.500 gram olarak alınan potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin miktarı; m_2 ise aynı kristallerin akışkan yatak hücresinde 15 dakika boyunca akışkanlaştırılıp çıkarıldıktan sonra, bir gün boyunca hava ortamına kurutmaya bırakılıp tartılan miktarı göstermektedir. ΔL , ortalama partikül boyutunu; t ise akışkanlaştırma süresini göstermektedir. Lineer büyüme hızı ile aşırı doygunluk arasında ise

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

eşitliği mevcuttur.

Burada K_g , lineer büyüme hız sabiti; g , lineer büyüme hız derecesini göstermektedir. Deneylerde kullanılan hücreler 20 cm yükseklikte ve 1.6 cm çapında olup camdan imal edilmişlerdir. Hücrelerin alt ve üst kısımlarına 100 μm 'lik elek telleri konularak, kristal kaybolması engellenmiştir.

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

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

Diferansiyel Yöntem

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

- Yatağa konan aşı kristal adedi, yataktan alınan kristal adedine eşittir.
- Sistemde nükleasyon yoktur.
- Bütün kristaller aynı boyut, aynı hacim ve aynı şekil faktörüne sahiptir
- Bütün kristaller aynı çözelti ortamında incelenmektedir.
- Kristallerin tümü aynı oranda büyümektedir.

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

Büyüme hücrelerine konan kristal miktarı

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

Büyüme hücrelerinden alınan kristal miktarı:

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

olarak alınırsa,

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

Olur. Büyüme hızı ifadesi,

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

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

3.2.2.1. Farklı sıcaklık etkisi

3.2.2.1.1. 20 °C çözeltideki akışkanlaşma

20 °C’de doymuş 5 Litrelik potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+500 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

3.2.2.1.2. 30 °C çözeltideki akışkanlaşma

30 °C’de doymuş 5 Litrelik potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+500 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

3.2.2.1.3. 40 °C Çözeltideki akışkanlaşma

40 °C’de doymuş 5 Litrelik potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+500 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

3.2.2.1.4. 50 °C Çözeltideki akışkanlaşma

50 °C’de doymuş 5 Litrelik potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp, deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+500 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

3.2.2.2. Farklı partikül boyutu etkisi

3.2.2.2.1. -800 +710 Partikül boyutu

30 °C'de doymuş 5 Litrelik potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -800+710 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

3.2.2.2.2. -710 +630 Partikül boyutu

30 °C'de doymuş 5 Litrelik potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -710+630 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

3.2.2.2.3. -630 +500 Partikül boyutu

30 °C doymuş 5 L potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+500 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

3.2.2.2.4. -500 +450 Partikül boyutu

30 °C'de doymuş 5 Litrelik potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -500 +450 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı.

3.2.2.3. Safsızlıkların etkisi

3.2.2.3.1. Etanol safsızlığı

30 °C’de doymuş 5 Litrelik %1 etanol, %5 etanol, %7 etanol, %10 etanol içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+560 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı. Her bir alkol yüzdesi için ayrı bir deney yapıldı.

3.2.2.3.2. Mg(II) safsızlığı

30 °C’de doymuş 5 Litrelik 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm Mg(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+560 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı. Her bir Mg(II) safsızlığı için ayrı bir deney yapıldı.

3.2.2.3.3. Ca(II) safsızlığı

30 °C’de doymuş 5 Litrelik 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm Ca(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+560µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı. Her bir Ca(II) safsızlığı için ayrı bir deney yapıldı.

3.2.2.3.4. Pb(II) safsızlığı

30 °C’de doymuş 5 Litrelik 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm Pb(II) içeren potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, hücrelere de -630+560 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her

dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı. Her bir Pb(II) safsızlığı için ayrı bir deney yapıldı.

3.2.2.3.5. pH etkisi

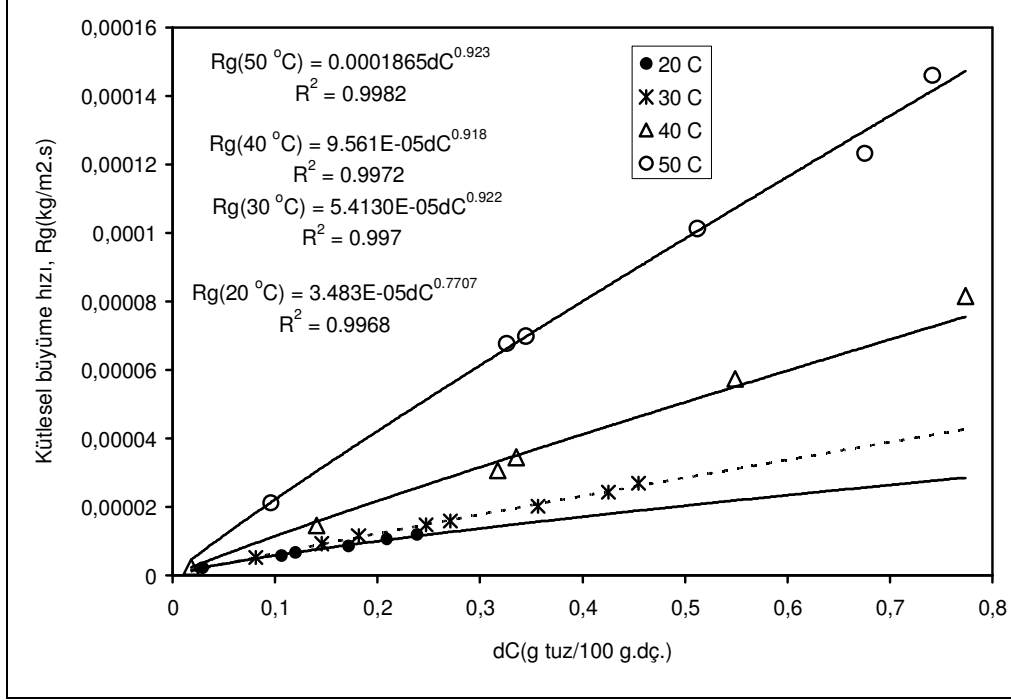
30 °C’de doygun 5 Litrelik potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisi hazırlanıp deney düzeneğinde verilen çözelti depolama kabına bırakılıp, başlangıç pH=7.84 olarak ölçüldü ve pH değerini 8.04 ve 8.45’e yükseltmek için NaOH kullanıldı. Ayrıca pH değerini 6.62 ve 5.74’e indirmek için de HCl kullanıldı, hücrelere de -630+560 µm boyutlarında, 2.5 gr potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri konulup, 15 dakika süresince ve her dakikada sıcaklık değerleri kaydedilerek madde akışkanlaştırıldı. Her bir pH değeri için ayrı ayrı deney yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Potasyum pentaborat tetrahidrat'ın kristalizasyonuna etki eden sıcaklık, partikül boyutu, çözeltinin pH ve safsızlık gibi faktörlerin incelenmesi, endüstriyel üretim için büyük önem arz etmektedir. Fakat bu etkilerin nükleasyon dahil, hepsini tek bir sistemde incelemek ve sonuca bağlamak oldukça karışık ve zordur. Bu nedenle, sözü edilen bu parametrelerin, farklı sistemlerde incelendikten sonra, alınan sonuçlar doğrultusunda, endüstriyel şartlarda belirlemek yerinde olur. Bu nedenle çözeltilerde metastabil bölge belirlenirken hem saf ortamın, hem de safsızlık varlığında ayrı bir sistemin kullanılması daha doğru olur. Kristal yüzeyindeki habit değişiminin hem saf ortam, hem de safsızlıklar varlığında incelenmesi durumunda, tek kristal sisteminin, hidrodinamik şartların, ortamda bulunan kristallerin habit değişimine etkileri ise en iyi, akışkan yatak sisteminde incelenmektedir. Bu sistemlerde elde edilen sonuçlar ise endüstriyel üretime en yakın davranışı gösteren 'sürekli karıştırılmalı sürekli çekişli kristalizör' (MSMPR) sisteminde kullanılması hedeflenmektedir.

Bu çalışmada, Potasyum Boratlardan en çok kullanılanlardan biri olan potasyum pentaborat tetrahidrat'ın katı-sıvı akışkan yatağına belli miktar ve belirli boyutlardaki kristallerin minimum akışkanlaşma debisinde konularak, farklı aşırı doygunluklarda, sıcaklıklarda ve safsızlıklar varlığındaki kristal büyümesine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ayrı ayrı aşağıdaki gibi yorumlanabilir.

Potasyum pentaborat tetrahidratın -630 +500 µm partikül boyutlu kristallerinin 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C'lerdeki toplam büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin farklı sıcaklıklarda toplam büyüme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça kristallerin büyüme hızları da artmaktadır. 20 °C’de aşırı doymunluğun 0.7 g tuz/100 g doymun çözelti olduğu durumda toplam büyüme hızı $2.64 \times 10^{-5} \text{ kgm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ iken aynı aşırı doymunlukta 50 °C’de toplam büyüme hızı yaklaşık 5 katı olan $13.42 \times 10^{-5} \text{ kgm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ değerine varmaktadır. Buda sıcaklığın potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin toplam büyüme hızlarına etkinliğini göstermektedir. Diğer taraftan aynı şekil üzerinde toplam büyüme hızlarını aşırı doymunluğa bağlayan eşitlikler verilmiştir. Eşitliklerden görüleceği gibi, toplam büyüme hız derecesi sıcaklığın artmasıyla birlikte artmakta ve 50 °C’de 0.92 değerine ulaşmaktadır. Bu da sıcaklığın artmasıyla difüzyonun etkinliğinin arttığını göstermektedir. Yani, potasyum pentaborat tetrahidrat’ın kristallerinin yüzeysel büyümeleri, düzgün kontrol etkinliğini arttırmaktadır.

Şekil 4.1’de verilen toplam büyüme hız eşitliklerinde yararlanarak toplam büyüme hız sabiti, K_g , toplam büyüme hız derecesi g ve regresyon katsayısı R^2 değerlerinin sıcaklıkla değişimi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelgeden görüleceği gibi toplam büyüme hız sabiti sıcaklıkla artmakta ve bu da sıcaklığın artması ile birlikte kütle transferinin arttığını göstermektedir. Toplam büyüme hız derecesi ise sıcaklığın artması ile 0.77 değerinden 0.92 değerine kadar artması, difüzyon adımının etkinliğinin, sıcaklığın artması ile arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.1. Farklı potasyum pentaborat tetrahidrat'ın toplam büyüme hız parametrelerinin sıcaklıkla değişimi

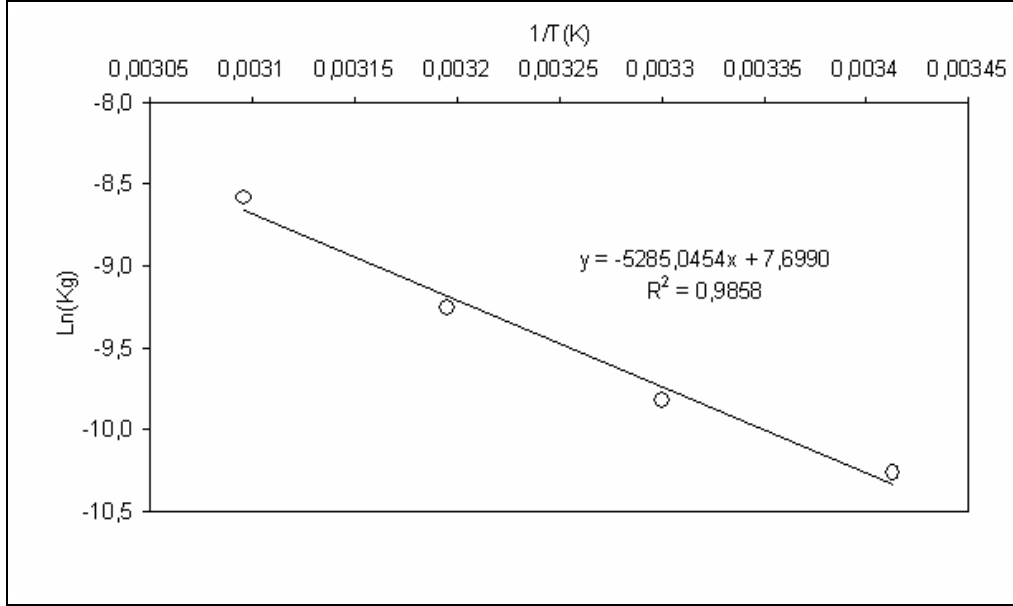
Sıcaklık, °C	Kg.10 ⁹	G	R ²
20	3.483	0.7707	0.9968
30	5.413	0.922	0.9970
40	9.561	0.918	0.9972
50	18.650	0.923	0.9982

Herhangi bir reaksiyonda reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri yararlanılarak reaksiyonun gerçekleşmesi için en çok kullanılan arhenius eşitliği kullanılmaktadır.

$$K_g = A \cdot e^{(-E_a)/Rt} \quad (4.1)$$

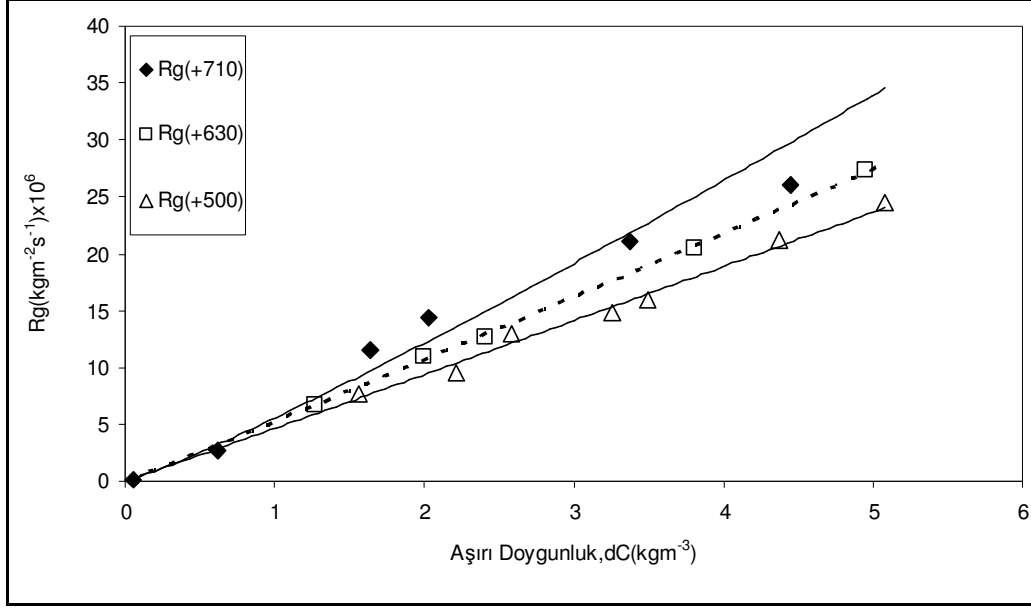
Bu eşitlikte geçen K_g kristalizasyon için toplam büyüme hız sabiti A frekans çarpanı veya arhenius sabiti E_a ise kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisini ifade etmektedir.

Çizelge 4.1'te verilen toplam büyüme hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimine Arhenius eşitliği uygulanırsa yani $1/T$ 'ye karşın $\ln(K_g)$ değerleri çizilirse elde edilen grafik Şekil 4.2'de verilmiştir. Verilen doğruyu temsil eden en iyi eşitlik aynı şekil üzerinde verilmiştir. Toplam büyüme adımı için aktivasyon enerjileri 43.84 kJ/mol olarak hesaplanır. Sonuç olarak aktivasyon enerjisinin bu kadar yüksek olması potasyum pentaborat tetrahidrat'ın büyümesinde reaksiyon adımının daha etkin olduğu yaklaşımını yapabiliriz.



Şekil 4.2. Arrhenius eşitliğinin toplam hız sabitinin sıcaklıkla değişimine uygulanması

Kristalizasyonda etkin diğer bir parametre ise partikül boyutudur. Partikül boyutunun etkin olmasının sebebi sadece yüzey alanı olmayıp, kristal yüzeyindeki kırıklar, çukuklar, seçici adsorbsiyon sonucu kristal şebekeye yerleşen safsızlıklar ve farklı yüzey gerilimlerinden kaynaklanabilmektedir. Bu çalışmalarda potasyum pentaborat tetrahidrat'ın -800 +710 , -710 +630, -630 +500 μm 3 farklı partikül boyutunun farklı aşırı doymunluklardaki toplam kütleli büyüme hızları değişimi Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin partikül boyutunun aşırı doymunluklardaki, toplam kütesel büyüme hızları değişim grafiği

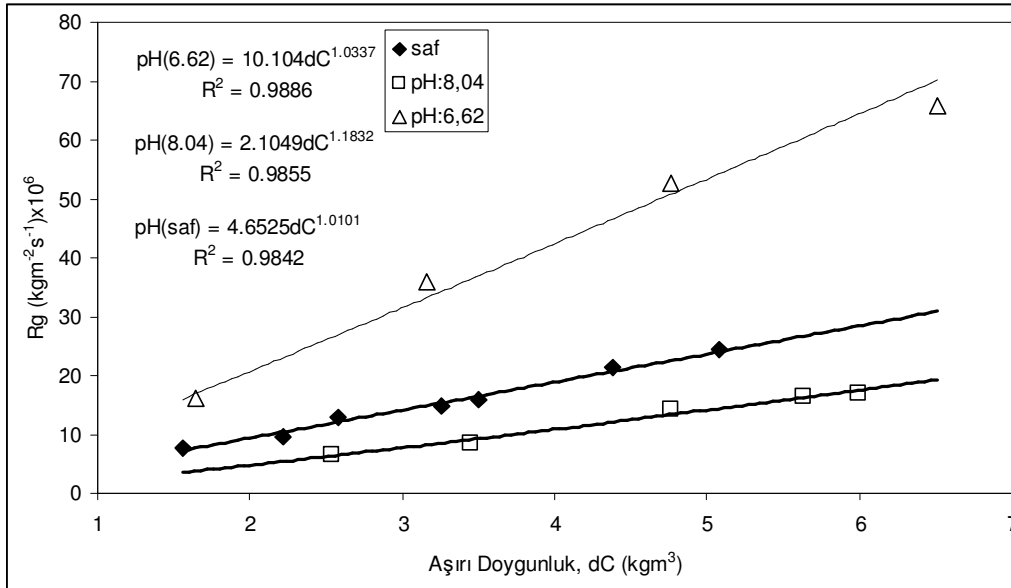
Şekilde görüleceği gibi küçük partikül büyüme hızları büyük partiküllere göre daha düşüktür. Halbuki bütün deneysel çalışmalarda 2.500 gr madde alındığında büyük partiküllerin yüzey alanı daha fazla olduğu için daha fazla büyümesi beklenirdi. Şekil 4.3'ten görülen durum bunun tam tersidir. Bunun muhtemel nedeni, küçük boyutlu potasyum pentaborat tetrahidrat partiküllerde yüzey yükünün daha etkin olması ve bunun sonucu olarak küçük partikül büyümesini engellemekle birlikte küçük partiküllerde çözelti ortamında adsorbsiyonun yüzey yük dengelerinde daha etkin olmasıyla açıklanabilir. Çizelge 4.2' de ise Şekil 4.3'te verilen farklı partikül boyutlarına sahip kristallerin toplam büyüme hız sabitleri ve toplam büyüme hız dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Potasyum Pentaborat Tetrahidrat'ın toplama büyüme hız parametrelerinin farklı partikül değişimi

Partikül boyutu(µm)	Kg	g	R ²
-800+710	5.5666	1.1235	0.994
-710+630	5.2173	1.0297	0.9985
-630+500	4.6525	1.0101	0.9842

Çizelge 4.2' den görüleceği gibi sözü edilen bütün partikül boyutları için regrasyon katsayıları tatmin edici seviyededir. Toplam büyüme hız sabitleri, K_g ve toplam hız derecesi, g sabiti partikül boyutunun artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu değerler de bize göstermektedir ki hem büyük boyutlu hem de küçük boyutlu potasyum pentaborat tetrahidrat partiküllerinin difüzyon ve reaksiyon adımlarının partikül boyutunun yüzey yapısına bağlı olduğunu göstermektedir.

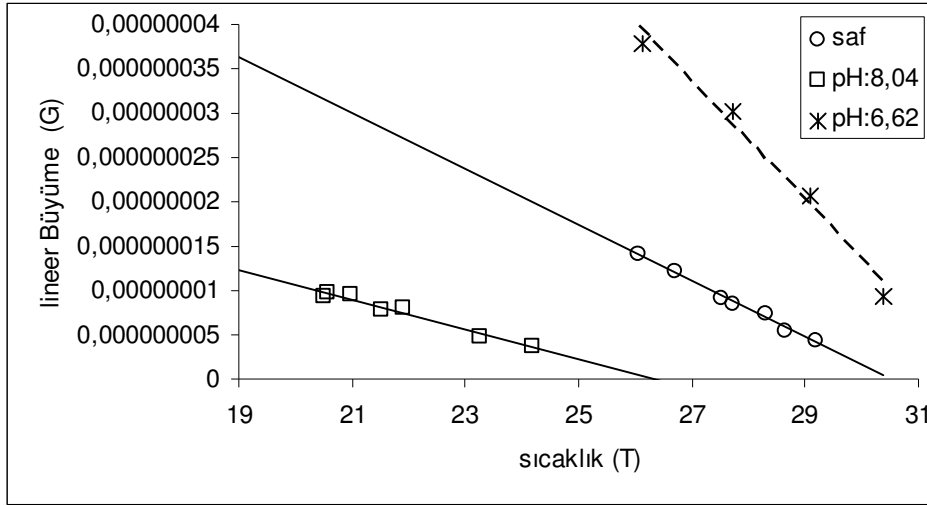
Katı-sıvı olaylarında en etkin parametrelerden bir tanesi de katı-sıvı arasında oluşan yük denklidir. Bu yük denklisinde katının yüzey özellikleri önemli olduğu gibi çözültideki anyon ve katyon çeşitleri de oldukça önemlidir. Katı-sıvı arasındaki yüzey yükünü etkileyen en önemli etkin parametrelerden bir tanesi de yani kristalizasyonun yürütüldüğü ortamın pH'ıdır. Bu nedenle potasyum pentaborat tetrahidrat'ın kristallerinin toplam büyüme hızları 3 farklı pH değeri için farklı aşırı doygunlukları incelenmiş, elde edilen veriler Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin farklı pH değerlerinde aşırı doygunluklardaki, toplam kütleleşme hızları değişim grafiği

Şekil 4.4'de görüleceği gibi saf çözeltinin pH değeri, asitlik bölgeye kaydırmak için HCl, bazik bölgeye kaydırmak için ise derişik NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.4'te elde edilen en ilginç sonuç, çözelti-katı arasındaki iyon yük dengesi, difüzyon ve reaksiyon adımı üzerinde ne kadar etkin olduğu görülebilir. Örneğin,

aşırı doymunluğu 5 kg/m^3 olduğu durumda saf ortamda kristallerin büyüme hızı $25 \times 10^6 \text{ kg/m}^2\text{s}$ iken aynı aşırı doymunlukta $\text{pH}=8.04$ değerinde $10^5 \text{ kg/m}^2\text{s}$ aynı doymunlukta $\text{pH}=6.62$ değerinde $7 \times 10^5 \text{ kg/m}^2\text{s}$ değerine ulaşmaktadır. Bu değerler pH 'ın özellikle asidik ortamın potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri üzerinde ne kadar hız arttırıcı olduğunu, bazik bölgenin ise kristal hızlarının bastırılması konusunda etkin olduğunu göstermektedir. Şekil 4.4'de verilen farklı pH 'lar için toplam büyüme hızları, aşırı doymunlukla değişimin üstel fonksiyonu olarak değişimi aynı şekil üzerinde verilmiştir. Şekil 4.4'de verilen denklemlerde görüleceği gibi toplam büyüme hız derecesi pH 'a bağlı olarak hemen hemen değişmezken, toplam büyüme hız sabiti K_G hız değerleri saf çözeltiliye göre asidik bölgede 2.5 katı kadar artmakta, bazik bölgede ise 2 katı kadar azalmaktadır. Bu değerler de toplam büyüme hızlarındaki değişimi destekler niteliktedir. Öte yandan, pH 'ın bu kadar etkin olmasının nedeni; Çözeltinin metastabil bölge genişliğini ve çözeltinin doymunluk sıcaklığını değiştirip değiştirmediğini belirlemektir. Ayrıca bu işlemin olup olmadığını belirlemek için, farklı pH değerlerinde toplam büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4,5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin farklı pH değerlerinde toplam büyüme hızlarının sıcaklıkla değişim grafiği.

Şekil 4.5'te görüleceği gibi normal çözeltinin yani saf çözeltinin doymunluk sıcaklığı $30.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de iken $\text{pH}=8.04$ aynı çözeltinin doymunluk sıcaklığı $26 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yani $4.5 \text{ }^\circ\text{C}$ düşmekte ve metastabil bölge genişliği $26 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar düşmekte bu nedenle bu yüksek pH değerlerinde, Şekil 4.4'te verilen toplam büyüme hız derecesi

de reaksiyon difüzyon kontrolü olarak görülmektedir. Oysa pH=6.62 varlığında çözeltinin doygunluk sıcaklığı 30.5 °C den 31.5 °C ye çıkmakta yani, 1 °C artmaktadır. Fakat metastabil bölge genişliği saf ortamla hemen hemen aynı kalmaktadır.

4.1. Çeşitli Safsızlıkların Potasyum Pentaborat Tetrahidrat Kristal Büyüme Hızlarına Etkileri

Birçok durumda, küçük miktarlardaki safsızlıklar kristalin morfolojisi, nükleasyonu ve büyümesi üzerine büyük etkileri vardır. Özellikle endüstriyel kristalizasyon proseslerinde çözücü içerisinde bulunan veya reaksiyon sonucu ortaya çıkan safsızlıklar kristalizasyonun üretim şartlarını etkileyen sıcaklık, aşırı doygunluk veya 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 arttırabilirler.

Bu safsızlıklar kristallerin büyüme hızlarını arttırırken bazıları ise kristallerin bazı yüzeylerinin bloke ederek kristal habit değişimine sebep olabilmektedir. Diğer taraftan bazı safsızlıklar çözeltinin doygunluk sıcaklığını dolayısıyla aşırı doygunluğunun değişimine neden olabilmektedir.

Çalışmanın bu bölümünde potasyum pentaborat tetrahidratın toplam büyüme hızlarına Pb(II), Ca(II), Mg(II) ve alkol safsızlıklarının etkinliği ayrı ayrı incelenmiştir.

Bu safsızlıklardan öncelikle Pb(II) etkisi incelenmiştir. Pb(II) safsızlığının oldukça ilginç bir yönü vardır. Zira gerek içme ve yer altı sularının içeriğinde hemen hemen Pb(II) bulunmazken bu safsızlığın kullanılmasının temel nedenleri genişçe aşağıdaki şekilde açıklayabiliriz.

Pratikte karşılaşılan kristalizasyon ortamları hem çok kompleks yapıda maddeyi, hem de çok düşük konsantrasyonlara sahip ve kristallenmeyen pek çok maddeyi içermektedir. Bu sebeple kristalizasyon işlemi, safsızlıklar başta olmak üzere pek çok yabancı bileşenin etkisi altında yürüyen çok bileşenli bir sistem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kristalizasyon ortamında bulunan safsızlıklar, kristal büyümesi üzerine farklı mekanizmalarla etki ederler (hızlandırabilir, yavaşlatabilir veya tamamen durdurabilir). Bu etki bazen çok düşük konsantrasyonlarda (1 ppm' den daha az) olmalarında dahi söz konusudur. Safsızlıklar genellikle kristalin belirli kristalografik yüzeylerine etki ederler. Bu sebeple habit modifiye edici olarak da kullanılırlar. Kristalizasyon işlemi üzerine safsızlık etkilerinin ayrıntılı olarak değerlendirildiği ve modellendiği pek çok çalışma mevcuttur (Sayan, P., 1995; Kuşkay, B., 2002; Kubota, N., 2001; Davey, R. J., 1981).

Sulu çözeltiler için kullanılan safsızlıklar; serbest asitler veya bazlar, anorganik safsızlıklar ve organik safsızlıklar olmak üzere alt gruplara ayrılabilirler(Nývlt, J. and Ulrich, J., 1995).

Bu tezde Pb(II) safsızlığı yukarıda da ifade edildiği gibi sudan gelen bir kirlenici olarak değil de, kristalizasyon işleminin yönlendirilmesi ve ürün kalitesinin değiştirilmesi amacıyla reaksiyon ortamına ilave edilmesi düşünülmüştür.

Literatürde anorganik safsızlıklar, kuvvetli ve zayıf etkili olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Kuvvetli aktiviteye sahip olanlar, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} gibi çok değerlikli kanyonlar ile WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} gibi çok değerlikli anyonları içermektedir. Bu safsızlıkların çok düşük konsantrasyonları (kütlece % 0.001–0.1), kristalizasyon üzerine hissedilir ölçüde etki yaparlar. Benzer etkiyi zayıf aktiviteliler ile sağlamak için oldukça fazla miktarlarda (kütlece %1–10) kullanmak gerekir. Kristalin büyümesini etkileyen inorganik safsızlıklar, genellikle aynı etkiyi kristallerin çözünmesi sırasında da gösterirler (Sangwal, K., 1996; Nývlt, J. and Ulrich, J., 1995; Konarı, T., 1991).

4.1.1. Endüstriyel açıdan katkı maddelerinin etkileri

Kristalize olan bir sistemde safsızlıkların varlığı ürün kristallerinin şeklini, boyutunu ve saflığını doğrudan etkilemektedir. Uygun katkı maddesinin seçilmesiyle arzu edilen boyutta ve şekilde kristaller elde edilmesi endüstriyel açıdan;

- Filtrasyon ve yıkama işlemlerinde
- Kristal lapasının işlenmesi sırasında
- Öğütme, paketleme ve tablet haline getirme sırasında
- Gerekli olan ekipmanların boyutlandırılmasında (nükleasyon ve büyüme hızlarının belirli bir aralıkta kontrol altında tutulabilmeleri sayesinde)
- Ürünün depolanması sırasında, ciddi anlamda faydalar sağlayacaktır (Davey, R. J., 1981).

Yukarıda endüstriyel olarak kristalizasyon ortamında safsızlık kullanımının ne ölçüde önemli olduğu verilmiştir. Tezde verilen bor bileşikleri gıda-sağlık endüstrisinde değil sanayide kullanılacağından kristalizasyon ortamında kurşun kullanılmasında herhangi bir sakınca olmadığı gibi literatürde de bir çok maddenin kristalizasyonla üretiminde de Pb(II) etkinliği oldukça önem arz etmektedir. Ayrıca kristalizasyon ortamında Pb(II) bulunması kristal yapıya mutlak olarak gireceği anlamı taşımamaktadır. Aşağıda literatürde Pb(II) varlığında yapılan birkaç çalışma ve kristalizasyon üzerine olan etkisi verilmiştir.

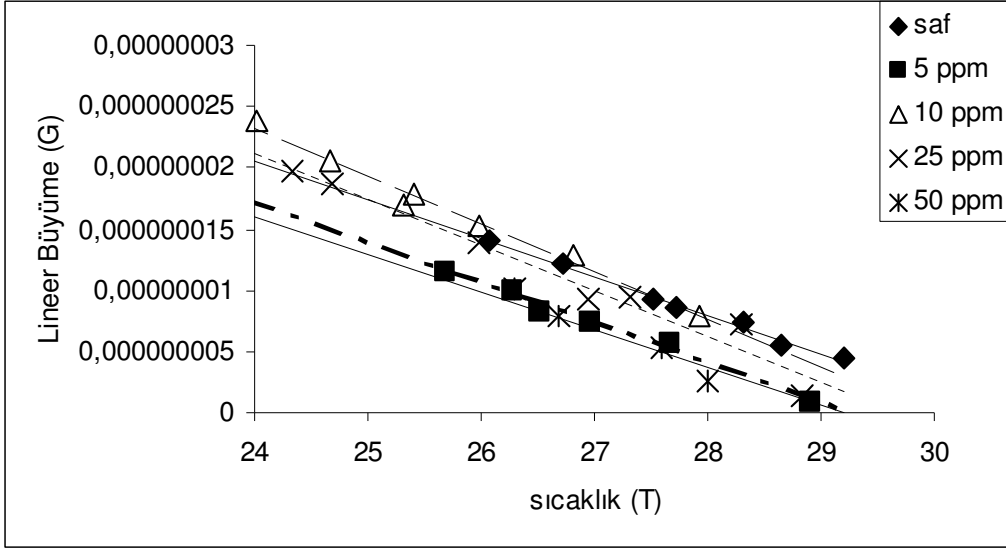
Sattar ve Ulrich, NaCl kristalizasyon kinetiği üzerine MgCl₂, PbCl₂, K₄Fe(CN)₆.3H₂O ve CuSO₄.5H₂O katkılarının etkilerini akışkan yatak tipi kristalizörde incelemişlerdir. Ortama ilave edilen MgCl₂ katkısının NaCl' ün çözünürlüğünü azalttığını ve büyüme hızını yavaşlattığını ileri sürmüşlerdir. Kurşun klorür katkısının ise büyüme hızını oldukça yavaşlattığını tespit etmişlerdir. Burada etkin olan iyonun Pb(II) iyonu olduğu ileri sürülmüştür (Al-Jibbouri, S. and Ulrich, J., 2001).

Lian ve arkadaşları KCl kristalizasyonu üzerine $PbCl_2$ ' ün etkisini inceledikleri çalışmalarında artan $PbCl_2$ konsantrasyonuna bağlı olarak potasyum klorür kristal habitinin kübik yapıdan oktahedral yapıya döndüğünü tespit etmişlerdir. Burada etkin olan mekanizmanın, $PbCl_2$ ' ün kristalin belirli yüzeylerine tercihli olarak adsorbe olması ve böylece o yüzeylerin büyüme hızlarını yavaşlatması olduğu ileri sürülmüştür (Lian, L., Tsukamoto, K. and Sunagawa, I.).

Potasyum klorür için; $PbCl_2$, $K_4Fe(CN)_6$, NaCl, RbCl, NH_4Cl , $FeCl_3$ ve alifatik aminler seçilirken sodyum klorür için; KCl, NaBr, $FeCl_3$, $HgCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $K_4Fe(CN)_6$, formamid, glikol ve üre seçilmiştir. Potasyum klorürün büyümesi üzerine en önemli etki diğer çalışmalara benzer olarak $PbCl_2$ ve $K_4Fe(CN)_6$ ' den kaynaklanmaktadır. Bu katkı maddelerinin KCl' ün büyüme hızını önemli ölçüde düşürdüğü ve gerek büyüme gerekse çözünme bölgelerinde ölü bölge oluşumuna sebep oldukları tespit edilmiştir. Sodyum klorür için ise $CdCl_2$, $PbCl_2$ ve $K_4Fe(CN)_6$ katkılarının büyüme hızını oldukça düşürdüğü ve $K_4Fe(CN)_6$ katkısının ölü bölge oluşumuna yol açtığı bulunmuştur (Al-Sabbagh, A., Mignon, D. Offermann, H., 1996).

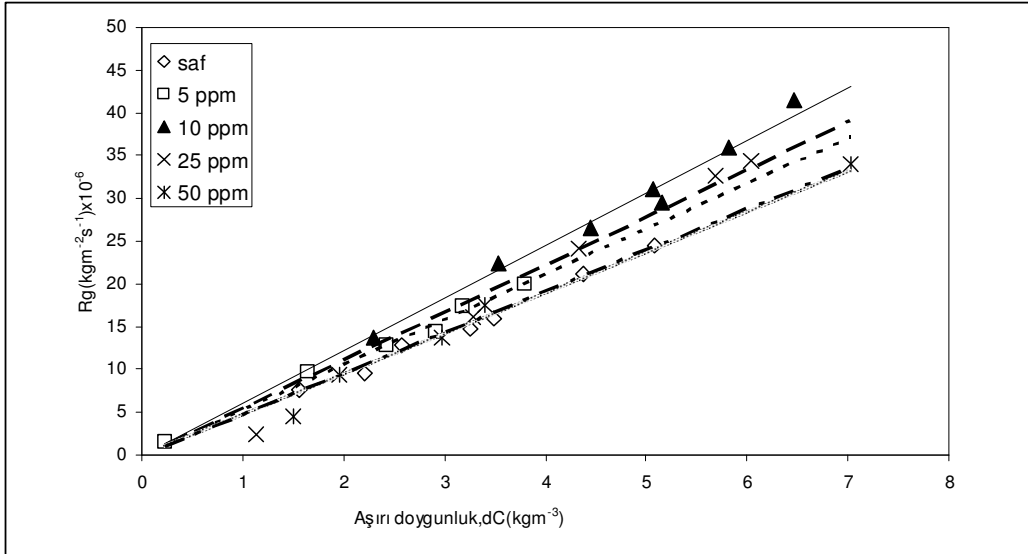
Sonuç olarak bu yöntemlerinin kullanılması ile potasyum pentaborat tetrahidratın üretim şartları (sıcaklık, aşırı doygunluk, habit değişimi, safsızlık v.b.) ve üretim sisteminin tekrarlanması için gerekli olan parametreler (kristal büyüme hızı, nükleasyon hızı, kütle transfer katsayısı v.b.) belirlenmiş olacaktır.

Yukarıdaki açıklamalarda görüldüğü gibi bu çalışmadaki Pb(II) kullanılmasını temel amacı bir gıda maddesi olmayan potasyum pentaborat tetrahidratın kristal üretimini ve yapısını kontrol etmektir. Akışkan yatak sisteminde yapılan deneylerde toplam büyüme hızlarını sıcaklıkla değişimi şekil 4.6 da verilmiştir.



Şekil 4. 6. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Pb(II) safsızlığında Lineer büyüme hızının sıcaklığa göre değişim grafiği.

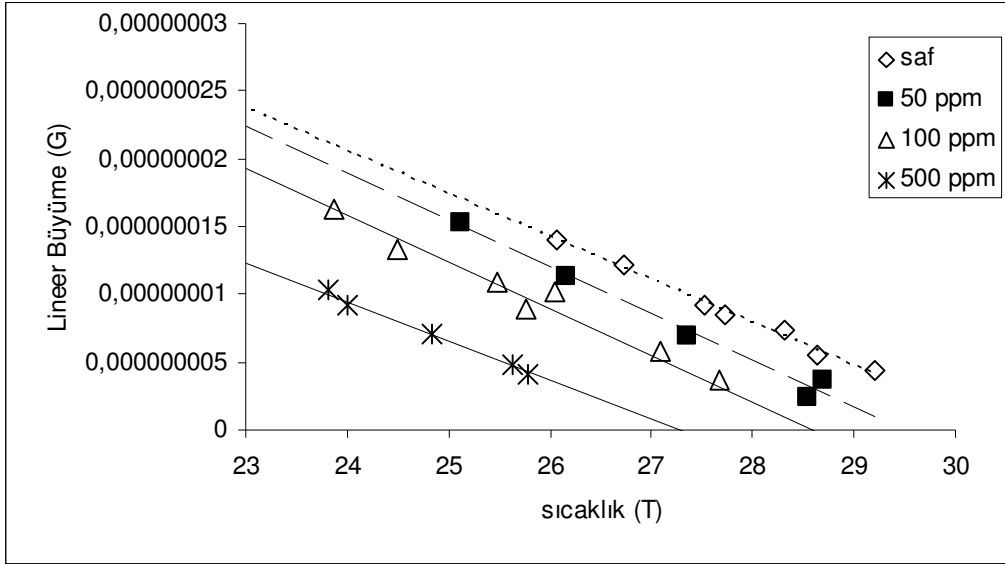
Şekilde görüleceği gibi çözelti ortamında Pb(II) varlığı doygunluk sıcaklığını saf ortama göre değiştirmektedir. Şekil 4.6 da verilen değerler kullanılarak toplam büyüme hızlarını aşırı doygunluğuna karşı çizimi Şekil 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.7. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Pb(II) safsızlığında Toplam büyüme hızının aşırı doygunlukla değişimi grafiği

Şekil 4.7’de görüleceği gibi düşük Pb(II) safsızlığı varlığında (5 ppm, 10 ppm) potasyum pentaborat tetrahidratın toplam büyüme hızlarını saf ortama göre arttığı fakat çözelti ortamında Pb(II) safsızlığın 10 ppm üzerine çıkması sonrasında toplam büyüme hızı düşmesi söz konusudur.

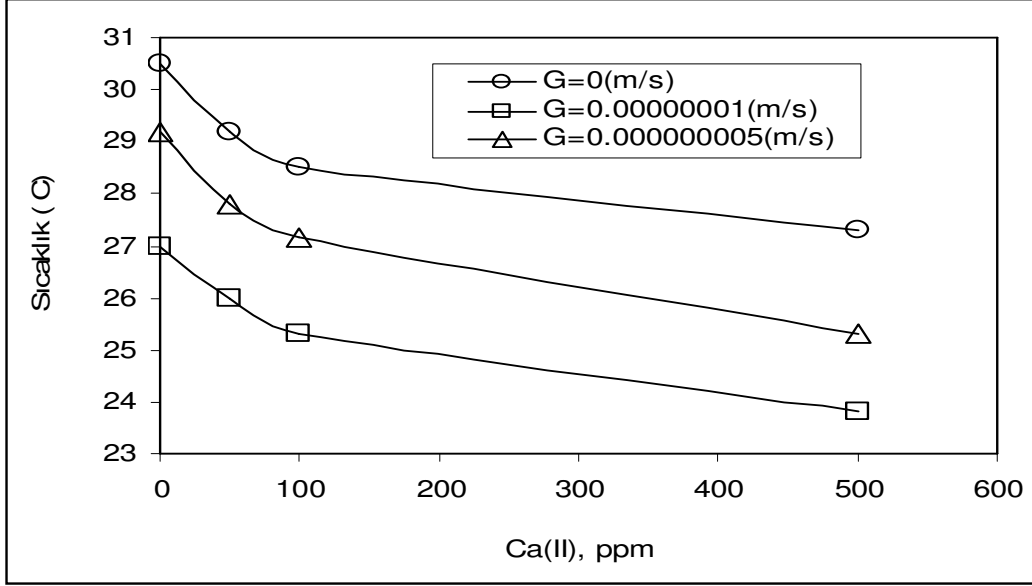
Endüstriyel kristalizasyonda çözücü olarak kullanılan suyun içerisinde en çok bulunma ihtimali olan Ca(II) safsızlığın incelenmesi büyük önem arz etmektedir. Dolayısıyla suyla endüstriyel olarak üretim yaparken bu safsızlığın metastabil bölge genişliği, nükleasyon ve habit değişimi üzerine etkisi göz önünde bulundurulması gerekir. Akışkan yatak sisteminde farklı Ca(II) safsızlığı varlığında büyütülen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklığa bağlı değişimleri şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Ca(II) safsızlığında Lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişim grafiği

Şekilde görüleceği gibi çözelti ortamında Ca(II) safsızlığının varlığı çözeltinin aşırı doymuluk sıcaklığını düşürmektedir. Örneğin saf ortamda 30,5 °C doymuk olan çözelti 500 ppm Ca(II) varlığında aynı çözeltinin doymuk sıcaklığı 27,5 °C düşürmektedir. Aynı şekilde görüleceği gibi çözelti ortamındaki Ca(II) safsızlığı arttıkça çözeltinin doymuk sıcaklığı da ona bağlı olarak düşmektedir. Ca(II) safsızlık varlığı çözeltinin doymuk sıcaklığını etkinliğini yani çözelti ortamında

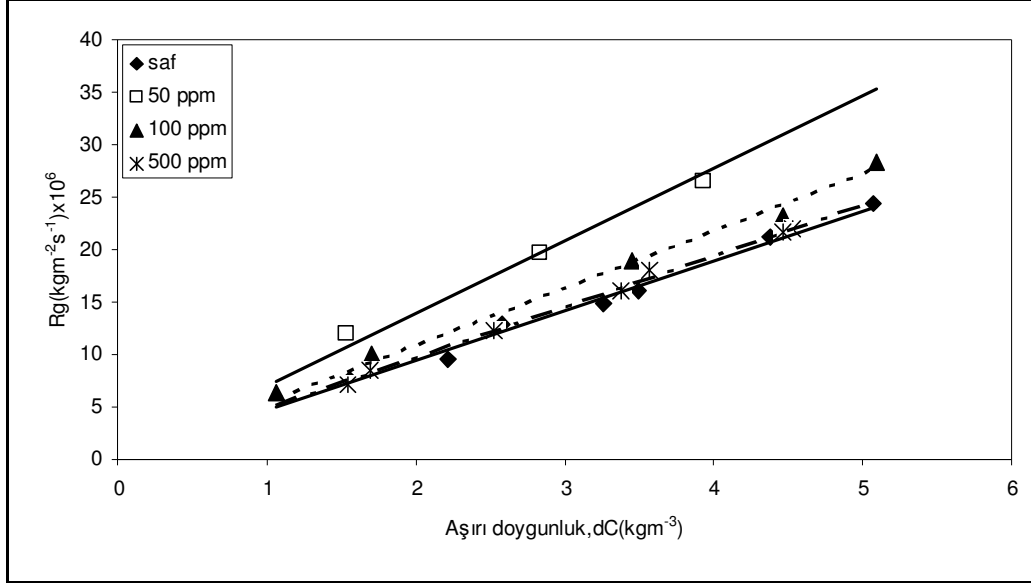
Ca(II) konsantrasyonu artırıldığında potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin doyunluk sıcaklığının değişimini gözlemlemek amacıyla 3 farklı lineer büyüme hızındaki sıcaklıkların Ca(II) safsızlık konsantrasyonuna göre değişimi şekil 4.9 da verilmiştir.



Şekil 4.9. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin farklı Ca(II) safsızlığında Sıcaklıkla büyüme grafiği

Şekil 4.9 da görüldüğü gibi 50 ppm Ca(II) safsızlığı varlığına kadar çözelti sıcaklığındaki düşme lineer olarak değişirken daha yüksek Ca(II) konsantrasyonlarında ise parabolik olarak değişmektedir. Dolayısıyla belli bir Ca(II) konsantrasyonundan sonra potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisini doyunluk sıcaklığına etkinliği sabitlenmiş olacaktır. Fakat şuna dikkat etmek gerekir ki kristalizasyon ortamında Ca(II) safsızlığının varlığı doyun sıcaklığını değiştirmesine göre nükleilerin yapısını ve şeklini değiştireceği beklenir.

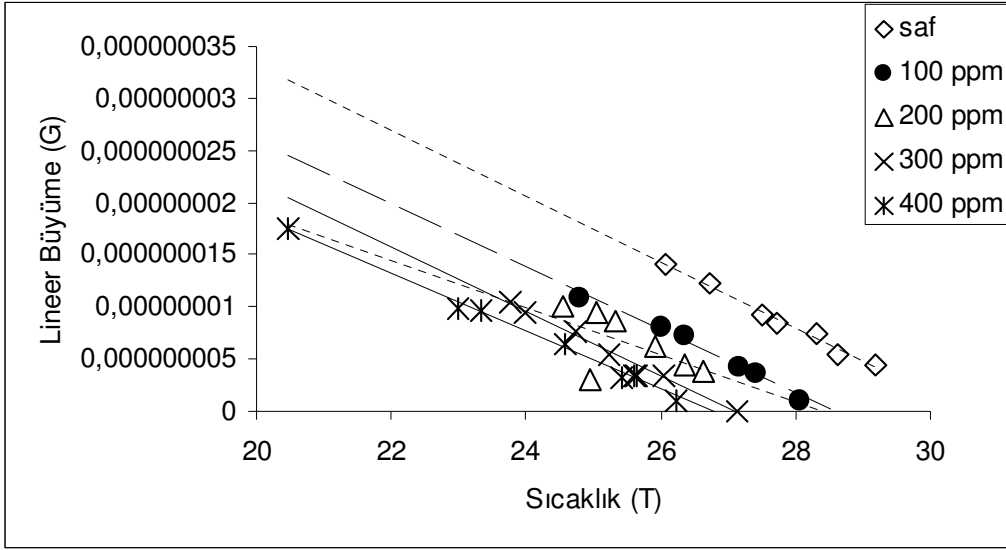
Şekil 4.8’de verilen lineer büyüme hızları ve sıcaklıklar kullanılarak toplam büyüme hızlarının aşırı doyunluklara bağlı olarak değişimi şekil 4.10 da verilmiştir.



Şekil 4.10. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Ca(II) safsızlığında Toplam büyüme hızının aşırı doymulukla değişimi grafiği

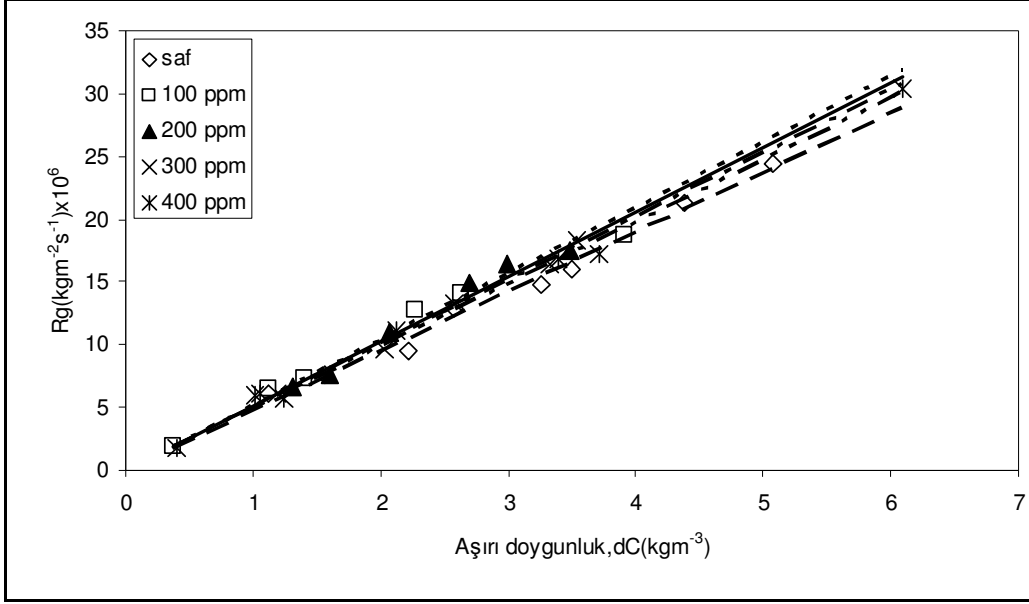
Şekil 4.10' da görüldüğü gibi potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin içerisinde bulunan Ca(II) safsızlığı kristallerin büyüme hızlarını arttırmaktadır.

Tıpkı Ca(II) safsızlığında olduğu gibi çözelti hazırlamakta kullanılan sudan gelebilecek olan en önemli ikinci safsızlık etkisi Mg(II) için de söylenebilir. Katı-sıvı akışkan yatağa konulan belirli miktardaki potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi şekil 4.11 de verilmiştir



Şekil 4.11. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Mg(II) safsızlığında Lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişimi grafiği

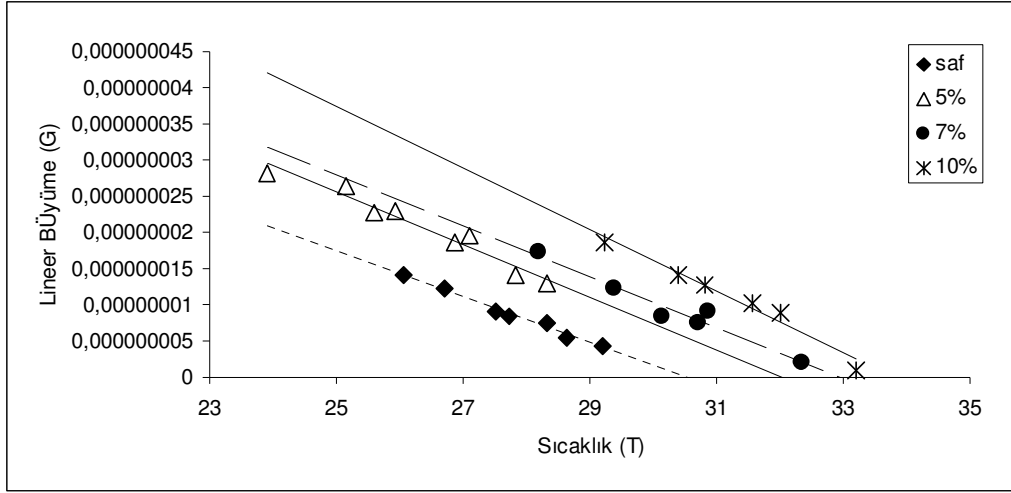
Şekil 4.11 de görüldüğü gibi tıpkı Ca(II)'da olduğu gibi çözelti ortamında Mg(II) safsızlığın bulunması çözeltinin doygunluk sıcaklığını düşürmektedir. Hatta Mg(II) safsızlığının daha etkin olduğunu söyleyebiliriz. Örneğin aynı çözeltinin doygunluk sıcaklığı 500 ppm Ca(II) varlığında 27,3 °C ye düşerken 400 ppm Mg(II) varlığında ise 26,8 °C civarına düşmektedir. Bu nedenle Mg(II) doygunluk sıcaklığını düşürmek konusunda daha etkin olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 4.11 de verilen lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişim değerleri kullanılarak toplam büyüme hızlarının değişim grafiği çizilirse şekil 4.12 deki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 4.12. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Mg(II) safsızlığında Toplam büyüme hızının aşırı doymulukla değişim grafiği

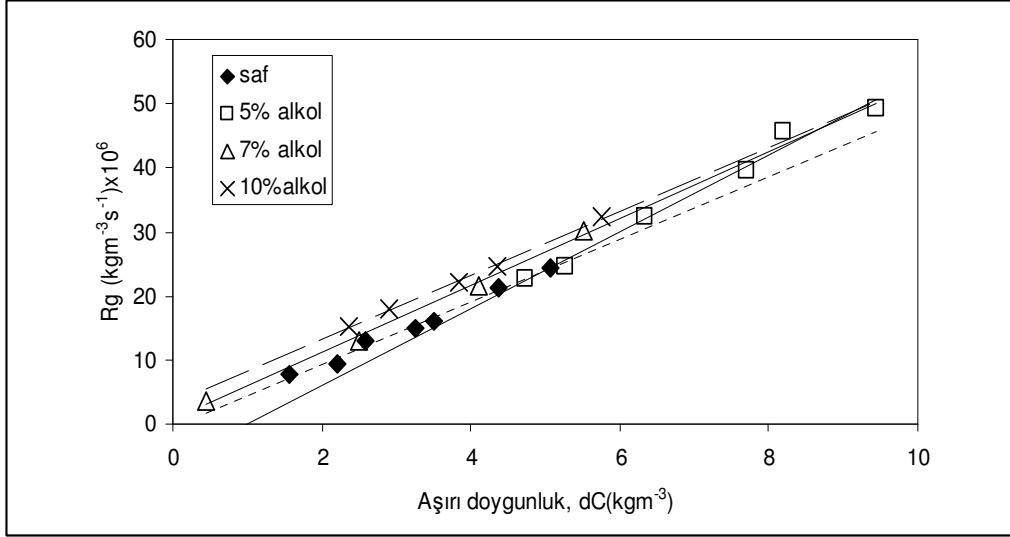
Şekilde görüldüğü gibi çözelti ortamında Mg(II) safsızlığı bulunması saf ortama göre kristallerin büyüme hızını arttırmaktadır. Fakat bu artışın kristal partikül boyut dağılımına, nükleasyon hızına ve kristallerin habit değişim etkinliği ancak MSMPR deneyleri yapılarak belirlenebilir.

Kristalizasyon ortamında safsızlık olarak sadece organik veya anorganik bileşiklerin ortama katılması ile safsızlık etkinliğinin incelenebilirliği düşünülmemeli. Aynı şekilde çözelti ortamına ikinci bir çözücünü katılması da safsızlık etkisi olarak bakılabilir. Bu çalışmada ise ikinci çözücü olarak etil alkol kullanılmıştır. Burdaki temel amaç tıpkı diğer safsızlıklarda olduğu gibi kristal kalitesi, nükleasyon hızını ve partikül boyutu dağılımını kontrol edebilmektir. Akışkan yatak deneylerinde etil alkolün potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleri üzerindeki etkinliği incelenirken öncelikle çözeltilerde bulunan farklı alkol yüzdeleri varlığın potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin lineer büyüme hızlarını sıcaklıkla değişimi şekil 4.13 de verilmiştir.



Şekil 4.13. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Etanol safsızlığında Lineer büyüme hızının sıcaklıkla değişim grafiği

Şekilde görüldüğü gibi çözelti ortamında etil alkol bulunması Pb(II), Mg(II) ve Ca(II) safsızlıklarından farklı olarak çözeltinin doymuluk sıcaklığına normal saf çözeltinin üzerine çıkarmaktadır. Örneğin 30,5 °C doymuk olan çözelti %10 Etanol varlığında 34 °C ye kadar çıkabilmektedir. Bunun muhtemel nedenleri alkolün çözelti ortamında bulunan potasyum pentaborat tetrahidrat ile farklı bağlar içerisinde girilerek ve çözünürlüğünü arttırarak doymuk sıcaklığının artışına sebep olmaktadır. Lineer büyüme hızlarının sıcaklıkla değişim değerlerinden yararlanılarak toplam büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimine geçilmiş elde edilen sonuçlar şekil 4.14 de verilmiştir.



Şekil 4.14. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin Etanol safsızlığında Toplam büyüme hızının aşırı doymulukla değişim grafiği

Tıpkı diğer safsızlıklarda olduğu gibi çözelti ortamında alkol bulunması potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin toplam büyüme hızlarını arttırmaktadır. Ortamda alkol bulunması durumunda doymuluk sıcaklığı arttığına göre kristalizasyon olayının reaksiyon kontrol çok difüzyon kontrol haline geleceği bir gerçektir. Zira kristalizasyon proseslerinde düşük sıcaklıkta reaksiyon adımı etkin iken yüksek sıcaklıkta difüzyon etkinliği artar.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada en önemli potasyum bor bileşiklerinden olan ve çok sayıda endüstriyel kullanım alanı bulunan potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerini katı-sıvı akışkan yatak sırasında büyümesine etki eden partikül boyutu aşırı doygunluk ve safsızlık gibi çeşitli faktörlerin etkisi incelenmiştir. Bu çalışma 108M043 nolu TÜBİTAK projesinde elde edilen sonuçların bir kısmını oluşturmaktadır.

Yukarıda sözü edilen faktörlere bağlı olarak kristallerinin büyüme hızlarına etkileri çok farklı olup elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Potasyum pentaborat tetrahidrat farklı boyutlara sahip kristallerinin aşırı doygunluğa bağlı olarak elde edilen toplam büyüme hızlarında elde edilen sonuçlara göre potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin partikül boyutu arttıkça kristallerin büyüme hızları da artmakta.

2. Farklı sıcaklıklarda ve farklı aşırı doygunluk ortamlarında büyütülen potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin toplam büyüme hızlarının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi sıcaklığın artmasıyla birlikte toplam büyüme hızları artmakta ve kristalizasyon büyüme hızlarına difüzyon adımının etkinliği ile sıcaklıkla birlikte artmaktadır.

3. Çeşitli safsızlıkların etkinliğine bakıldığında ise Pb(II), Ca(II) ve Mg(II) safsızlıkların potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltisinin ortamında bulunması durumunda ise çözeltinin doygunluk sıcaklığı düşürüldüğü belirlenmişken alkol safsızlığı varlığında ise çözeltinin doygunluk sıcaklığı alkol konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı belirlenmiştir.

4. Çözelti ortamında bulunan Pb(II), Ca(II) ve Mg(II) alkol safsızlıkları varlığında toplam büyüme hızlarının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimde elde

edilen sonuçlara göre potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin toplam büyüme hızlarının safsızlık varlığında saf ortama göre arttığı sonucu elde edildi.

5. Kristal büyümesine etki eden en önemli parametrelerden bir tanesi de katı çözelti arasındaki yük denklığı olup, farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre, asidik bölgede potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin çözelti ortamında daha hızlı büyüdüğü, bazik bölgede ise potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin saf ortama göre büyüme hızlarının bastırıldığı belirlendi.

Sonuç olarak katı-sıvı akışkan yatağında elde edilen sonuçlar üretimin ileri bir aşaması olan ve endüstriyel parametrelerin elde edileceği MSMPR sistemine uygulanmasında yol göstereceği aşikârdır. Gerek safsızlıkların ve gerekse farklı pH'larda elde edilen bu sonuçlar sadece olan bir kristalin büyümesi üzerine olan etkinliği incelenmiştir. Fakat çözelti ortamındaki nükleasyon hızına nükle sayısına, partikül boyut dağılımına etkilerinin bu sistemde incelenmesi imkansızdır. Bu nedenle bu etkileri görebilmek için de MSMPR sisteminde incelenmesi zorunludur. Zaten TÜBİTAK'a önerilen projede safsızlıkların bu etkisi metastabil bölge belirleme sisteminde durgun ortam tek kristal sisteminde incelenecektir.

KAYNAKLAR

- D.P.T. 2000. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Çalışma Grubu, Cilt 2, Ankara.
- AL-JIBBOUR, S. and Ulrich, J., 2001. The influence of impurities on crystallization kinetics of sodium chloride, Cryst. Res. Technol. 36, 12, 1365-1375.
- AL-SABBAGH, A., Mignon, D. Offermann, H., 1996. Kinetics and impurity uptake in various multicomponent systems, 13th Symposium on Industrial Crystallization, Toulouse, France, September 16-19.
- ANDREA, M., and GUY, B., 1994. Automatic Dishwashing Detergent. Patent no: WO9404655
- BERTHOUD, A., Theorie de la formation des faces d'un crystal, Journal de Chimie Physique, 10, 624-635, (1912).
- DAVEY, R. J., 1981. The role of additives in precipitation processes, 8th Symposium on Industrial Crystallization, Budapest, Hungary, September 28-30.
- FREUNDLICH, H., Kapillarchemie, Akad. Verlag, Leipzig, , (1920). p:143.
- GIBBS, J.W., Collected works, , Thermodynamics, Vol.I Yale Univ. Press New Haven, (1948).
- HALADJIAN, J., and CARPENI, G., 1960. Bull. Soc. Chim. Fr., 1629.
- KAZUHIRO, Y., JINICHI, I., and TAKEO, K., 2004. Lubricating Oil Composition For Internal Combustion Engine. Patent no: EP1439217.
- KONAN, T., 1991. Borik asit büyüme kinetiğine elektriksel alan ve safsızlıkların etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- KUBATO, N., 2001. Effect of impurities on the growth kinetics of crystals, Cryst. Res. Technol., 36, 8-10, 749-769.
- KUŞKAY, B., 2002. Potasyum bikromatın kristal büyümesine ortak iyon etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- LIAN, L., Tsukamoto, K. and Sunagawa, I., 1990. Impurity adsorption and habit changes in aqueous solution grown KCl crystals, *J. Crystal Growth* 99, 150-155.
- MAREZIO, M., PLETTINGER, H.A., and ZACHARIASEN, W.H., 1963. The crystal structure of potassium tetraborate tetrahydrate, *Acta Crystallogr.* Vol 16-975.
- MATUSEVICH, L.N., *Crystallization from solution*, (in Russian), Moscow, (1968).
- MULLIN, J.W., *Crystallization*, Third ed. Butterworth-Heinemann, London, (1993), p.81-124
- MULLIN, J.W., *Crystallization*, Butterworths, London, (1972).
- MYERSON, A.S., *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinman, Ltd. New York, (1993), Pp:117.
- NOYES, A.A., Whitney, W.R., Rate of Solution of solid substances in their own solution, *Journal of the American Chemical Society*, 19, 930-934, (1897).
- NYVLT, J., Sohnel, O., Matuchova, M., and Broul, M., *The Kinetics of Industrial Crystallization*, Elsevier Science Publishing Company, Inc., New York, (1985), Pp: 47.
- NYVLT, J., Sohnel, O., Matuchova, M., and Broul, M., *The Kinetics of Industrial Crystallization*, Elsevier Science Publishing Company, Inc., New York, (1985), Pp: 47.
- NYVLT, J. and Ulrich, J., 1995. *Admixtures in Crystallization*, 1st ed., VCH Publisher, New York.
- OSTWALD, W., Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die oberflächenspannung fester Körper *Zeitschrift für physikalische Chemie*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 34, pp.495-503, (1900).
- SANGWAL, K., 1996. Effect of impurities on crystal growth processes, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 32, 3-43.
- SAYAN, P., 1995. Polielektrolitlerin borik asit kristalizasyonuna etkisi, Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- ŞAHİN, Ö., Sayan, P., and Bulutcu, A., N., Application of genetic algorithm for determination of mass transfer coefficients, *Journal of Crystal Growth*, 216, 475-482, (2000).

ŞAHİN, Ö., Özdemir, M., Kendirci, H., and Bulutcu, N., Determination of growth and dissolution mass rate of boric acid crystals by a simple computer program. Journal of Crystal Growth, 219: 75-85, (2000).

THOMSON, W., On the equilibrium of a vapour at a curved surface of a liquid.

TOYOYUKI , T., HISASHI, O., HIROAKI, K., JUN, H., KAZUHIRO, D., and HIROAKI, Y., 2003. Glass Article, Method For Handling Glass Article And Handling Tool For Glass Article. EUROPEAN PATENT, Patent No: US6503630.

VALETON, J.J.P., Wachstum und Auflösung der Kristalle, Zeitschrift für Kristallographie, 59, 483, (1924).

WILCOX, W.R., Preparation and properties of solid state materials. Lefever, 60:12-23, NewYork, (1971).

XIA, E., SIMPSON, L.C., and DENICK, J.JR., 1999. Treatment Of Contact Lenses With Aqueous Solution Comprising An Alkali Carbonate. Patent no: WO9943363.

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

http://www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp 14.12.2007

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Batman'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Batman'da tamamladı. 2003 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2007 yılında, Kimya Bölüm ikincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Halen belirtilen bölümde öğrenimine devam etmektedir. 2009'da Siirt Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği'nde araştırma görevlisi oldu ve hala aynı üniversitede görevine devam etmektedir.

ÖZET

Bu çalışmada Potasyum pentaborat tetrahidrat kristalleinin toplam büyüme hızları saf ortamda, farklı sıcaklıklar varlığında çözeltinin farklı pH değerlerinde ve Ca(II), Mg(II) ve Pb(II) gibi safsızlıkların varlığında gerçekleştirildi. Ayrıca farklı boyutlara sahip olan potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin büyüme hızları ikinci bir çözücü olarak etil alkol varlığında aşırı doyunluğa bağlı olarak incelendi. Safsızlıkların potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin toplam büyüme hızları üzerindeki etkisi incelenirken her bir safsızlığın en az 3 farklı konsantrasyonunda deneysel çalışmalar gerçekleştirildi.

Deneyler, bir akışkan yatak kristalizöründe yürütülmüştür. Stok çözelti kabının kapasitesi 5 litredir. Stok çözeltisinin doyunluk sıcaklığı 30 °C civarında 15 dakika boyunca herhangi bir büyümenin olmadığı sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sıcaklık itici güç doyunluk sıcaklığı ile deney sıcaklığı arasındaki fark ile belirlendi. Sıcaklık itici gücü çözünürlük değerleri kullanılarak konsantrasyon itici gücüne dönüştürüldü. -630+500 µm boyutuna sahip 2.5 ± 0.001 gram aşırı kristalli potasyum pentaborat tetrahidratın kristal büyümesi deneylerinde kullanıldı. Çözelti hızı, kristallerin kristal büyüme hücresinde üniform dağılım olacak şekilde ayarlandı ve kristallerin 15 dakika boyunca büyümesine izin verildi. Çözeltinin sıcaklığı akışkan yatak içine yerleştirilen 0.1 °C hassasiyetindeki bir termometre ile dakikada bir kaydedildi. Deney sonunda kristaller uzaklaştırıldı ve sonra 24 saat boyunca havada kurutuldu. Kurutmadan sonra kristaller, potasyum pentaborat tetrahidratın kütleli büyüme hızını belirlemek için tartıldı. Başlangıç kütleleri ile deney sonucuna elde edilen kütleler arasındaki farktan lineer büyüme ve toplam büyüme hızlarına geçildi.

Bu çalışmada elde edilen sonuçları şu şekilde özetleyebiliriz. Potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin toplam hızlarının aşırı doyunluğa bağlı olarak elde edilen sonuçlara göre toplam büyüme hız derecesi I. derecede olup toplam büyüme hız sabiti partikül boyutuna, sıcaklığa ve çözelti ortamındaki safsızlığa bağlı

olarak değişmektedir. Ayrıca Ca(II), Mg(II) ve Pb(II) safsızlıkları çözeltinin doğunluk sıcaklığını düşürürken söz konusu maddenin kristallerinin büyüme hızlarını artırmaktadır. Alkol varlığında ise çözeltinin doğun sıcaklığı saf çözeltiliye göre daha yukarıya çekilmekte fakat potasyum pentaborat tetrahidrat kristallerinin büyüme hızları ise diğer safsızlıklarda olduğu gibi artmaktadır.

Potasyum pentaborat tetrahidrat çözeltilerinin farklı pH değerlerine sahip olması durumunda çözeltinin pH sına göre davranışı farklı olmaktadır. Asidik bölgede potasyum pentaborat tetrahidratın kristallerinin büyüme hızları saf ortama göre artarken, bazik bölgede ise tersi bir durum söz konusudur.

SUMMARY

In this study, the growth rate of the crystallites of Potassium Pentaborate Tetrahydrate (PPT) are obtained in the purity medium with different temperatures and different pH rates. And also, it is obtained in the Ca, Mg and Pb medium. Furthermore, the growth rate of the Potassium Pentaborate Tetrahydrate crystals, which is in different sizes, are investigated in the supersaturation medium containing, ethyl alcohol as a second solution. While the effect of impurities of Potassium Pentaborate Tetrahydrate crystals growth rate are investigated, the experimental studies are done for each impurity at least in three different concentrations.

The experimental studies are done in fluidized bed crystallizer. The capacity of stock solution container is 5 L. The saturated temperature of stock solution is about 30 C and meanwhile, it is observed that in 15 minutes there was no growth in such critical temperature point. The power of pushed temperature is obtained from the difference between experimental temperature and saturation temperature. The pushed temperature power is converted to concentration pushed power by using solution rates. -630 +500 Mm in sizes and $2,5 \pm 0.001$ gr. In weight injected crystals are used in the experimental studies of Potassium Pentaborate Tetrahydrate crystals growth. The velocity of solution is regulated as uniform spreaded and these crystals are allowed to grow for 15 minutes. The temperature of solution is measured at each minute by a 0.1 C in sensitive thermometer mounted to fluidized bed crystallizer. During experiment, the crystals are removed and they are dried at the room temperature for 24 hours. After drying, the crystals are weighted to obtain the massive growth velocity of Potassium Pentaborate Tetrahydrate. Linear growth and growth rate velocity are obtained by the difference of first mass and experimental results.

To sum up, the total growth rate of Potassium Pentaborate Tetrahydrate crystals are investigated as supersaturated medium and the results shows that, the total growth is related to particule sizes, to the temperature and to the impurity of solution. Furthermore, while the impurity of Ca, Mg and Pb lower saturated

temperature, it increases the crystal growth rate. In the alcohol medium, saturated temperature of solution is pulled to high rate compared to the purity solution temperature but Potassium Pentaborate Tetrahydrate crystals growth rate increases when compared to other impurities.

Potassium Pentaborate Tetrahydrate solutions are related to pH rates. In acidic region, Potassium Pentaborate Tetrahydrate crystals growth rate increases comparing to purity medium. However, in basic region there is an opposite situation.