İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BORAKS DEKAHİDRAT KRİSTALİZASYONU ÜZERİNE SAFSIZLIKLARIN ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Necati ERKAN
(506981029)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Ağustos 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Ağustos 2002

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Hale GÜRBÜZ
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Yıldız YÜKSEL
Yard.Doç.Dr. Sibel TİTİZ (M.Ü.)

AĞUSTOS 2002

ÖNSÖZ

Dünya bor rezervlerinin büyük bir kısmına sahip olan Türkiye, bor mineralleri ve bileşiklerinin üretiminde de dünyada söz sahibi ülkelerden biridir. Ülkemizin dünya bor piyasasındaki etkinliğini artırmak için, üretim teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışma, en önemli bor bileşiklerinden biri olan boraks dekahidratın kristal büyüme ve çözünme hızlarına sodyum hidroksit ve borik asit katkılarının etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

Çalışmalarımın yürütülmesi sırasında fikir ve görüşleriyle yol gösteren Hocam Sayın Doç. Dr. Hale Gürbüz'e çok teşekkür ederim.

Özellikle deneysel çalışmalarımda fikir, görüş ve dinamizmi ile her türlü maddi ve manevi desteği benden esirgemeyen çok kıymetli Hocam Sayın Prof. Dr. A. Nusret Bulutçu'ya bu desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmam sırasında yakın ilgi ve yardımını gördüğüm sayın Dr. Perviz Sayan'a, değerli arkadaşlarım Ar. Gör. A. Abdullah Ceyhan'a, Kimya Yük.Müh. Askar İlyaskarov'a, Ar. Gör. Burcu Kuşkay'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle yazım aşamasında destek ve yardımını benden esirgemeyen arkadaşım Gonca Çavdar'a ve yaşantımın her safhasında olduğu gibi, eğitimim sırasında da desteklerini bir an olsun bırakmayan, yoluma ışık olan anneme, kardeşime ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Ağustos 2002 Necati ERKAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
SEMBOL LİSTESİ **ix**
ÖZET **xi**
SUMMARY **xii**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. KURAMSAL **3**
2.1. Sodyum Boratlar 3
2.1.1. Boraks Dekahidrat (Sodyum Tetraborat Dekahidrat) 5
2.1.2. Boraks Pentahidrat (Sodyum Tetraborat Pentahidrat) 7
2.1.3. Boraks Tetrahidrat (Sodyum Tetraborat Tetrahidrat) 7
2.1.4. Susuz Boraks 8
2.2. Boraks Dekahidrat ve Boraks Pentahidrat Üretimi 8
2.3. Kristalizasyon 9
2.3.1. Çözünürlük Karakteristikleri 10
2.3.2. Aşırı Doygunluk 11
2.3.3. Çözelti Stabilitesi ve Metastabil Bölge 13
2.3.4. Nükleasyon 14
2.3.5. Kristal Büyümesi 16
2.3.5.1. Kristal Büyüme Hızı Ölçüm Yöntemleri 20
2.3.6. Kristal Büyümesi Üzerine Safsızlıkların Etkisi 23

3. DENEYSEL KISIM **31**
3.1. Deney Sistemi 31
3.2. Deneylerin Yürütülüşü 32
3.3. Deneysel Sonuçlar 33
3.3.1. Saf Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluğa Bağlı Olarak Değişimi 33
3.3.2. Sodyum Hidroksit Safsızlığının Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarına Etkisi 37
3.3.2.1. % 0.5 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltisinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi 38

3.3.2.2. % 1.0 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltisinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi 40
3.3.2.3. % 1.5 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltisinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi 42
3.3.3. Borik Asit Safsızlığının Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarına Etkisi 44
3.3.3.1. % 0.2 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi 45
3.3.3.2. % 0.4 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi 47
3.3.3.3. % 0.6 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi 49
3.4. Sonuçların Değerlendirilmesi 50

GENEL SONUÇLAR **59**

KAYNAKLAR **61**

ÖZGEÇMİŞ **63**

KISALTMALAR

RPM : Karıştırma hızı

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Boraks Dekahidratın Organik Çözücülerde Çözünürlüğü	7
Tablo 2.2.	Boraks Pentahidratın Organik Çözücülerde Çözünürlüğü	7
Tablo 2.3.	Sekonder Nükleasyon Tipleri	16
Tablo 2.4.	Nükleasyon ve Büyüme Kinetiği Korelasyonları	29
Tablo 3.1.	Deney Koşulları	33
Tablo 3.2.	Saf Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları	34
Tablo 3.3.	% 0.5 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları	38
Tablo 3.4.	% 1 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları…….....	40
Tablo 3.5.	% 1.5 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları …….....	42
Tablo 3.6.	% 0.2 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme deneylerinin Sonuçları	45
Tablo 3.7.	% 0.4 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme deneylerinin Sonuçları	47
Tablo 3.8.	% 0.6 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme deneylerinin Sonuçları	49

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Na_2O-B_2O_3- H_2O Sistemi Çözünürlük İzotermleri 4
Şekil 2.2 : Na_2O-B_2O_3- H_2O Sistemi (30 °C) 4
Şekil 2.3 : Na_2O-B_2O_3-H_2O Sistemi (20 °C, 30°C, 35 °C) 5
Şekil 2.4 : Boraks Hidratların Çözünürlük –Sıcaklık eğrisi 6
Şekil 2.5 : Çözünürlük Karakteristikleri 11
Şekil 2.6 : Aşırı Doygunluk Bölgeleri..... 13
Şekil 3.1 : Deney Sistemi: Laboratuar Ölçeğinde Akışkan Yataklı Kristalizör 31
Şekil 3.2 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (saf ortam) 35
Şekil 3.3 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (saf ortam, T^*=30.4)..... 36
Şekil 3.4 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 0.5 $NaBO_2$ katkılı)..... 39
Şekil 3.5 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 0.5 $NaBO_2$ katkılı) 39
Şekil 3.6 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 1 $NaBO_2$ katkılı) 41
Şekil 3.7 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 1 $NaBO_2$ katkılı) 42
Şekil 3.8 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 1.5 $NaBO_2$ katkılı) 43
Şekil 3.9 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 1.5 $NaBO_2$ katkılı) 44
Şekil 3.10 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 0.2 NaB_5O_8 katkılı) 46
Şekil 3.11 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 0.2 NaB_5O_8 katkılı) 46
Şekil 3.12 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 0.4 NaB_5O_8 katkılı) 47
Şekil 3.13 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 0.4 NaB_5O_8 katkılı)..... 48
Şekil 3.14 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 0.6 NaB_5O_8 katkılı) 49
Şekil 3.15 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 0.6 NaB_5O_8 katkılı) 50
Şekil 3.16 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda $NaBO_2$ Katkısında Sıcaklık ile Değişimi 51
Şekil 3.17 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda $NaBO_2$ Katkısında Aşırı Doygunluk ile Değişimi .. 52
Şekil 3.18 : Boraks Dekahidrat Büyüme Hızının Farklı Miktarlarda $NaBO_2$ Katkısında Aşırı Doygunluk ile Değişimi 52
Şekil 3.19 : Boraks Dekahidrat Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda $NaBO_2$ Katkısında Doymamışlık Derecesi ile Değişimi 53

Şekil 3.20 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda NaB_5O_8 Katkısında Sıcaklık ile Değişimi 54
Şekil 3.21 : Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda NaB_5O_8 Katkısında Aşırı Doygunluk ile Değişimi ... 55
Şekil 3.22 : Boraks Dekahidrat Büyüme Hızının Farklı Miktarlarda NaB_5O_8 Katkısında Aşırı Doygunluk ile Değişimi 56
Şekil 3.23 : Boraks Dekahidrat Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda NaB_5O_8 Katkısında Doymamışlık Derecesi ile Değişimi 57
Şekil 3.24 : Saf-$NaBO_2$ Katkısı Durumlarında Oluşan Kristal Resimleri 57
Şekil 3.25 : Saf-NaB_5O_8 Katkısı Durumlarında Oluşan Kristal Resimleri 58

SEMBOL LİSTESİ

A : Kristal yüzey alanı (m^2)
a : Büyüme birimlerinin alanı (m^2)
B : Nükleasyon hızı ($m^{-1}.l^{-1}.dk^{-1}$)
B^0 : Nükleasyon hızı ($m^{-1}.l^{-1}.dk^{-1}$) (Tablo 2.4)
C : Herhangi bir andaki çözelti konsantrasyonu ($kmol.m^{-3}$)
C^* : Doygunluk çözelti konsantrasyonu ($kmol.m^{-3}$)
C_i : Ara yüzeydeki çözelti konsantrasyonu ($kmol.m^{-3}$)
C_i : Safsızlık konsantrasyonu ($kmol.m^{-3}$) (Tablo2.4)
c : Safsızlık konsantrasyonu (ppm)
D : Kristalize olan maddenin difüzyon katsayısı ($m^2.s^{-1}$) (Eşitlik 2.10)
D : Lineer çözünme hızı ($m.s^{-1}$) (Eşitlik 3.5)
G : Toplam lineer büyüme hızı ($m.s^{-1}$)
g : Büyüme mertebesi (-)
h : Step yüksekliği (m)
K : Langmuir sabiti ($mg^{-1}.dm^3$)
K_G : Toplam büyüme hız sabiti
k : Boltzman sabiti (J/°K)
k_b : Nükeasyon hız sabiti
k_d : Kütle transfer katsayısı ($m.s^{-1}$)
k_r : Yüzey reaksiyon hız sabiti
L : Karakteristik boyut (m) (Eşitlik 2.15)
L : Aktif merkezler arası mesafe (m) (Eşitlik 2.23)
L_2 : Alınan kristallerin ortalama boyutu (m)
L_1 : Beslenen aşı kristallerinin ortalama boyutu (m)
m_1 : Beslenen aşı kristali ağırlığı(g)
m_2 : Deney sonrası alınan kristal ağırlığı (g)
M_T : Süspansiyon yoğunluğunun nükleasyon hızı üzerindeki etkisi (g kristal/litre.çözelti)
n : Step yoğunluğu ($g.m^{-3}$)
R_G : Kütlesel birikim hızı ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
R : Kristal büyüme hızı
S : Aşırı doygunluk oranı (-)
t : Süre (s)
T : Sıcaklık(°C)
T^* : Doygunluk sıcaklığı (°C)
u : Step ilerleme hızı ($m.s^{-1}$)
v : Yüzey büyüme hızı ($g.m^{-2}s^{-1}$)
V : Safsızlık varlığında step büyüme hızı (m/s)
V_o : Saf ortamdaki step büyüme hızı (m/s)
ΔC : Mutlak aşırı doygunluk ($kmol.m^{-3}$)
ΔT : Mutlak aşırı soğuma (°C)
σ : Bağıl aşırı doygunluk oranı(-)

δ : Durgun film kalınlığı (m)
β : Yüzey şekil faktörü (-)
α : Hacim şekil faktörü (-)
θ_{eq} : Adsorbsiyon faktörü (-)
γ : Serbest step enerjisi (J/m)
$\bar{v}$: Ortalama lineer büyüme hızı (ms^{-1})
ρ_c : Kristal yoğunluğu ($Kg.m^{-3}$)
x : Safsızlık konsantrasyonu (mol fraksiyonu)
σ_c : Kritik bağıl aşırı doygunluk

ÖZET

Son yıllarda önemleri gittikçe artan boratlar genel tanımıyla bor oksit içeren minerallerdir. Bor oksit içeren minerallerin sayısının çok fazla olmasına rağmen, boraks bor endüstrisindeki en önemli mineraldir. Boraks ve diğer borat mineralleri Türkiye ve ABD başta olmak üzere çok az sayıdaki ülke tarafından üretilmektedir. Türkiye, Kırka/Eskişehir'de yer alan çok büyük boraks rezervlerine sahip bulunmaktadır.

Saf boraks dekahidrat üretimi, tinkal konsantresinin –2.5 cm boyuta indirgenmesinden sonra, proseste devrettirilen sıcak ana çözelti/su karışımında çözülmesi ve elde edilen çözeltinin kıvamlaştırıcı ve filtrelerde berraklaştırılmasından sonra vakum kristalizörlerinde kristalizasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Kristalizasyon, rafine ürünün özelliklerini etkileyen en önemli kademedir.

Boraks dekahidrat yüksek aşırı doygunluktaki çözeltilerde polikristal yapısında kristallenme eğilimi gösterir. Polikristal yapı ve aglomer oluşumu üründe zayıf mekanik dayanıklılık ve düşük saflık oluşturması nedeniyle istenmez ve bu sorun iki farklı yöntem ile önlenebilir. Bunlar:

1. Kristalizasyonun düşük aşırı doygunlukta gerçekleştirilmesi: Bu yöntemin dezavantajı büyük kristalizör hacimleri gerektirmesidir.
2. Kristal şeklinin modifiye edilmesi için bazı katkıların kullanılması: Çözeltide doğal olarak bulunan bazı safsızlıkların veya çözeltiye ilave edilen bazı katkı maddelerinin kristal büyüme hızını ve/veya kristal şeklini etkilediği bilinmekle birlikte, bu yöntemin dezavantajı ilave edilen maddelerin de ürün yapısında ek bir safsızlık oluşturmasıdır.

Bu çalışmada, boraks dekahidratın kristal büyüme ve çözünme hızları üzerinde sodyum hidroksit ve borik asit bileşiklerinin katkı maddesi olarak etkileri araştırılmıştır. Kullanılan bu katkı maddeleri çözeltide sodyum metaborat (NaOH ilavesinde) veya sodyum pentaborat (H_3BO_3 ilavesinde) oluşumuna ve çözeltinin Na_2O/B_2O_3 mol oranının stokiometrik orana göre değişmesine neden olmaktadır. Deneysel çalışma laboratuar tipi akışkan yataklı kristalizörde ve aşı kristalli ortamda yapılmış, büyüme ve çözünme hızları farklı katkı maddesi konsantrasyonlarında aşırı doygunluğun fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Sonuçlar her iki katkı maddesinin incelenen koşullarda boraks dekahidrat kristalizasyonunda, hem doygunluk sıcaklığını değiştirerek termodinamik bir etki gösterdiğini, hemde büyüme ve çözünme hızlarını azaltarak kinetik bir etki gösterdiğini ortaya koymaktadır.

SUMMARY

Borates have gained great importance in recent years. A large number of minerals contain boric oxide, but borax is the most important mineral for the borates industry. Borax and many other borate minerals are produced in a limited number of country dominated by US. and Turkey. Turkey has the huge borax deposits in Kırka/Eskişehir.

In the production of refined borax decahydrate, the upgraded tincal ore are crushed to –2.5 cm and dissolved in hot water/recyled mother liquor. The resultant strong solution is clarified in large thickeners, filtered and then fed to vacuum crystallizers. Crystallization is the most important step affecting the properties of refined product. Borax decahydrate is readily crystallizes in polycrystalline habit at high supersaturations. To prevent that, the following two methods can be applied.

1. Performing crystallization at low supersaturation which requires very big crystallizer volume
2. Using some additives to modify the crystal habit. Although it is known that trace amount of impurities present in the solution or additives added to the solution can influence the crystal growth rate and/or habit, this method introduce additional impurities to the product crystals.

In this study the effects of sodium hydroxide and boric acid as additives on the crystal growth and dissolution rates of borax decahydrate were examined. In fact, the given additives changes the Na_2O/B_2O mole ratio of the solution. Addition of sodium hydroxide and boric acid causes the formation of sodium metaborate and sodium pentaborate, respectively. Experiments were performed in a fluidized bed crystallizer with added seed. The growth and dissolution rates were determined as a function of supersaturation at different level of additive concentration. It is concluded that both additives have thermodynamic effect on the growth of borax decahydrate by shifting saturation temperatures and show a kinetic effect by retarding the growth and dissolution rates.

1.GİRİŞ ve AMAÇ

Dünya bor rezervlerinin büyük bir kısmının Türkiye'de yer alması nedeniyle, ülkemiz bor mineralleri ve bileşiklerinin üretiminde söz sahibi ülkelerden biridir. Dünya bor piyasasında ülkemizin etkinliğinin daha fazla arttırılması açısından bor ürünlerinin mevcut üretim yöntemlerinin geliştirilmesi, proses verimlerinin artırılması, yeni üretim yöntemleri geliştirilmesi ve ürün kalitesinin artırılmasına yönelik çalışmalar büyük önem taşımaktadır.

Na_2O-B_2O_3-H_2O sisteminde $60^{\circ}C$'nin altında stabil olan ve en önemli bor ürünlerinden biri olan boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), -2.5cm boyuta indirgenmiş tinkal konsantresinin sıcak su/ana çözelti karışımı içinde çözülmesi sonucunda elde edilen konsantre çözeltilerin kıvamlaştırıcılarda berraklaştırılması ve süzülmesinden sonra vakum kristalizörlerinde kristalizasyonu ile üretilmektedir.

Ürün kalitesini belirleyen en önemli adım olan kristalizasyon işleminde birçok problem ile karşılaşılmaktadır. Boraks dekahidratın polikristal ve aglomer oluşturma eğilimi, istenen kristal boyutundan daha büyük, ancak mekanik dayanıklılığı düşük ürün oluşumuna neden olabilmektedir. Ayrıca polikristal ve aglomer oluşumu nedeni ile kristallerin ana çözeltiden etkin olarak ayrılamaması sonucunda saflığı istenen standartların altında olan ürün elde edilmektedir.

Kristalizasyon ile ilgili olarak gerçekleştirilen birçok çalışmada, kristal büyüme hızı ve ürün özelliklerinin kristalizasyon ortamına ilave edilen bazı katkı maddeleriyle değiştirilebileceği ve istenen şekilde kontrol edilebileceği ortaya konulmuştur. Boraks dekahidrat kristalizasyonundaki aglomerasyon ve polikristal oluşumu problemlerinin ortadan kaldırılması için iki farklı yöntem kullanılması mümkün olabilir. Bunlar:

1. Kristalizasyonun düşük aşırı doygunluk değerlerinde gerçekleştirilmesi ile büyüme hızının kontrol edilmesi
2. Kristal büyüme hızı ve şeklinin çeşitli katkı maddelerinin ilave edilmesiyle değiştirilmesi

Bu yöntemlerin her ikisinin de bazı dezavantajları bulunmaktadır. Düşük aşırı doygunluk değerlerinde gerçekleştirilen kristalizasyonda, belli bir üretim kapasitesinin sağlanması için kristalizör hacimlerinin büyük olması gerekirken, kristalizasyon ortamına katkı maddesi ilave edilmesi birçok durumda kaçınılmaz olarak sistemde ek bir safsızlık oluşturmaktadır.

Boraks dekahidrat kristalizasyonu Na_2O/B_2O_3 oranı saf boraks ile aynı olan stokiometrik çözeltilerde gerçekleştirilmektedir. Stokiometrik olmayan koşullardaki kristalizasyon ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma yer almamaktadır. Bu nedenle stokiometrik olmayan koşulların sürekli kristalizasyon üzerindeki etkilerinin modellenebilmesi için, MSMPR tipi bir sistemde kristalizasyon kinetiğinin ve ürün özelliklerinin incelenmesi gereklidir. Literatürde stokiometrik olmayan koşullarda büyüme ve çözünme hızları ile ilgili bilgilerin de bulunmaması nedeniyle, bu çalışmanın temel amacı boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızları üzerinde stokiometrik olmayan koşulların etkisinin öncelikle akışkan yataklı bir kristalizörde belirlenmesidir.

Boraks çözeltilerinin stokiometrisinin değiştirilmesi doygun çözeltiye sodyum hidroksit veya borik asit ilave edilmesiyle gerçekleştirilebilir. Sodyum hidroksit katkısı;

$$Na_2B_4O_7 + 2\ NaOH \longrightarrow 4NaBO_2 + H_2O \qquad (1.1)$$

reaksiyonuna göre sodyum metaborat oluşumuna neden olarak çözeltinin Na_2O/B_2O_3 oranını artırmakta, borik asit ilavesi ise;

$$Na_2B_4O_7 + 6\ H_3BO_3 \longrightarrow 2Na\ B_5O_8 + 9\ H_2O \qquad (1.2)$$

reaksiyonuna göre sodyum pentaborat oluşumuna ve çözeltinin Na_2O/B_2O_3 oranının azalmasına neden olmaktadır. Bu yöntem ile hem kristal büyüme hızı ve şekli üzerinde etkisi olabilecek katkılar ilave edilmekte, hem de bu katkılar sodyum ve borat iyonlarından meydana geldiği için aslında ek bir safsızlık oluşturmamaktadır. Bu çalışmadan elde edilecek sonuçlar doğrultusunda, bu konudaki araştırmaların sürekli sistemlerin modellenmesinde uygulanmak üzere genişletilmesi mümkün olacaktır.

2. KURAMSAL

2.1. Sodyum Boratlar

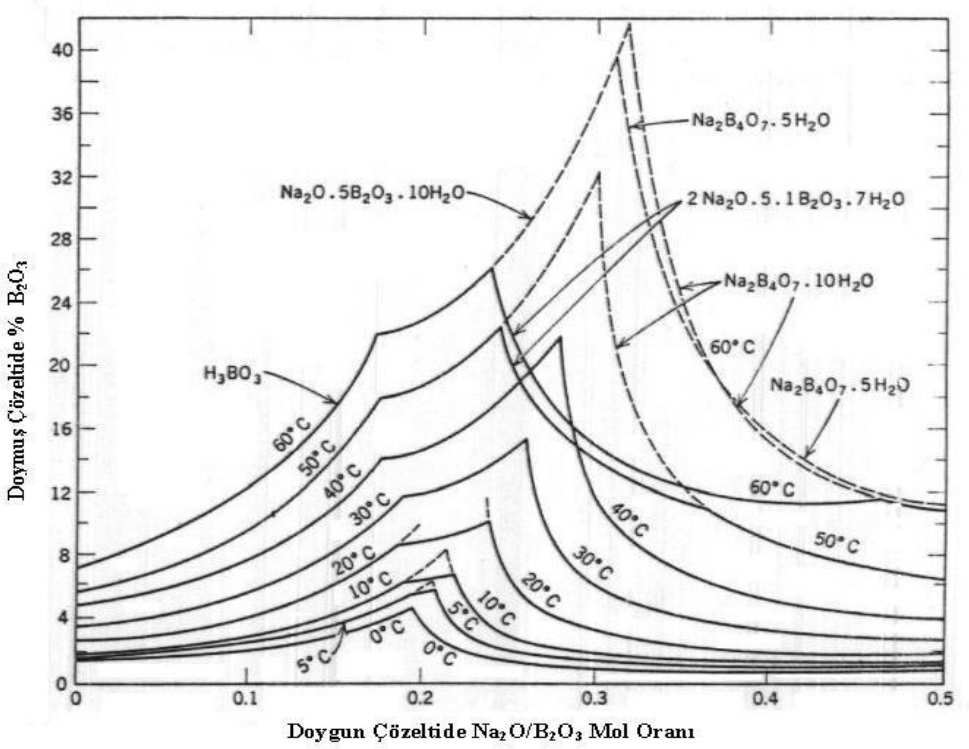
B_2O_3 radikali içeren bir bileşik olan borik asitin tuzları ya da esterleri olan "boratlar" ın ticari açıdan en önemlileri boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), uleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) ve kolemanittir ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$). Bu mineraller dünyada sınırlı sayıda ülke tarafından üretilmekte ve dünya üretiminin %90'ı ABD ve Türkiye tarafından gerçekleştirilmektedir [1].

Na_2O-B_2O_3-H_2O üçlü sistemi bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Sborgi tarafından yapılan araştırmanın sonuçlarına göre sistemde, 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda 7 tane borat fazı bulunmaktadır (borik asit ve sodyum hidroksitin çeşitli hidratlarının dışında). Bunlar:

1. 1:5 Borat dekahidrat: $Na_2O.5B_2O_3.10H_2O$
2. 1:2 Borat dekahidrat: $Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$
3. 1:2 Borat pentahidrat: $Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$
4. 1.1 Borat oktahidrat: $Na_2O.B_2O_3.8H_2O$
5. 1:1 Borat tetrahidrat: $Na_2O.B_2O_3.4H_2O$
6. 1:1Borat monohidrat: $Na_2O.B_2O_3.H_2O$
7. 2.1 Borat monohidrat: $2Na_2O.B_2O_3.H_2O$

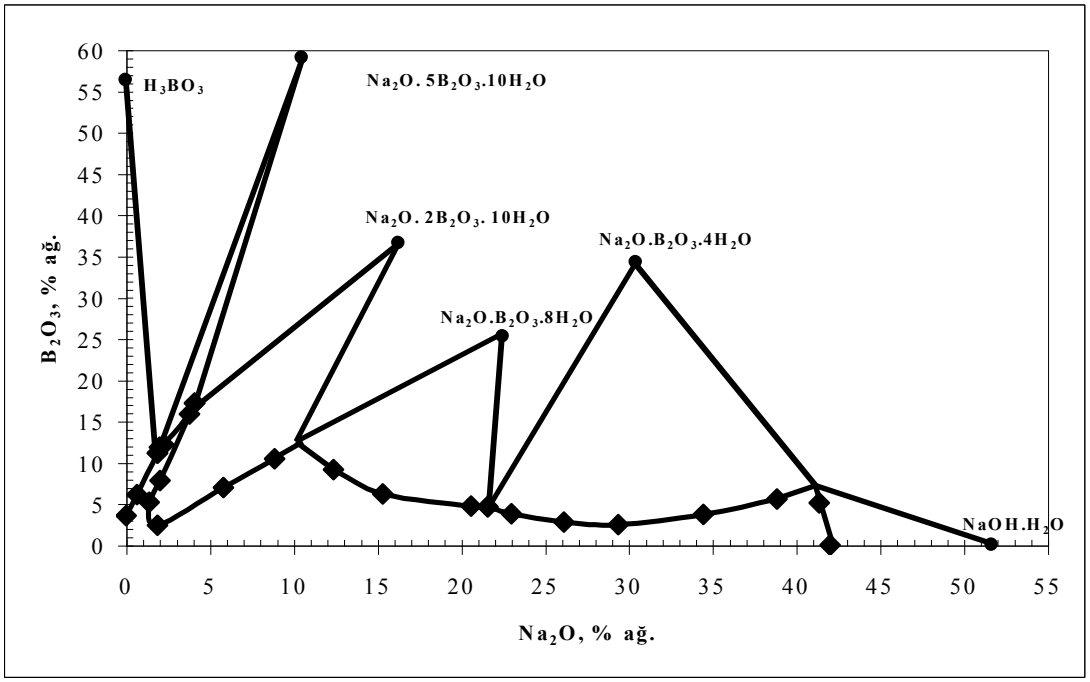
Belirtilen fazların hepsinin birlikte sistemde bulunması ise ancak sınırlı sıcaklık aralığında mümkündür [2].

Bir asit, bir baz ve sudan oluşan Na_2O-B_2O_3-H_2O sisteminin faz diyagramı Şekil 2.1'de 0-60 °C sıcaklık aralığı için verilmiştir.



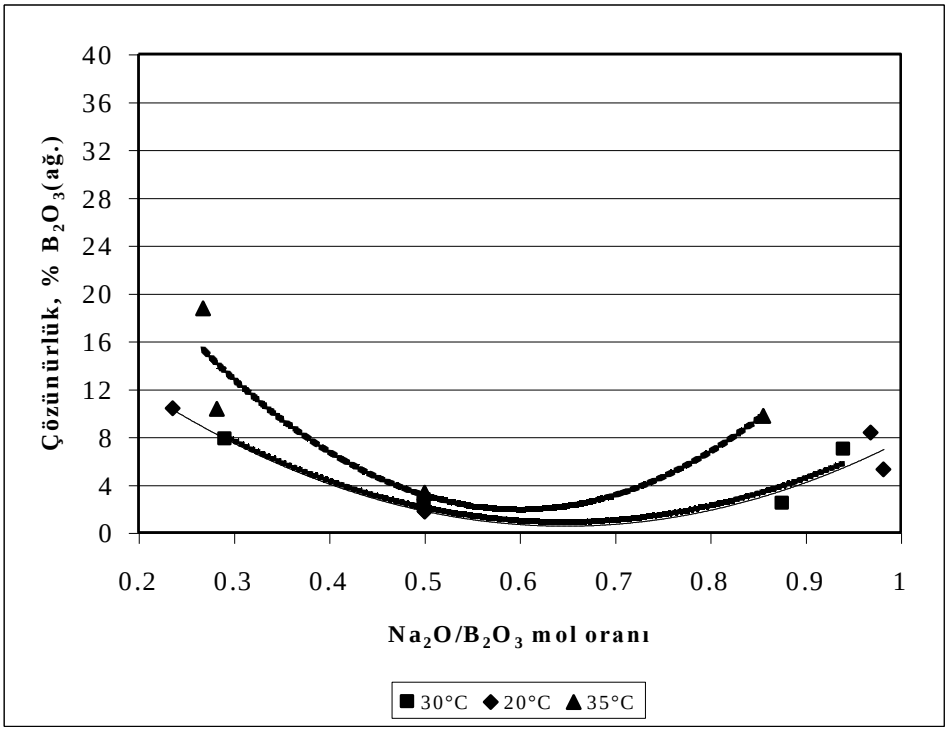
Şekil 2.1. Na_2O-B_2O_3-H_2O Sistemi Çözünürlük İzotermleri [3]

Şekil 2.2'de ise 30°C'deki çözünürlük izotermi ve bu sıcaklıkta sistemde mevcut olan katı faz bileşimleri ayrıntılı olarak gösterilmektedir [4].



Şekil 2.2. Na_2O-B_2O_3-H_2O Sistemi (30 °C) [4].

Şekil 2.1 ve 2.2'den görüldüğü gibi doygun boraks çözeltilerine borik asit ilave edilmesi çözeltinin B_2O_3 cinsinden ifade edilen çözünürlüğünü önemli ölçüde artırmaktadır. Çözünürlük sıcaklığa bağlı olarak Na_2O/B_2O_3 mol oranının 0.2-0.3 olduğu durumda maksimum değerine ulaşmaktadır.



Şekil 2.3. Na_2O-B_2O_3-H_2O Sistemi (20 °C, 30°C, 35 °C) [4].

Şekil 2.3'de literatürden alınan çözünürlük verilerine göre doygun çözeltinin Na_2O/B_2O_3 mol oranının 0.2-1 aralığındaki değerleri için çözelti konsantrasyonunun değişimi verilmektedir [4].

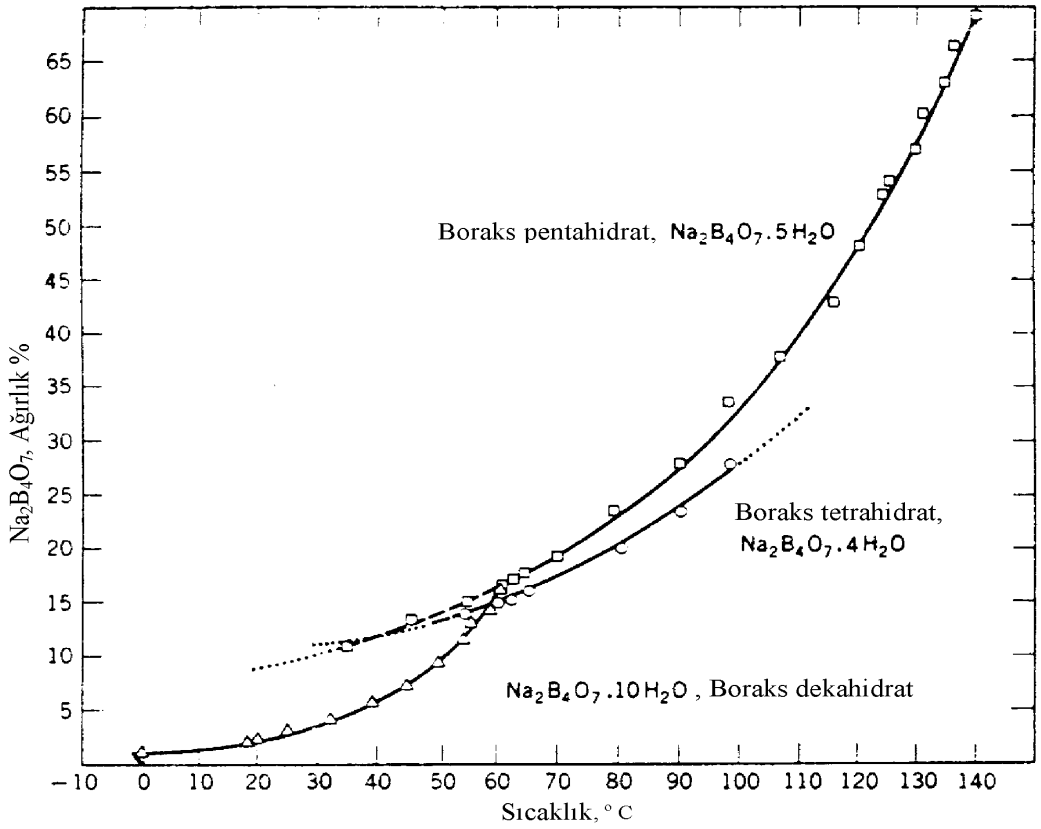
Doygun boraks çözeltilerine NaOH ilave edildiğinde ise çözünürlük önce azalmakta, sonra artmaktadır. Na_2O-B_2O_3-H_2O sisteminde en yüksek çözünürlüğe sahip olan katı faz sodyum pentaborat dekahidrattır ($Na_2O.5B_2O_3.10H_2O$) [5].

2.1.1. Boraks Dekahidrat (Sodyum Tetraborat Dekahidrat)

Boraks dekahidrat doğada boraks minerali (tinkal) olarak bulunur. Boraks dekahidrat ticari olarak en önemli boratlardan biridir. Sulu çözeltilerinden monoklinik prizmalar şeklinde kristallenen boraks dekahidratın kristal yapısı kristalizasyon şartlarının değiştirilmesi ile ve çözeltiye çeşitli katkı maddelerinin ilave edilmesiyle değiştirilebilir. 17.5 $^{\circ}$C'de seyreltik çözeltide çözünme ısısı 26.35 kcal/mol, doygun çözeltide ise 20.46 kcal/mol olarak belirlenen boraks dekahidratın Şekil 2.4'de

verilen Çözünürlük-Sıcaklık eğrisine göre 60.6-60.8 °C'de boraks dekahidrat ile boraks pentahidrat arasında bir geçiş sıcaklığı bulunmaktadır. Bu sıcaklığın üstündeki bir doygun çözeltiye boraks dekahidrat ilave edildiğinde katı faz boraks pentahidrat kristallerine dönüşerek çözünür. Geçiş sıcaklığı çözeltide mevcut safsızlıklardan etkilenmektedir. Örneğin doygun sodyum sülfat çözeltileri içinde 49.3 °C'ye, doygun sodyum klorür çözeltileri içinde 39 °C'ye düşmektedir.

Tek kristal üzerinde yapılan X-ışınları kırınım analizleri sonucunda, borat iyonunun boraks dekahidrat yapısında $[B_4O_7(OH)_4]^{-2}$ şeklinde bulunduğunu ve böylece 10 mol suyun 2 tanesinin hidroksil grupları halinde, sekiz tanesinin ise kristal suyu halinde yapıda yer aldığı gösterilmiştir. Bu şekilde $Na_2[B_4O_7(OH)_4].8H_2O$ formülü ile gösterilen boraks dekahidratın yapısı NMR çalışmalarıyla da desteklenmiştir [5-7].



Şekil 2.4. Boraks hidratların Çözünürlük –Sıcaklık eğrisi [3].

Boraks çözeltisinin pH değeri, çözelti konsantrasyonun artmasıyla çok az artış gösterir. İyi bir tampon etkisine sahiptir. % 0.1'lik bir çözeltinin pH'ı 9.2 iken % 4.1'lik bir çözeltinin pH'ı 9.3 değerindedir. Boraks dekahidratın, boraks pentahidrata dehidratasyon ısısı 59.149 kJ/mol.su, tetrahidrata dehidratasyon ısısı ise

54.074 kJ/mol.su olarak verilmektedir. Boraks dekahidratın organik çözücülerde çözünürlüğü Tablo 2.1'de verilmektedir [8].

Tablo 2.1. Boraks Dekahidratın Organik Çözücülerde Çözünürlüğü

Çözücü	Sıcaklık, °C	% Ağırlık
%86.5 Gliserin	20	47.1
%98.5 Gliserin	20	52.6
Etilen Glikol	25	41.6
Dietilen Glikol	25	18.6
Metanol	25	19.9
Aseton	25	0.50
Etil asetat	25	0.14

2.1.2. Boraks Pentahidrat (Sodyumum Tetraborat Pentahidrat)

Bu sodyum borat fazı pentahidrat olarak tanımlanmasına rağmen, gerçekte iyi oluşmuş kristallerin 5 değil 4.67 mol kristal suyu içerdiği ve $Na_2B_4O_7$ $4.67H_2O$ formülü ile gösterilebileceği bilinmektedir. Boraks pentahidratın X-ışınları kırınım analizleri sonucunda da yapısal formülün $Na_2[B_4O_7(OH)_4]$ 2.67 H_2O şeklinde olduğu belirlenmiştir [9].

Rombohedral yapıda kristallenen boraks pentahidrat çözeltilerinin pH değeri boraks dekahidratınkiler ile aynıdır. Sudaki çözünürlük değeri Şekil 2.4'de verilen boraks pentahidratın organik çözücülerdeki çözünürlüğü Tablo 2.2'de verilmektedir [8].

Tablo 2.2. Boraks Pentahidratın Organik Çözücülerde Çözünürlüğü

Çözücü	Sıcaklık, °C	% Ağırlık
Etilen Glikol	25	31.2
Propilen Glikol	25	21.9
Dietilen Glikol	25	10.0
Metanol	25	16.9

Şekil 2.4'den görüldüğü gibi, 58.2 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda sulu çözeltilerde boraks pentahidrat, boraks tetrahidrata (kernit) göre metastabildir. 60.6-60.8 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ise boraks dekahidrata göre metastabildir.

2.1.3. Boraks Tetrahidrat (Sodyum Tetraborat Tetrahidrat)

Şekil 2.4'de sudaki çözünürlüğü verilen boraks tetrahidrat ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) sulu çözeltilerinden monoklinik yapıda kristallenir. Yapısal formülü $Na_2[B_4O_6(OH)_4]$.3 H_2O olan bu bileşik 58.2 °C'den 95 °C'ye kadar stabil olan fazı oluşturur. Ancak

kristalizasyon hızının düşük olması nedeniyle 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda metastabil fazdan ancak kristalizayon hızı daha yüksek olan boraks pentahidrat kristallenir.

2.1.4. Susuz Boraks

$Na_2B_4O_7$ formülü ile gösterilen bu sodyum borat fazı çeşitli kristal yapılarında ve camsı yapıda bulunabilir. Boraks hidratların dehidratasyonu ile elde edilir. 600-700 °C'nin üstünde stabildir ve 742 °C'de inkongruent olarak ergir. Susuz boraks camları, suda hidratlara göre çok yavaş çözünür. 25 °C'de metanoldeki çözünürlüğü % 16.7 dir [10].

2.2. Boraks Dekahidrat ve Boraks Pentahidrat Üretimi

Boraks deka ve pentahidratların üretimi büyük ölçüde sodyum borat cevherlerinden yapılmaktadır. Sodyum borat cevherlerinin üretimi ise başlıca ABD, Türkiye ve Arjantin'de gerçekleştirilmektedir. ABD'de tüm üretim, Boron Bölgesi'ndeki United States Borax & Chemical Corp. tarafından gerçekleştirilirken, Türkiye'deki tinkal cevherinin işlenmesi Eskişehir-Kırka'da Etibank tarafından yapılmaktadır [1,8].

Sodyum boratların üretimi genel olarak, cevherin öğütülmesinden sonra su veya sodyum borat içeren bir ana çözelti içinde çözülmesine dayanan yaş bir proses şeklinde yürütülür. Su yada ana çözeltide çözünen sodyum boratların gang minerallerinden çökeltme ve/veya filtrasyonla ayrılmasından sonra, berrak çözeltiden sodyum boratların üretimi kristalizasyonla sağlanır.

Etibank Kırka Boraks İşletmeleri'nde dünyanın en büyük tinkal yatakları açık ocak madenciliği ile işletilmektedir. Yataktan çıkarılan cevher cinsine ve konumuna bağlı olarak ağırlıkça %23-29 B_2O_3 içermektedir. Tinkal yatağında üç farklı cins cevher bulunmaktadır. Bunlar:

1. Camsı Cevher: Yataktaki oranı düşük olan bu cevher rekristalize olmuş boraks dekahidrattan oluşur.
2. Tabakalı Cevher: Yatağın yaklaşık olarak % 10'unu oluşturan bu cevher cinsi ağırlıkça % 27-29 B_2O_3 içerir.
3. Bileşik Cevher: Yatağın % 90'ını oluşturan bu cevher %23-25 B_2O_3 tenörüne sahiptir.

Cevher içindeki suda çözünmeyen maddelerin montmorillonit cinsi kil ve dolomitten oluştuğu belirlenmiştir. Bu maddelerin oranı bileşik cevherde % 50 kil ve % 50 dolomit halindedir ve yapıya az miktarda üleksit de girmektedir. Tabakalı cevherde ise suda çözünmeyen maddelerin çoğunluğunu dolomit oluşturmaktadır. Yataktan çıkarılan tinkal cevheri öncelikle konsantratör tesisinde zenginleştirilmektedir. Bu amaçla cevher önce kademeli bir kırma-öğütme aşamasından geçirilmekte ve 1 mm'nin üzerindeki fraksiyon bir yıkama ve sınıflandırma kademesi ile ince killerden ayrılmaktadır. Zenginleştirme sırasında özellikle yumuşak yapılı, kolay dağılan killer ayrılmaktadır. Zenginleştirme sırasında özellikle yumuşak yapılı, kolay dağılan killer ayrışarak süspansiyona geçmektedir. Türbülans şartlarda yapılan mekanik karıştırma sonucu killer yanında, dolomit ve tinkal de kısmen parçalanarak süspansiyonda asılı kalmaktadır. 1 mm' den büyük olan fraksiyonla karıştırılarak, sonuçta tenörü % 32-33 B_2O_3 olan ve % 6-8 nem içeren bir konsantre elde edilmektedir [11].

Konsantre tinkal bor türevleri tesisinde, sistemde devreden ana çözelti ile sıcakta çözülmekte ve bir seri, filtreden geçirilip berraklaştırıldıktan sonra, bir vakum kristalizöründe soğutularak 60°C'de pentahidrat veya 46°C'de dekahidrat kristallendirilmektedir [8].

2.3. Kristalizasyon

Kütle ve ısı transferi olaylarının aynı anda gerçekleştiği ve hidrodinamik şartlar, çözeltide bulunan safsızlıklar gibi birçok faktörden etkilenen karmaşık bir işlem olan kristalizasyon basit olarak bir çözeltideki çözünmüş maddenin çözeltiden ayrılarak katı hale geçmesidir. Bir çözeltide kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerek şart; sıvı fazdan katı faza kütle transferini sağlayacak bir itici gücün olması yani çözeltinin "aşırı doygun" halde bulunmasıdır. Ancak çözeltinin aşırı doygun olması kristalizasyonun gerçekleşmesi için tek başına yeterli olmamaktadır. Bu açıdan ele alındığında kristalizasyonun genel olarak üç aşamadan oluştuğu söylenebilir. Bunlar:

1. Kristalizasyonun başlaması için gerek şart olan aşırı doygunluğun oluşturulması.

2. Aşırı doygun çözeltide stabil kristal nükleilerinin oluşması.

3. Aşırı doygunluk itici gücünün etkisi ile çözeltiden, nükleilere kütle transferinin gerçekleşmesi sonucu kristal büyümesinin sağlanması.

2.3.1. Çözünürlük Karakteristikleri

Kristalize olan bir sistemin çözünürlük karakteristiği kristalizasyon prosesinin analizinde gerekli olan en önemli özelliklerden biridir.

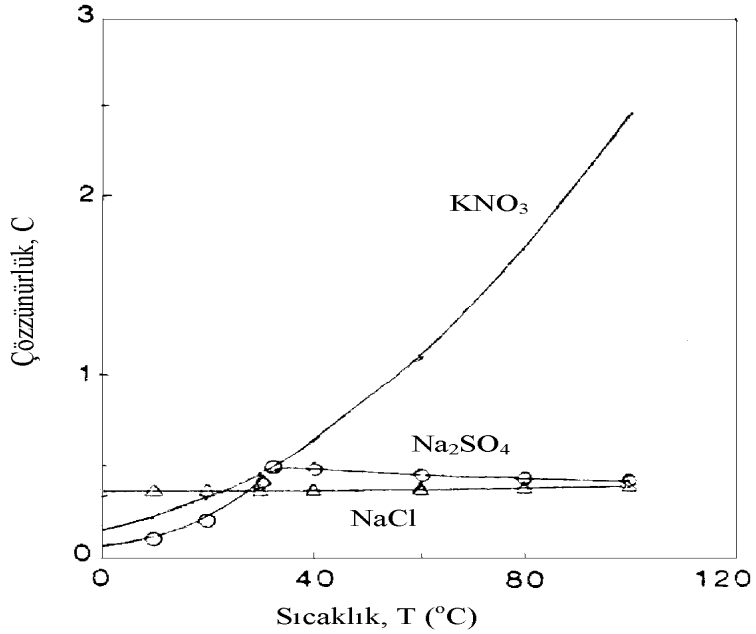
İki yada daha fazla maddeden oluşan homojen bir sıvı faz olan bir çözelti belli bir sıcaklıkta çözünmüş maddenin katı fazı ile denge halinde ise "doygun çözelti" olarak tanımlanır. Doygun çözeltinin, dengede olduğu katı faz cinsinden konsantrasyonu ise maddenin o sıcaklıktaki "doygunluk konsantrasyonu" yada "çözünürlüğü"dür.

Bir çözeltinin bileşimi, yani içerdiği çözünmüş madde veya maddelerin konsantrasyonları farklı şekillerde ifade edilebilir. Kristalizasyon ile ilgili uygulamalarda en çok kullanılan konsantrasyon tanımları, kmol/m^3 veya mol/dm^3 cinsinden ifade edilen "molar konsantrasyon" ya da g çözünen madde/100 g çözücü, g çözünen madde/100g çözelti cinsinden ifade edilen "ağırlık konsantrasyonu"dur.

Çözünürlük, çözünen maddenin tanecik boyutu, çözeltide bulunan safsızlıklar gibi faktörlerden etkilenmekle birlikte temel olarak sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bir maddenin çözünürlük karakteristiği kristalizasyon yönteminin seçimini belirleyen en önemli faktördür. Literatürde, çözünürlük verilerinin korelasyonu ile ilgili olarak yapılmış çalışmalar sonucunda çözünürlüğün sıcaklığa bağlı olarak değişimi ile ilgili olarak en çok kullanılan eşitliğin, C* çözünürlük ve T $^{\circ}$C cinsinden sıcaklık olmak üzere

$$C^*=A + BT + CT^2 +\ldots\ldots \qquad (2.1)$$

şeklinde bir polinom olduğu belirtilmektedir. Şekil 2.5'de üç farklı tipte çözünürlük karakteristiğine sahip olan bazı maddelerin çözünürlük eğrileri örnek olarak gösterilmektedir [12,13].



Şekil 2.5. Çözünürlük Karakteristikleri [12]

2.3.2. Aşırı Doygunluk

Doygunluk şartlarında sahip olabileceği çözünmüş madde konsantrasyonlarından daha yüksek bir konsantrasyona sahip olan çözelti termodinamik olarak denge durumunda değildir ve "aşırı doygun çözelti" olarak tanımlanır. Kristalizasyon proseslerinde itici güç olan "aşırı doygunluk" farklı şekillerde ifade edilmektedir. C, çözelti konsantarayonu ve C^*, doygunluk konsantrasyonu olmak üzere, en çok kullanılan aşırı doygunluk ifadesi konsantrasyon itici gücü ΔC, olarak tanımlanandır.

$$\Delta C = C - C^* \qquad (2.2)$$

Bunun dışında 2.3 ve 2.4 eşitlikleri ile tanımlanan aşırı doygunluk oranı, S, ve bağıl aşırı doygunluk σ'da yaygın olarak kullanılmaktadır.

$$S = C / C^* \qquad (2.3)$$

$$\sigma = \Delta C / C^* = S - 1 \qquad (2.4)$$

Aşırı doygunluğun ifade edilmesinde kullanılan diğer bir terim "aşırı soğuma" ΔT' dir. Genellikle tek bileşenli sistemlerde, özellikle de kolay ölçülebilen bir özellik

olması ile tercih edilen aşırı soğuma itici gücü de, T çözelti sıcaklığı, T^* doygunluk sıcaklığı olmak üzere

$$\Delta T = T^* - T \qquad (2.5)$$

eşitliği ile tanımlanır.

Kristalizasyon için gerek şart olan aşırı doygunluğun oluşturulmasında sistemin çözünürlük karakteristiklerine bağlı olarak farklı yöntemler kullanılır. Bunlar:

1. Soğutma: Çözünürlüğü sıcaklıkla önemli ölçüde artan maddeler için uygulanır.

2. Vakum Soğutması: Çözünürlüğü sıcaklıkla orta derecede artan maddelerde adyabatik evaporasyon sonucu oluşan soğuma etkisi aşırı doygunluğu oluşturur.

3. Buharlaştırma: Çözünürlüğü sıcaklıkla çok az değişen veya ters çözünürlüğe sahip olan maddeler durumunda, aşırı doygunluk çözücünün buharlaştırılması ile oluşturulur.

4. İkinci Bir Çözücü İlavesi: Çözeltiye, ana çözücü ile karışabilen ve çözünen madde için çözücü etkisi düşük olan bir diğer çözücünün ilave edilmesi sonucu çözünen maddenin karışımdaki çözünürlüğünün azalması ile aşırı doygunluk meydana gelir.

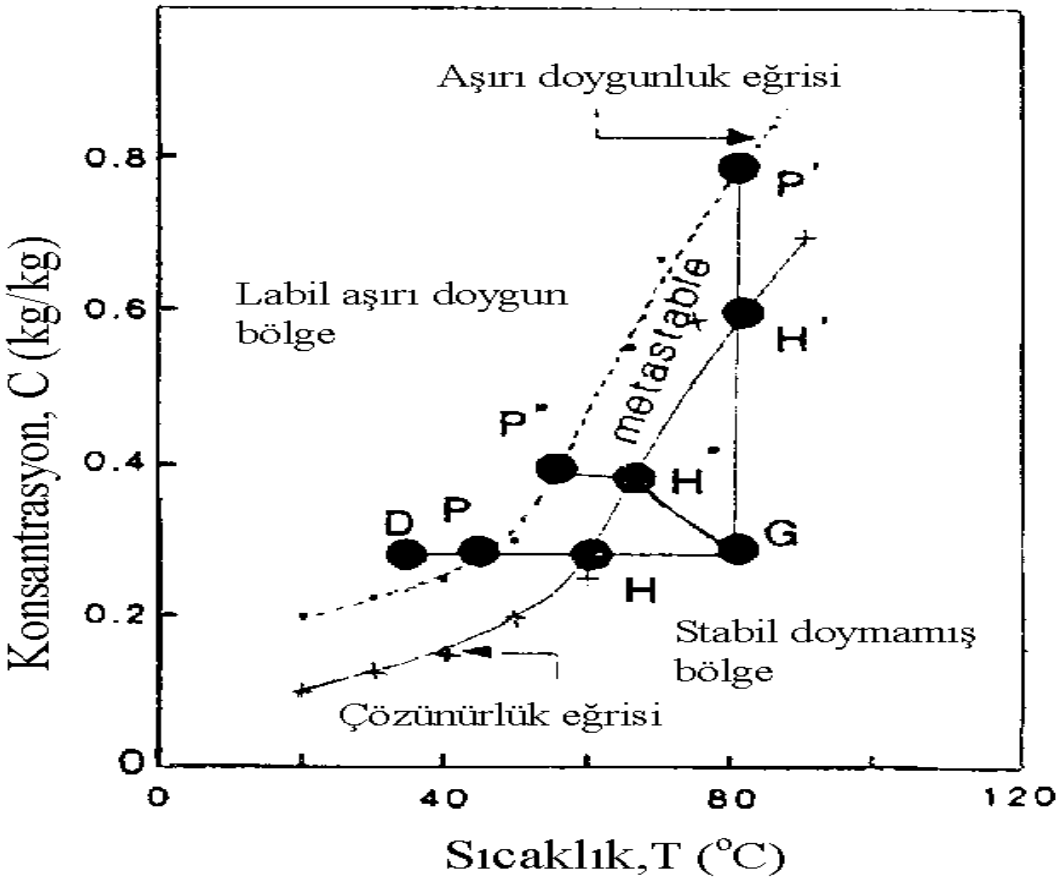
5. Reaktif Kristalizasyon: Aşırı doygunluk iki bileşen arasındaki kimyasal reaksiyon ile oluşturulur ve bu sistemlerde reaksiyon karışımı ürün açısından doygun hale geldikten sonra, aşırı doygunluğun oluşum hızı reaksiyon hızı ile belirlenir.

Aşırı doygunluk yaratılmasında daha az kullanılan yöntemler ise ters osmoz ve basınç değişimi gibi yöntemlerdir.

Bir çözeltinin kristalizasyon şartlarındaki konsantrasyonu (C), ölçülebilirse ve bu şartlardaki doygunluk konsantrasyonu (C^*) biliniyor ise 3.2-3.4 eşitliklerine göre aşırı doygunluk belirlenebilir. Operasyon şartlarında çözelti konsantrasyonunun belirlenmesi ya doğrudan analiz yöntemi ile ya da dolaylı olarak çözeltinin konsantrasyonuna bağlı olarak değişen yoğunluk, kırılma indisi, iletkenlik vb. bir fiziksel özelliğinin ölçülmesi ile yapılabilir. Bu yöntemlerin bir çoğu laboratuar ölçeğinde uygulandığında hassas sonuçlar vermekle birlikte, belirtilen özelliklerin konsantrasyon haricinde sıcaklığa bağlı olarak da değişmeleri endüstriyel ölçekte uygulanmalarında bazı problemler ortaya çıkartmaktadır [12,13].

2.3.3. Çözelti Stabilitesi ve Metastabil Bölge

Aşırı doygunluk kavramı ilk kez Oswald tarafından 1897'de labil (stabil olmayan) ve metastabil aşırı doygunluk olarak sınıflandırılmıştır. Yapılan kapsamlı çalışmalar sonucunda Miers tarafından aşırı doygunluk ile kendiliğinden kristalizasyon arasında bir ilişki kurulmuş ve bir maddenin çözünürlük karakteristiğini gösteren doygunluk eğrisine benzer şekilde bir "aşırı doygunluk eğrisi" olduğu belirlenmiştir. Şekil 2.6'de Miers tarafından ortaya konulan ve aşırı doygunluk bölgelerini belirleyen doygunluk ve aşırı doygunluk eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Aşırı Doygunluk Bölgeleri [12]

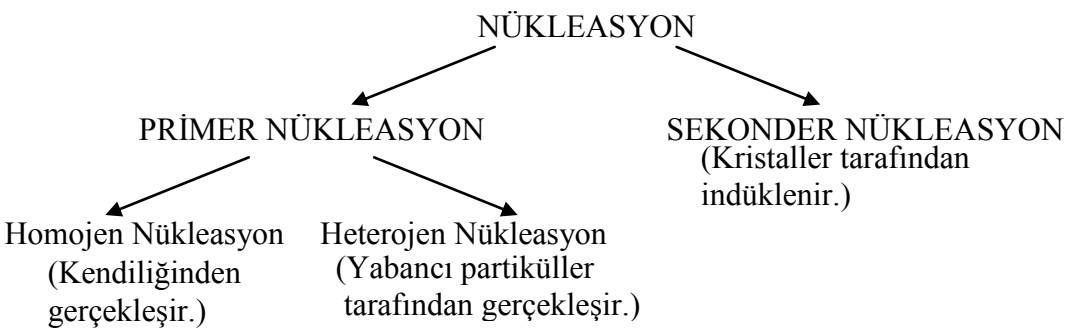
Şekil 2.6'de kesikli olarak gösterilen eğri kendiliğinden nükleasyonun meydana geldiği konsantrasyon ve sıcaklıkların alt sınırını gösteren "aşırı doygunluk" eğrisidir. Bir çok sistemde çözünürlük eğrisine hemen hemen paralel olan bu eğrinin yeri, aşırı doygunluğun birçok değişkene bağlı olarak değişmesi nedeniyle kesin değildir. Buna rağmen sınırları çözünürlük eğrisi ve aşırı doygunluk eğrisi tarafından üç bölge tanımlanmaktadır. Bunlar:

1. Çözünürlük eğrisinin altında kalan stabil çözelti bölgeleri: Bu bölgede kristalizasyonun gerçekleşmesi mümkün değildir.
2. Çözünürlük ve aşırı doygunluk eğrileri arasında kalan metastabil bölge: Bu bölge aşırı doygunluk itici gücü olmasına karşın nükleasyonun kendiliğinden gerçekleşmediği, ancak aşı kristali ilave edildiğinde büyümenin gerçekleştiği bölgeyi gösterir.
3. Aşırı doygunluk eğrisinin üstünde kalan labil bölge: Çözelti bileşiminin bu bölgede olması durumunda nükleasyon kendiğinden ve ani bir şekilde gerçekleşir.

Aşırı doygunluk eğrisinin yeri, diğer bir deyişle kendiliğinden nükleasyonun meydana geldiği aşırı doygunluk sınır değeri çözeltinin doygunluk sıcaklığı, hidrodinamik şartlar, soğutma hızı, ortamda bulunan safsızlıkların cins ve miktarları gibi etkenlere bağlı olarak değiştiğinden metastabil bölge genişliği de aynı etkenlere bağlı olarak değişmektedir. Endüstriyel kristalizasyon operasyonlarında kendiliğinden nükleasyonun önlenmesi ve kristal büyümesinin sağlanması için aşırı doygunluğu metastabil bölge sınırları içinde kontrol edilmesi gereklidir. Bu uygulamalarda tercih edilen aşırı doygunluk değeri, metastabil bölge genişliğinin ortalarındaki konsantrasyonlara karşılık gelmektedir. Bu nedenle operasyon şartlarında metastabil bölge genişliğinin bilinmesi ve aşırı doygunluğun ölçülerek kontrol edilmesi büyük önem taşımaktadır.

2.3.4. Nükleasyon

Aşırı doygun bir çözeltide kristalizasyonun gerçekleşmesi için çözelti içinde kristalizasyon aktif merkezi olarak etki edecek "nüklei" olarak adlandırılan çok küçük katı kütleciklerin yada embriyoların meydana gelmesi gereklidir. Nükleasyon mekanizmaları çok genel bir sınıflandırmaya göre aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Homojen Nükleasyon: Homojen bir sıvı içinde, stabil bir kristal nükleisinin kendiliğinden nasıl meydana geldiği tam olarak açıklanamamaktadır. Bu olayın aşırı doygun bir buhardan küçük damlacıkların kondense olmasına benzer şekilde yürüdüğü kabul edilmekle birlikte, kristalizasyonda nükleileri oluşturan atom, molekül gibi birimlerin belli bir kristal düzeninde yerleşmelerinin de gerekli olması homojen nükleasyonu daha karmaşık hale getirmektedir. Kendiliğinden nükleasyon olması için atom, iyon ya da moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşan çok küçük toplulukların (cluster) stabil olarak, çözünmeden ya da bozulmadan ortamda kalabilecekleri kritik bir boyuta ulaşmaları gerekir.

Heterojen Nükleasyon: Gerçekte homojen nükleasyonun gerçekleşmesi çok zor sağlanabilen bir durumdur. Bunun nedeni aşırı doygun bir çözeltinin çok küçük atmosferik tozlarla bulaşması durumunda bile, bu yabancı partiküllerin aktif merkezler olarak, yani heteronükleiler olarak etki etmesidir [12,13].

Çözeltide heteronüklei merkezlerinin bulunması, homojen nükleasyona göre daha düşük aşırı doygunluk veya aşırı soğuma değerlerinde nükleasyonun başlamasına neden olur ve heterojen nükleasyonda meydana gelen serbest enerji değişimi, homojen nükleasyonda meydana gelen serbest enerji değişimine göre daha düşüktür [12,13].

Sekonder Nükleasyon: Ortamda çözünmüş maddenin kristallerinin bulunması durumunda nükleasyon homojen ve heterojen nükleasyona göre çok daha düşük aşırı doygunluklarda meydana gelir. Sekonder nükleasyonda katı-sıvı ara yüzeyindeki kristal yüzeyinin özellikleri önemli bir rol oynamaktadır. Deneysel çalışmaların birçoğu nükleasyonun meydana gelmesinde kontak sekonder nükleasyon mekanizmasının etkin olduğunu ortaya koymuştur. Tablo 2.3'de sekonder nükleasyonun meydana gelme şekilleri özetlenmiştir [12,13].

Tablo 2.3. Sekonder Nükleasyon Tipleri [12]

TİP	NEDEN
1. Başlangıçta meydana gelen bölünme	Kuru aşı kristalleri üzerindeki kristal tozlar
2. İğne şeklindeki yapıların bölünmesi	Ana kristaller üzerindeki dentritlerin kırılması
3. Polikristal bölünmesi	Aglomeraların kırılması
4. Kayma gerilimi nükleasyonu	Büyüyen kristal yüzeylerinde akışkanın uyguladığı kayma gerilimi
5. Kontak nükleasyonu	Kristal-kristal, kristal-karıştırıcı, kristal-kap yüzeyleri arasındaki çarpışmalar

Birim zamanda, birim çözücü kütlesinde meydana gelen nüklei sayısı olarak tanımlanan nükleasyon hızı B aşağıda verilen yarı ampirik eşitlikle ifade edilebilir.

$$B=k_b M_T^J \Delta C^b \qquad (2.6)$$

Primer nükleasyonun etkin olduğu durumda nükleasyon mertebesi b'nin değeri genellikle 2.5'den 10'a kadar değişirken, sekonder nükleasyonun etkin olduğu durumda 0.5-2.5 arasındadır. Nükleasyon hız sabiti k_b sıcaklığın, hidrodinamik şartların, safsızlıkların ve bazı kristal özelliklerinin fonksiyonudur. Eşitlikte M_T kristalizasyon ortamındaki süspansiyon yoğunluğunun nükleasyon hızı üzerindeki etkisini göstermektedir.

2.3.5. Kristal Büyümesi

Aşırı doygun bir çözelti içinde kritik boyuttan daha büyük olan stabil nükleilerin oluşmasından sonra bu tanecikler büyümeye başlarlar. Büyüme bir kristalin her bir yüzeyinin ilerlemesi şeklinde meydana gelir ve ayrı ayrı yüzeylerin birbirlerine göre bağıl büyüme hızları kristalin şeklini belirler.

Kristal büyümesinin incelendiği birçok teorik ve deneysel çalışma sonunda büyüme mekanizmaları ile ilgili farklı teoriler geliştirilmiştir. Bu teorilerin en önemlileri:

1- Yüzey enerjisi teorileri

2- Adsorbsiyon tabakası teorileri

3- Kinematik teoriler

4- Difüzyon-reaksiyon teorilerdir.

Yüzey enerjisi teorileri ile ilgili ilk çalışmaları yapan Gibbs, serbest yüzey enerjisi minimum olan bir akışkan damlacığının en stabil durumda olmasına benzer şekilde, sabit sıcaklık ve basınçta ana çözelti ile dengede olan bir kristalin de toplam yüzey enerjisinin minimum olması gerektiğini ileri sürmüştür. Bu konuda daha sonra yapılan çalışmalarda da bir kristalin denge durumundaki şeklinin bu kristalin her bir yüzeyinin serbest enerjilerine bağlı olduğu ve yüzeylerin serbest enerjilerine orantılı bir hızla büyüdüğü belirtilmiştir. Yüzey enerjisi teorileri ile ilgili kantitatif kanıtların yetersizliği nedeniyle bu teoriler günümüzde temel bir kabul görmemekle birlikte bu konudaki araştırmalar devam etmektedir.

Gibbs-Volmer teorisi olarak bilinen bir adsorbsiyon teorisi ise kristal büyümesini termodinamik etkilere dayandırmaktadır. Bu teoriye göre kristali oluşturan atom, molekül ya da iyonlar kristal yüzeyine ulaştıklarında kristalin kafes yapısına hemen entegre olmazlar ve yüzey entegrasyonu olarak adlandırılan bir olay ile yüzey üzerinde önce serbest bir şekilde hareket ederler. Bu olay sonucunda kristal çözelti ara yüzeyinde çözelti ile dinamik dengede olan gevşek bir adsorbsiyon tabakası meydana gelir. Adsorbsiyon tabakalarındaki atom molekül ve iyonlar yüzeyde uygun aktif merkezler bulduklarında kristalin kafes yapısı içine giderler ve bu olayın devam etmesi ile yüzey oluşumu tamamlanır. İkinci bir tabakanın oluşması iki boyutlu bir yüzey nükleisinin oluşumu ile başlar.

Adsorbsiyon teorisine dayandırılan diğer bir model olan Kosel modeline göre ise, düz kristal yüzeyleri monoatomik yükseklikteki tabakalar olan steplerin ilerlemesi ile büyümektedir. Monoatomik stepler kenarlarında kink olarak isimlendirilen kıvrımlar, yüzey üzerinde gevşek olarak adsorblanmış atom, molekül veya iyonlar veya boşluklar içerirler ve kristalize olan birimler bu aktif merkezlere yerleşerek kristal büyümesini gerçekleştirirler. Yeni bir stepin meydana gelmesi ise yine yüzey nükleasyona ile gerçekleşir.

Tabaka tabaka büyüme şeklindeki ideal büyümenin çok az madde için geçerli olduğunu belirten Frank ise kristal büyümesinde yüzeylerde bulunan dislokasyonların özellikle de vida tipi (screw) dislokasyonların önemli rol oynadığını belirtmiştir. Kristal yüzeyinde meydana gelen bu tür dislokasyondan sonra ise

büyümenin spiral büyüme şeklinde devam ettiği belirlenmiş ve Burton, Cabrera ve Frank tarafından aşağıdaki eşitlikle ifade edilen kinetik teori geliştirilmiştir.

$$R= A.\sigma^2.\tanh (B/\sigma) \qquad (2.7)$$

Bu teoriye göre kristal büyüme hızı R, düşük aşırı doygunluk değerlerinde aşırı doygunluğa bağlı parabolik bir değişim, yüksek aşırı doygunluk değerlerinde ise lineer bir değişim göstermektedir.

Yine Frank tarafından geliştirilen kinematik teoriye göre bir kristalin tabakalı büyümesi önce stepin oluşması ve sonra bu stepin yüzey üzerinde ilerlemesi şeklinde iki proses içermektedir. Birbirlerinden farklı uzaklıktaki makrosteplerin hareketinin incelenmesi sonucunda bir stepin ilerleme hızının (u), diğer steplerin yakınlığına, diğer bir değişle step yoğunluğuna bağlı olarak değiştiği ve yüzey büyüme hızının

$$v = h.n.u \qquad (2.8)$$

eşitliğine göre tanımlanabileceği belirlenmiştir. Eşitlikle h: step yüksekliği, n: step yoğunluğu ve u: step ilerleme hızıdır. Steplerin birbirinden uzaklığı arttıkça step ilerleme hızı artmaktadır.

Difüzyon teorisi üzerinde çalışan Noyes ve Whitney kristal yüzeyinde madde birikimi ile meydana gelen büyümenin esas olarak diffüzyonal bir proses olduğunu ve çözünmenin tam tersi bir olay şeklinde gerçekleştirdiğini belirterek kütlesel birikim hızını

$$\frac{dm}{dt} = k_m .A.(C-C^*) \qquad (2.9)$$

eşitliği ile tanımlamışlardır. Büyüyen kristal yüzeyinde ince, durgun bir çözelti filmi meydana geldiği varsayımı ile 2.9 eşitliği, kristalize olan maddenin diffüzyon katsayısı D ve durgun film kalınlığı δ ya bağlı olarak

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} .A.(C-C^*) \qquad (2.10)$$

şekline dönüştürülmüştür. Yapılan çalışmalarda, karıştırma olmayan durgun çözeltilerinde film kalınlığının 150 μm seviyelerinde olduğu, karıştırma etkisi ile

bunun hızla azalarak sıfıra ulaştığı belirtilmiştir. Ancak 2.10 eşitliğine göre film kalınlığının sıfır olduğu karıştırmalı sistemlerde kristal büyüme hızının sonsuz olması durumu pratikte geçerli olmadığından, sadece diffüzyon olayı kristal büyüme mekanizmasının açıklanmasında yetersiz kalmaktadır.

Miers tarafından kristal yüzeyinde çözelti konsantrasyonun doygunluk değerinde olmadığı ve belli bir aşırı doygunluk gösterdiği belirlendikten sonra yapılan çalışmalarda ise, kristalizasyonun önce kristalize olan birimlerin kristal yüzeyine diffüzyonu, daha sonra bu birimlerin kristal kafes yapısına yerleşmesini sağlayan 1.derece bir reaksiyon şeklinde yürüdüğü belirtilmiştir. Diffüzyon-reaksiyon teorisi olarak tanımlanan bu teoriye göre kristal büyüme hızı, k_d diffüzyonla gerçekleşen kütle transferi katsayısı ve k_r yüzey reaksiyonu hız sabiti olma üzere aşağıda verilen eşitliklerle belirlenir.

$$\frac{dm}{dt} = k_d.A.(C - C_i) \quad \text{diffüzyon} \qquad (2.11)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r.A.(C_i - C^*) \quad \text{reaksiyon} \qquad (2.12)$$

Kristal çözelti ara yüzeyindeki çözelti konsantrasyonu C_i'nin belirlenmesindeki zorluklar nedeni ile bu eşitliklerin pratik olarak kullanılmasındaki zorluklar sonucunda, C_i elimine edilerek 2.13 eşitliği ile verilen toplam büyüme hızı tanımlanmıştır.

$$\frac{dm}{dt} = K_G.A.(C - C^*)^g \qquad (2.13)$$

Kristal büyüme hızı sıcaklık, aşırı doygunluk, kristal boyutu ve şekli, hidrodinamik şartlar gibi birçok faktöre bağlı olarak değişen karmaşık bir özelliktir. Bu nedenle kristal büyüme hızının ifade edilmesinde genel olarak kabul edilen tek bir yöntem yoktur. Ancak, iyi tanımlanmış koşullarda kristal büyüme hızı, birim alanda meydana gelen kütlesel birikim hızı R_G, ortalama lineer büyüme hızı $\bar{v}$ veya toplam lineer büyüme hızı G ile ifade edilmektedir. Bu hız tanımları arasındaki ilişki

$$R_G = K_G.\Delta C^g = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} = \frac{3\alpha}{\beta}.\rho_c.G = \frac{3\alpha}{\beta}\rho_c.\frac{dL}{dt} = \frac{6\alpha}{\beta}.\rho_c.\frac{dr}{dt} =$$

$$\frac{6\alpha}{\beta}\rho_c.\bar{v} \qquad (2.14)$$

şeklindedir. Eşitliklerde kullanılan kristal hacim şekil faktörü α ve yüzey şekil faktörü β ise, L karakteristik boyut olmak üzere

$$m = \alpha.\rho_c.L^3 \qquad (2.15)$$

$$A = \beta.L^2 \qquad (2.16)$$

eşitlikleri ile tanımlanır [13].

2.3.5.1. Kristal Büyüme Hızı Ölçüm Yöntemleri

Kristal büyüme hızlarının belirlenmesinde kullanılan ölçüm yöntemleri farklı temellere göre sınıflandırılabilir.

1. Ölçümde kullanılan kristal sayısına göre:

a) Tek kristal ölçüm yöntemleri

b) Çok sayıda kristalle gerçekleştirilen (popülasyon) ölçüm yöntemleri

2. Ölçümün gerçekleştirildiği aşırı doygunluk ve kristal boyutu parametrelerine göre:

a) Aşırı doygunluk ve kristal boyutunun büyüme süresince yaklaşık olarak sabit tutulduğu yöntemler (diferansiyel yöntem)

b) Aşırı doygunluk ve kristal boyutunun büyüme süresince önemli ölçüde değiştirildiği yöntemler (integral yöntem)

3. Kristal büyüme hızı verilerinin elde edildiği faza göre:

a) Büyüme hızının kristal özelliklerindeki (kütle veya boyut) değişimden belirlendiği yöntemler

b) Büyüme hızının çözelti konsantrasyonundaki değişimden belirlendiği yöntemler

4. Ölçümün gerçekleştirildiği sıcaklık profiline göre:

a) Sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen izotermal yöntemler

b) Değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen politermal yöntemler

Tek kristal hücresinde yapılan çalışmalar bir maddenin kristal büyüme mekanizması ile ilgili araştırmalarda kullanılmakta ve bu çalışmalarda genellikle kristal yüzeylerinin her birinin büyüme hızları ayrı ayrı belirlenmektedir. Kristalizör tasarımına yönelik çalışmalarda ise genellikle çok sayıda kristal ile akışkan yatak veya karıştırmalı kristalizör tipi sistemlerde yapılan ölçümler tercih edilmektedir. Büyük boyutlu ve çözelti içinde süspansiyon haline getirilmesi kolay olmayan kristallerin büyüme davranışlarının incelenmesinde de tek kristal hücresi tercih edilmektedir.

Tek kristal hücresinde yürütülen ölçümlerde ince bir paslanmaz çelik ya da tungsten tel ucuna sabitleştirilen kristal, ölçüm hücresine uygun şekilde yerleştirilir. Belli bir sıcaklık ve aşırı doygunluktaki çözelti hücreden belli bir hızda geçirilerek büyüme hızı belirlenmek istenen kristal yüzeyindeki ilerleme bir mikroskop yardımı ile belirlenir. Bu amaçla iç çapı 10-30 mm arasında değişen kristalizasyon hücreleri kullanılarak çözelti hızının ayarlanması mümkün olmaktadır.

Daha önce belirtildiği gibi genellikle kristalizör tasarımına yönelik yapılan çalışmalarda kristal büyüme hızı ölçümleri çok sayıda kristalin kullanıldığı bir akışkan yatak ya da karıştırmalı tank tipi kristalizörde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerde, toplam büyüme hızı aşı kristali kütlesinde meydana gelen değişimden ya da yine aşı kristali boyutunda meydana gelen değişimden 2.14 numaralı eşitlik yardımı ile belirlenebilir. Aşı kristali kütlesinde meydana gelen değişimlerin ölçülmesine dayanan deneysel yöntemlerde doğru sonuç elde edilmesi için bazı önlemler almak gereklidir. Bunlar:

1- Aşı kristallerinin seçimi: 2.14 numaralı eşitlikten görüldüğü gibi aşı kristali yüzey alanı kristal büyüme hızı hesaplarında kullanılan önemli bir parametrelerdir. Alan hesaplamalarında genellikle kristallerin hepsinin belli bir geometrik şekilde ve düzgün yüzeyli olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle seçilen aşı kristallerinin en azından makroskopik olarak düzgün yüzeylere sahip olması gereklidir.

2- Hacim ve yüzey şekil faktörlerinin belirlenmesi: Yine 2.14 numaralı eşitliğe göre yapılan hesaplamalarda kristallerin hacim ve yüzey şekil faktörlerinin büyüme sırasında değişmediği kabulü yapılmaktadır. Ancak bu varsayımın doğruluğunun aşı

kristallerinde ve büyüyen kristallerde şekil faktörlerinin belirlenmesi ile kontrol edilmesi ve herhangi bir değişim var ise hesaplamalarda dikkate alınması gereklidir.

3- Kristallerin ana çözeltiden ayrılması: Büyüme sonrası kristallerin ana çözeltiden ayrılması genellikle filtrasyon ve bunu izleyen bir yıkama işlemi ile yapılır. Yıkama işleminde kristali çözmeyen ve ana çözelti ile tamamen karışabilen bir sıvı kullanılarak kristal kütlesindeki değişimlerin önlenmesi gereklidir.

Laboratuar tipi akışkan yataklı kristalizörlerde yaklaşık 5 g civarında belirli bir boyut ve şekildeki aşı kristali kullanılır. Sıcaklığı hassas bir şekilde ayarlanan ve kontrol edilen aşırı doygun çözelti, aşırı kristallerinin büyüme bölgesinde uniform bir süspansiyon halinde akışkanlaşmasını sağlayan belirli bir hızda geçirilerek aşı kristallerinin büyümesi sağlanır. Deney süreleri aşı kristali kütlesinde doğru ölçülebilecek bir artış olmasını sağlayacak şekilde ayarlanır ve bu süre aşırı doygunluğu bağlı olarak 15 dakika ve 3 saat arasında değişir.

Karıştırmalı tank tipi kristalizörlerde de kristal büyüme hızları yine belirli bir miktardaki aşı kristalinin karıştırmalı bir kap içindeki aşırı doygun çözeltiye ilave edilmesinden sonra, akışkan yataklı kristalizörlerdekine benzer şekilde belirlenir. Bu tür çalışmalarda elde edilen sonuçların korelasyonu için, partikül/akışkan bağıl hızının karıştırıcı hızının fonksiyonu olarak belirlenmesi önemlidir.

Kristal büyüme hızlarının çözelti konsantrasyonundaki değişimlerin belirlenmesiyle ölçüldüğü yöntemlerde, aşırı doygun çözeltiye aşı kristali ilave edilmesinden sonra çözelti aşırı doygunluğundaki değişim izlenir. Aşırı doygunluktaki değişim izlenmesi sürekli veya belirli aralıklarla yapılan çözelti analizi ile gerçekleştirilir. Çözelti konsantrasyonunun belirlenmesi genellikle çözeltinin konsantrasyona bağlı olarak değişen iletkenlik, yoğunluk, kırılma indisi gibi özelliklerinin ölçümü ile yapılmaktadır. Bu sistemlerde toplam kütlesel büyüme hızı R_G, nükleasyon olmadığı varsayımı ile aşırı doygunluktaki değişime bağlı olarak kütle dengesinden belirlenir [13,14].

$$R_G.A.\Delta C^g = -d(\Delta C)/dt \qquad (2.17)$$

2.3.6. Kristal Büyümesi Üzerinde Safsızlıkların Etkisi

Kristalizasyon ortamında bulunan bazı safsızlıkların kristal büyümesi üzerinde belirgin bir etki gösterdiği bilinmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda bazı safsızlıkların büyümeyi tamamen engellediği, bazı safsızlıkların artırdığı, bazılarının ise sadece belli yüzeyler üzerinde seçimli olarak etki gösterdikleri belirlenmiştir.

Safsızlıkların kristal büyüme hızları üzerindeki etkileri de farklı mekanizmalarla açıklanmaktadır. Bazı safsızlıklar çözeltinin yapısal özelliklerini değiştirerek veya doygunluk konsantrasyonunu değiştirerek büyüme hızları üzerinde etki ederken, bazıları kristal-çözelti ara yüzeyindeki adsorbsiyon tabakasının özelliklerini değiştirerek kristalize olan birimlerin kafes yapısına entegrasyonunu etkilemektedir. Yapılan birçok çalışmada safsızlıkların farklı kristal yüzeylerine seçimli olarak adsorbe olmaları sonucunda bu yüzeylerin büyüme hızlarını azalttığı belirtilmiştir. Bir safsızlığın bu şekilde bir etki göstermesi için ise bütün kristal yüzeyini kaplaması gerekmemektedir. Safsızlıkların kristal yüzeyinde adsorblanabilecekleri üç farklı merkez olduğu kabul edilmektedir. Bunlar kristal yüzeyindeki steplerde mevcut olan kinkler (kıvrımlar), steplerin kendileri veya üst yüzeyleridir. Yine safsızlık etkisi üzerinde yapılan çalışmalarda belirlenmiş olan bir sonuç da, büyüme üzerinde etkisi olan bir safsızlığın çözünme hızı üzerinde mutlaka etkili olmadığıdır [13].

Safsızlıkların kristal büyümesi üzerindeki etkileri nedeniyle, endüstriyel kristalizasyon proseslerinde seçilmiş bazı safsızlıklar kristal ürünün kristal şeklini ve kalitesini değiştirmede kullanılmaktadır.

Kristal büyüme hızları, kristal şekli ya da morfolojisi üzerinde safsızlıkların etkilerinin belirlenmesi günümüzde de birçok araştırmanın konusu olmaya devam etmektedir.

Ulrich ve Mohammed tarafından yapılan bir çalışmada 14 farklı inorganik bileşiğin sodyum klorürün büyüme hızı üzerindeki etkileri tek kristal hücresinde yapılan ölçümlerle incelenmiştir. Bu çalışmada etkisi incelenen safsızlıklar deniz suyunda bulunan ve sodyum klorürün solar havuzlarda yada endüstriyel kristalizörlerdeki kristalizasyonu üzerinde önemle etkisi olduğu düşünülen $MgCl_2.6H_2O$, KCl, $SrCl_2$, NaBr, NaI, NaF, Na_2SO_4, $NaBO_2.4H_2O$, Na_2CO_3, $Na_2SiO_2.9H_2O$, $ZnSO_4$, $CuSO_4.5H_2O$ ve $K_4Fe(CN)_5$' dir. Çalışmada elde edilen sonuçlar:

1. $ZnSO_4$, $MgCl_2.6H_2O$, KCl, $SrCl_2$, NaBr ve NaI' ün NaCl'ün çözünürlülüğünü değiştirerek kristal büyümesi üzerinde termodinamik etki gösterdiklerini
2. $ZnSO_4$, $MgCl_2.6H_2O$, KCl, $SrCl_2$ ve NaI' ün kristal büyümesi üzerinde gösterdiği kinetik etkinin çok düşük olduğu, $PbCl_2$ ve $K_4Fe(CN)_6$ bileşiklerinin ise çok düşük miktarlarda bile kristal büyümesini önemli ölçüde değiştirdiklerini
3. Na_2SO_4, NaF ve $NaBO_4.4H_2O$ bileşiklerinin belli aşırı doygunluk değerlerine kadar sodyum klorür kristalinin büyümesini tamamen durdurduğunu, belli aşırı doygunluk değerlerinden sonra ise kristalin büyüme hızının aşırı doygunluk değerine bağlı olarak arttığını ve saf ortamdaki büyüme hızına ulaştığını
4. Na_2CO_3, $NaSiO_2 . 9H_2O$ ve $CuSO_4 . 5H_2O$ bileşiklerinin ise büyüme hızı üzerinde çalışılan koşullarda ölçülebilen belirgin bir etkisinin olmadığını ortaya koymaktadır [15].

Safsızlıkların kristal büyüme hızı üzerindeki etkilerinin incelendiği birçok çalışmada kristal büyüme hızını safsızlık konsantrasyonuna bağlı olarak tanımlayan farklı matematiksel modeller kullanılmıştır. Mullin ve Kubota tarafından yapılan bir çalışmada, belli bir safsızlığın kristal büyümesi üzerindeki etkisinin belirlenmesinde kullanılan model, safsızlığın "etkinlik faktörü" tanımına dayandırılmaktadır. Bu tanımlamaya göre bir safsızlığın kristal büyümesini engellemede gösterdiği etki safsızlığın etkinlik faktörüne ve kristal yüzeyinin adsorbe olan safsızlık tarafından kaplanma miktarına bağlı olarak değişmektedir [16].

Herhangi bir safsızlık varlığında kristalin step büyüme hızı Davey ve Mullin tarafından adsorbsiyon faktörüne (θ_{eq}) bağlı olarak

$$\frac{V}{V_o} = 1 - \theta_{eq} \qquad (2.18)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır. Eşitlikte V, safsızlık varlığında step büyüme hızı; V_o, ise saf ortamdaki step büyüme hızıdır. Bu eşitliğe göre adsorbsiyon faktörü, yani safsızlığın kristal yüzeyini kaplama derecesi $\theta_{eq}=1$ olduğunda step hızı (V) sıfır olur. Ancak, kristal büyümesinin tamamen durması için yüzeyin tamamen safsızlık ile kaplanmış olmasının gerekmediği bilinmektedir. Yüzeyin tamamen kaplanması, aslında yüzeyde adsorbsiyon için uygun olan aktif merkezlerin safsızlık tarafından doldurulması olarak tanımlanmaktadır ve adsorbsiyona uygun olan aktif merkezlerin

sayısı hem kristalize olan madde cinsine, hem de safsızlık cinsine bağlı olarak değişmektedir. Eğer belli bir kristal-safsızlık kombinasyonu için mevcut aktif merkezlerin sayısı sınırlı ise $\theta_{eq}=1$ durumunda da step büyüme hızı sıfır olmaz. Bu nedenle Mullin ve Kabota, bir safsızlığın kristal büyümesi üzerindeki etkisini sadece adsorbsiyon faktörüne değil aynı zamanda safsızlığın etkinlik faktörüne (α) bağlayan

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \alpha\theta_{eq} \qquad (2.19)$$

eşitliği ile tanımlamışlardır.

Kristalin bağıl step ilerleme hızının (V/V_0), safsızlık konsantrasyonu (x) ile ilişkisinin belirlenmesi için Langmuir izoterminin uygun olduğu varsayılarak

$$\theta_{eq} = \frac{K.x}{1 + K.x} \qquad (2.20)$$

eşitliği kullanılmış ve bağıl step ilerleme hızı safsızlık konsantrasyonunun fonksiyonu olarak

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{\alpha K.x}{1 + K.x} \qquad (2.21)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır. Araştırmacılar yüzey büyüme hızının step büyüme hızı ile orantılı olduğu varsayımıyla bağıl yüzey büyüme hızını

$$\frac{G}{G_0} = 1 - \frac{\alpha.K.x}{1 + K.x} \qquad (2.22)$$

eşitliği ile tanımlamışlar ve bu modeli literatürden aldıkları farklı kristal - safsızlık kombinasyonlarının kristal büyüme verilerine uygulamışlardır [16].

2.22 eşitliğine göre $\alpha>1$ durumunda bağıl step hızı safsızlık konsantrasyonu artarken önce hızlı bir azalma gösterir ve düşük bir safsızlık konsantrasyonu değerinde sıfıra ulaşır.

Tanımlanan modelin, Albon ve Danning tarafından yapılan ve sakroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) kristallerinin büyüme hızına rafinozun ($C_{18}H_{32}O_{16}$) safsızlık olarak etkisinin incelendiği çalışma sonuçlarına uygulanması sonucu bu sistemin $\alpha>1$ durumu için

iyi bir örnek oluşturduğu ve modele uygun olarak, bağıl step hızının safsızlık konsantrasyonundaki artışla hızla azalarak sıfıra ulaştığı görülmüştür.

$\alpha=1$ durumunda ise bağıl büyüme hızı model gereğince asimptotik olarak sıfıra yaklaşmaktadır. Bu duruma örnek olarak model, Davey ve Mullin tarafından yapılan ve amonyum dihidrojen fosfat kristallerinin {100} yüzeylerinin büyüme hızına $FeCl_2$ ve $AlCl_3$ safsızlıklarının incelendiği çalışma sonuçlarına uygulanmıştır. Her iki durumda da bağıl step hızlarının safsızlık konsantrasyonundaki artışla asimptotik olarak sıfıra yaklaştığı ve $FeCl_3$ için $\alpha=1.18$, $AlCl_3$ için $\alpha=1.04$ olması nedeniyle bu sistemlerin $\alpha=1$ durumuna örnek olarak modele iyi bir uyum gösterdiği belirtilmiştir.

$\alpha<1$ durumunda adsorblanan safsızlıklar arasındaki uzaklık yüzey nükleisinin kritik boyutundan, $\theta_{eq} = 1$ olması halinde bile daha büyük olduğu için step büyüme hızı sıfıra yaklaşmaz. Ancak sıfırdan büyük bir değere asimptotik olarak yaklaşır. Bu duruma örnek olarak incelenen madde sitemleri ise Black ve arkadaşları tarafından çalışılmış olan L-Asparagin-L-Glutamik Asit (safsızlık) sistemi ile Blirnakov ve Nikolaeva tarafından çalışılan KBr-Alifatik Karboksilik Asitler (safsızlık) sistemleridir [16].

Kubota ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada da sabit sıcaklık ve sabit safsızlık konsantrasyonunda kristal büyüme hızının çözelti aşırı doygunluğuna bağlı olarak değişimini tanımlayan bir model oluşturularak, yine literatürden elde edilen sonuçlara modelin uygulanması sonucu geçerliliği incelenmiştir [17].

Düşük aşırı doygunluk değerlerinde ($\sigma<<1$) safsızlık etkinlik faktörü

$$\alpha = \frac{\gamma.a}{k.T.\sigma.L} \qquad (2.23)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Eşitlikte γ serbest step enerjisi, a kristal büyümesini meydana getiren birimlerin boyutu , k Boltzman sabiti ve σ bağıl aşırı doygunluktur. L ise safsızlıkların adsorbe olabileceği aktif merkezler arasındaki mesafedir, sadece safsızlığın adsorbsiyon karakteristiğine bağlı olarak değişir ve safsızlık konsantrasyonundan etkilenmez. Yine daha önce açıklandığı gibi adsorbsiyon faktörü θ_{eq} Langmuir eşitliği ile tanımlandığında, c ppm cinsinden safsızlık

konsantrasyonu ise ve yüzey büyüme hızının step ilerleme hızı ile orantılı olduğu varsayımı ile safsızlık içeren ortamda kristal yüzeyinin bağıl büyüme hızı

$$\frac{G}{G_0} = 1 - \left(\frac{\gamma.a}{k.T.\ \sigma.T}\right)\left(\frac{K.c}{1 + K.c}\right) \qquad (2.24)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Eşitliğin sabit safsızlık konsantrasyonu ve sabit sıcaklık için yeniden düzenlenmesi sonucu Kubota ve arkadaşları bağıl büyüme hızının aşırı doygunluğa bağlı olarak

$$\frac{G}{G_0} = 1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^{-1} \qquad (\sigma < \sigma_c << 1) \qquad (2.25)$$

şeklinde düzenlenebileceğini belirtmişlerdir. Eşitlikte kritik bağıl aşırı doygunluk σ_c ile

$$\sigma_c = \frac{\gamma.a.K.c}{k.T.L.(1 + K.c)} \qquad (2.26)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır ve $C_1 = \dfrac{k.T.L}{\gamma.a.k}$; $C_2 = \dfrac{k.T.L}{\gamma.\ a}$

olmak üzere kritik aşırı doygunluk da

$$\frac{1}{\sigma_c} = \frac{C_1}{c} + C_2 \qquad (2.27)$$

eşitliği gereğince safsızlık konsantrasyonu ile doğrusal bir değişim göstermektedir.

Kubota ve arkadaşları, geliştirdikleri bu modele göre yine Albon ve Dunning tarafından sakroz kristalinin büyüme hızına rafinozun safsızlık etkisinin incelendiği çalışmanın sonuçlarını değerlendirmiş ve modele uygun olarak farklı safsızlık konsantrasyonlarında step ilerleme hızının bağıl aşırı doygunluğa bağlı olarak doğrusal bir değişim gösterdiğini ve aşırı doygunluk arttıkça büyüme hızının arttığını, farklı safsızlık konsantrasyonlarında bu değişimlerin birbirine paralel olduğunu ve kritik aşırı doygunluk değerlerinin safsızlık konsantrasyonu arttıkça arttığını göstermişlerdir [17].

Modelin, Simon ve arkadaşları tarafından yapılan ve çözücü olarak petrol eteri kullanılan bir sistemde parafinin {110} yüzeyinin büyüme hızına dioktadesilaminin safsızlık etkisinin incelendiği çalışmanın sonuçlarına uygulanması da, benzer şekilde modelin safsızlık varlığında aşırı doygunluğun büyüme hızı üzerindeki etkisinin açıklanmasında doğru sonuçlar verdiğini göstermiştir. Ancak araştırmacılar yine literatürden aldıkları verilere modelin uygulanması sonucunda, amonyum sülfat kristallerinin {001} yüzeylerinin 1.5 ppm Cr(III) safsızlığı varlığında büyüme hızının incelenen diğer sistemlerden farklı olarak sadece belli aşırı doygunluk değerine kadar safsızlıktan etkilendiğini, bu aşırı doygunluğun üzerinde ise büyüme hızının saf ortamdaki ile aynı olduğunu belirlemişlerdir [17].

Kubota ve arkadaşları belli bir aşırı doygunluk değerinin üstünde safsızlığın büyüme hızı üzerindeki etkisinin ortadan kalkmasının nedeninin iki farklı yaklaşım ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Bunlar:

1. Safsızlığın kristal büyümesi üzerindeki etkisinin yüksek aşırı doygunluk değerlerinde ortadan kalkması, kristal büyümesindeki hız belirleyici kademenin yüzey integrasyonundan, difüzyon kontrollü büyümeye dönüşmesi nedeniyle olabilir. Safsızlık etkisi bir yüzey reaksiyonu olduğundan sadece yüzey entegrasyonunun kontrol edici mekanizma olduğu, düşük aşırı doygunluklarda ortaya çıkmaktadır.
2. Modelin oluşturulmasında geçerli olduğu kabul edilen Langmuir izotermine göre safsızlıkların adsorbsiyonu, büyümeyi gerçekleştiren birimlerin yüzeye birikme hızından daha hızlı gerçekleşir ve dinamik bir adsorbsiyon dengesi kurulur. Ancak safsızlık adsorbsiyonu yavaş meydana geldiğinde dinamik denge oluşmaz ve safsızlıklar ile kristalize olan birimler arasında yüzeyde birikme konusunda bir yarış söz konusudur. Aşırı doygunluk yüksek olduğunda ise büyüme safsızlık adsorbsiyonundan daha hızlı gerçekleştiğinde safsızlık etkisi ortadan kalkar [17].

Literatürde boraks dekahidrat kristalizasyon kinetiği ve kristal büyümesine safsızlıkların etkisi konusunda pek fazla çalışma bulunmamaktadır. 1981 yılında Randolph ve Puri tarafından yapılan bir çalışmada bazı organik ve inorganik katkı maddelerinin boraksın kristal büyümesi, nükleasyonu ve kristal şekli üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada kullanılan katkı maddeleri dodesil benzen sulfonat, sodyum loril sülfat, sodyum klorür ve magnezyum klorürdür. Amaçları:

1. Polikristalin yapıda kristallenen boraksın nükleasyonu ve büyüme hızı üzerinde yüzey aktif madde ve iyonik katkıların kantitatif etkilerini,
2. Kullanılan katkı maddelerinin etkinlik konsantrasyonlarını
3. Kristal şeklini belirleyen sekonder nükleasyon ve kristal büyüme mekanizmaları arasındaki ilişkileri katkı maddelerinin varlığında belirlemek olan araştırma, MSMPR tipi kristalizörde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada elde edilen deneysel sonuçlara göre nükleasyon hızı ve büyüme hızını safsızlık konsantrasyonuna bağlayan korelasyonlar tanımlanmıştır. Bu korelasyonlar Tablo 2.4'de verilmektedir.

Tablo 2.4. Nükleasyon ve Büyüme Kinetiği Korelasyonları [18]

Katkı Maddesi	Büyüme Kinetiği	Nükleasyon Kinetiği
-	-	$B^0 = 5.10x10^{-1}.(G_f)^{1.50}.(M_T)^{0.40}.(RPM)^{3.25}$
Sodyum dodesil benzen sulfonat	$G_f = 3.60exp(-0.47\ C_i$	$B^0 = 2.66x10^{-1}.(G_f)^{1.50}.(M_T)^{0.40}.(RPM)^{3.25}.$ $exp(-0.197xCi)$
Sodyum oleat	$G_f = 3.50exp(-0.098\ C_i)$	$B^0 = 2.60x10^{-1}.(G_f)^{1.50}.(M_T)^{0.40}.(RPM)^{3.25}.$ $exp(-0.171xCi)$
Sodyum loril sülfat	$G_f = 3.30exp(-0.0133\ C_i)$	$B^0 = 4.30x10^{-1}.(G_f)^{1.50}.(M_T)^{0.40}.(RPM)^{3.25}.$ $exp(0.0093xCi)$
Sodyum klorür	$G_f = 2.90exp(-0.00007\ C_i)$	$B^0 = 2.50x10^{-1}.(G_f)^{1.50}.(M_T)^{0.40}.(RPM)^{3.25}.$ $exp(0.00046xCi)$
Magnezyum klorür	$G_f = 2.90exp(-0.00026\ C_i)$	$B^0 = 2.90x10^{-1}.(G_f)^{1.50}.(M_T)^{0.40}.(RPM)^{3.25}.$ $exp(0.0013xCi)$

Eşitliklerde C_i : safsızlık konsantrasyonu, G_f : kristal büyüme hızı, B^0 : nükleasyon hızı, M_T : süspansiyon yoğunluğu, RPM : karıştırma hızıdır.

Çalışma sonuçlarına göre:

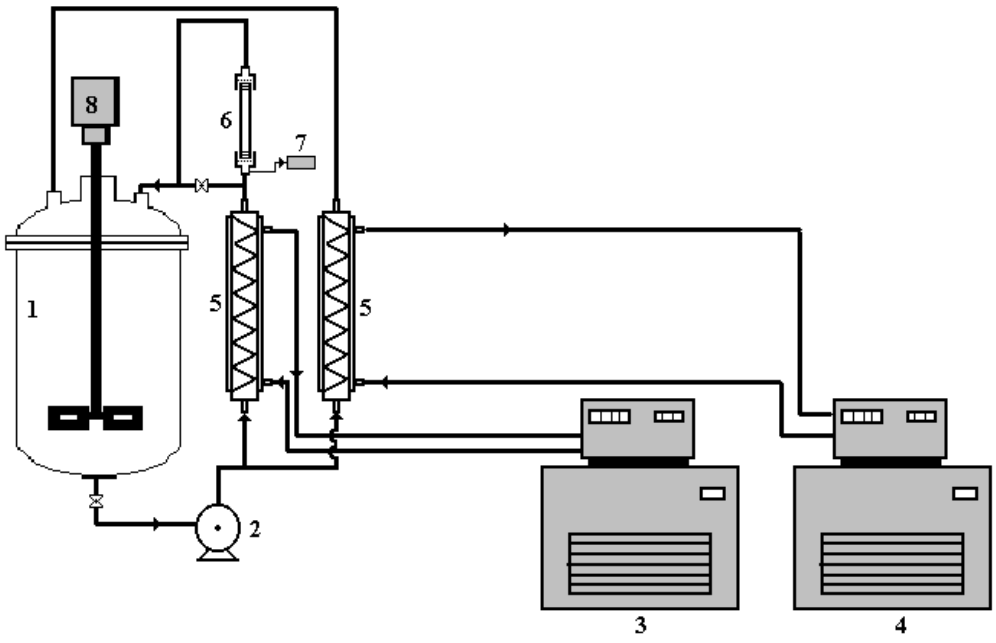
1. Boraks süspansiyon yoğunluğu ve karıştırma hızına bağlı klasik bir sekonder nükleasyon davranışı göstermektedir.
2. İncelenen organik katkı maddeleri 3-30 ppm konsantrasyonlarında nükleasyon hızını düşürmektedir. İnorganik katkı maddeleri ise daha yüksek konsantrasyonlarda etki ederek (200-2000 ppm) nükleasyon hızını artırmaktadır.
3. Kristallerin büyüme hızı hem organik hem de inorganik katkı maddelerinin varlığında azalmaktadır.
4. İncelenen bütün katkı maddeleri kristal kalitesinin artmasına ve daha az polikristalin ürün oluşmasına neden olmaktadır.
5. Nükleasyon hızının büyüme hızı, süspansiyon yoğunluğu ve karıştırma hızına bağlı olarak değişimdeki kinetik mertebeler safsızlık cins ve konsantrasyonuna bağlı değildir [18].

Takoo tarafından yapılan bir çalışmada ise, boraks kristallerinin saf ortamdaki büyüme mekanizması incelenmiş ve kristallerin tüm yüzeylerinin büyümede benzer davranış gösterdiği ve kristalizasyonun başlangıcında plaka yapılı bir büyüme mekanizması geçerli iken, ilerleyen devrelerde yani aşırı doygunluğun belli bir değerin altına düşmesinden sonra ise spiral büyüme mekanizmasının geçerli olduğu belirlenmiştir [19].

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Deney Sistemi

Boraks dekahidratın ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) büyüme ve çözünme hızları üzerinde borik asit (H_3BO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) safsızlıklarının etkisinin incelendiği deneyler, tamamen camdan yapılmış olan, laboratuar tipi akışkan yataklı bir kristalizör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen deney düzeneği mekanik bir karıştırıcı (8) ile karıştırılan 30 litre kapasiteli bir ana çözelti deposu (1), çözeltinin sistemde devrettirilmesi için kullanılan manyetik etkili bir santrifüj pompa (2), aşırı doygunluğun ayarlanması için kullanılan iki adet ceketli spiral ısı değiştiricisi (5) ve bunlara bağlı bir termostat (4) ile bir kriyostat (5), yüksekliği 20 cm, çapı 1.5 cm olan ve alt ve üst kısımlarında 100μm'lik paslanmaz çelik elekler bulunan, değiştirilebilen bir akışkan yatak hücresinden oluşmaktadır. Akışkan yatak hücresindeki çözelti sıcaklığı, hücrenin girişine yerleştirilen dijital göstergeli bir termo eleman ile belirlenmektedir.



Şekil 3.1. Deney Sistemi: Laboratuar Ölçeğinde Akışkan Yataklı

3.2. Deneylerin Yürütülüşü

Saf boraks çözeltileri ile ya da borik asit ve sodyum hidroksit safsızlıklarını içeren boraks çözeltileri ile yürütülen deneylerde yaklaşık 10 litre çözelti kullanılmıştır. Akışkan yataklı deney sisteminde bulunan iki by-pass hattından biri depo tankı içindeki çözeltinin termostata bağlı ısı değiştiricisinden geçerek depoya geri beslenmesini, diğeri büyüme ve çözünme deneyleri sonunda akışkan yatak hücresinin değiştirilmesini sağlamak üzere, çözeltinin hücreden geçmeden doğrudan depoya beslenmesini sağlamaktadır.

Sistemde devrettirilen çözelti sıcaklığı doygunluk sıcaklığının yaklaşık 1ºC üstünde olacak şekilde ayarlanarak, deneylerde nükleasyonun meydana gelmesi önlenmektedir. Aşırı doygunluk, çözeltinin kriyostata bağlı ısı değiştiricisinden geçirilerek soğutulmasıyla sağlanmaktadır.

Deneylerde aşı kristali olarak belli bir boyut aralığındaki saf boraks dekahidrat kristalleri kullanılmıştır. Doygun boraks çözeltisi analitik saflıktaki ticari saf boraks dekahidrat (Merck firmasına ait) ve distile su kullanılarak ve doygunluk sıcaklığı 30°C olacak şekilde literatürden alınan çözünürlük değerlerine göre hazırlanmıştır. 3 g aşı kristalinin akışkan yatak hücresine beslenmesinden sonra, belli bir aşırı doygunluk ya da doymamışlık verilen çözelti akışkan yataktan sabit bir akış hızı ile geçirilerek 12 dakika süreyle aşı kristallerinin büyümesi ya da çözünmesi sağlanmıştır. Deney sonunda akışkan yatak hücresi altındaki vana ayarlanarak çözeltinin boşalması ve by-pass hattından depoya beslenmesi sağlanmış, sistemden çıkarılan akışkan yatak hücresindeki kristaller vakum altında süzülerek, tuttukları ana çözelti giderildikten sonra açık havada kurutulmuş ve tartılmıştır. Toplam büyüme ve çözünme hızları kristallerin deney öncesi ve deney sonrası ağırlıklarının farkından belirlenmiştir. Safsızlık etkisinin büyüme ve çözünme üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, saf borik asit ve saf sodyum hidroksit kullanılmıştır. Tablo 3.1'de deney koşulları özet halinde verilmektedir.

Tablo 3.1. Deney Koşulları

Deney Grubu	Safsızlık Kons.% Ağ.	Saf Çözleti Doy.Sıc.ºC	Deney Sıc.Aralı.ºC	Aşı Kristali Boyutu, µm	Aşı Kristali Miktarı, g	Süre (dak)
1	-	~30ºC	25-31	+212-250	~3g	12 d
2	NaOH % 0.15 % 0.30 % 0.46	~30ºC	26-34 27-34 30-35	+212-250	~3g	12 d
3	H_3BO_3 % 0.18 % 0.36 % 0.54	~30ºC	28-32 28-32 28-32	+250-300	~3g	12 d

3.3. Deneysel Sonuçlar

3.3.1. Saf Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluğa Bağlı Olarak Değişimi

Literatür verilerinden belirlenen çözünürlük değerlerine göre yaklaşık 30ºC' de doygun olarak hazırlanan saf boraks çözeltisinde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk ya da doymamışlık derecesine bağlı olarak incelendiği deney sonuçları Tablo 3.2' de verilmektedir.

Tablo 3.2. Saf Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları

Deney Sıcaklığı, T, °C	Deney Süresi, t, s	Aşı Kristali Ağırlığı, m_1, g	Deney Sonrası Kristal Ağırlığı, m_2, g
25.63	720	3.0040	5.5032
25.93	720	3.0050	5.2230
25.96	720	3.0050	4.6047
26.05	720	3.0020	4.9362
26.85	720	3.0015	4.9890
27.96	720	3.0075	4.4134
28.94	720	3.0070	3.8520
29.50	720	3.0220	3.5414
29.96	720	3.0050	3.4225
30.14	720	3.0064	3.1614
30.42	720	3.0038	2.9280
30.57	720	3.0050	2.4228
30.98	720	3.0025	1.9675
31.20	720	3.0070	1.3940

Akışkan yataklı kristalizör sisteminde yürütülen deneylerde büyüme ve çözünme hızları kristal ağırlığı ölçümüne dayanmaktadır. Sistemde kullanılan çözelti miktarının aşı kristali miktarına göre çok yüksek olması nedeniyle, çözeltinin konsantrasyonunda büyüme ya da çözünme nedeniyle meydana gelen değişimler ihmal edilebilecek düzeydedir. Bunun dışında, sadece ağırlık farklarından yararlanarak büyüme ve çözünme hızlarının hesaplanabilmesi için bazı varsayımların yapılması gereklidir. Bunlar:

- Deneylerde nükleasyon ve hücre altında ve üstünde bulunan elekler ile kristal kaybı önlendiği için, deney süresince hücrede bulunan kristal sayısı sabit kalmaktadır.
- İyi bir çözelti sirkülasyonu sağlanması nedeniyle hücrede çözelti konsantrasyonu dağılımı homojendir. Bu nedenle bir deneyde tüm kristaller aynı aşırı doygunlukta veya doymamışlık derecesinde çözelti ile temas halindedir.
- Büyüme veya çözünmede tüm kristaller aynı davranışı göstermektedir. Yani bir deneyde hücreye beslenen kristallerin her biri aynı büyüme ya da çözünme hızlarına sahiptir.
- Büyüme veya çözünme sırasında kristallerin şekil faktörleri değişmemektedir.

Bu varsayımlar geçerli olduğunda toplam lineer büyüme hızı G,

$$G = \frac{L_2 - L_1}{t} \qquad (3.1)$$

eşitliği ile hesaplanır. Aşı kristali ağırlığı m_1 ve deney sonrası kristal ağırlığı m_2

$$m_1 = \alpha.\rho_c L_1^3 \qquad (3.2)$$

$$m_2 = \alpha.\rho_c L_2^3 \qquad (3.3)$$

eşitlikleri ile tanımlanır.

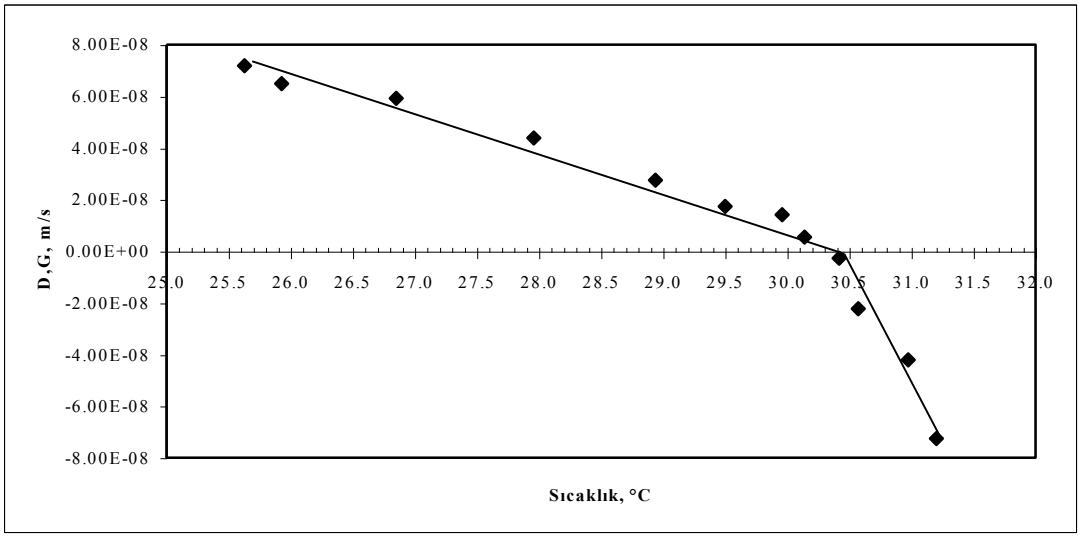
$$G = \frac{L_2 - L_1}{t} = \frac{L_1}{t}\left(\left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \qquad (3.4)$$

3.1, 3.2 ve 3.3 eşitliklerinden elde edilen 3.4 eşitliği tüm büyüme hızı hesaplamalarında kullanılmıştır. Aynı şekilde doymamış çözeltilerde kristal çözünme hızı (D)

$$D = \frac{L_2 - L_1}{t} = \frac{L_1}{t}\left(\left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \qquad (3.5)$$

eşitliği kullanılarak belirlenmiştir.

Şekil 3.2'de Tablo 3.2'deki deney sonuçlarına göre hesaplanan büyüme ve çözünme hızları aynı grafik üzerinde çözelti sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (saf ortam)

Büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluğun fonksiyonu olarak belirlenebilmesi için, kullanılan çözeltinin gerçek doygunluk sıcaklığının bilinmesi gereklidir. Kristallerin çözelti ile denge halinde bulunduğu, yani büyüme ve çözünme hızlarının sıfır olduğu sıcaklık değeri çözeltinin doygunluk sıcaklığıdır. Şekil 3.2'de büyüme hızlarını birleştiren doğru ile çözünme hızlarını birleştiren doğrunun kesim noktasından (G=0, D=0) deneylerde kullanılan saf boraks çözeltisinin doygunluk sıcaklığı 30.4 ºC olarak belirlenmektedir.

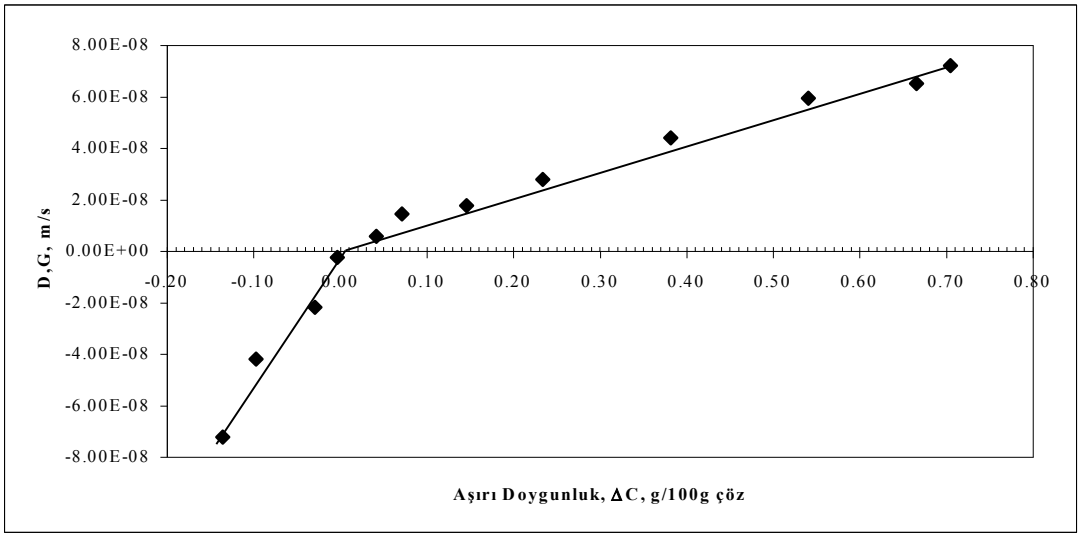
Literatürde verilen çözünürlük verilerinden boraks dekahidrat çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini tanımlayan korelasyon

$$C^{*}=0.0038T^{2}-0.065T+2.38 \qquad (3.6)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır [4]. Eşitlikte konsantrasyon (C^{*}), g $Na_2B_4O_7$/100 g doy.çöz. ve sıcaklık (T), °C olarak verilmiştir. Saf ortamda yapılan tüm deneyler için T^{*}=30.4 ºC değerine karşılık gelen doygunluk konsantrasyonu (C^{*}) ve deney sıcaklığı T'ye karşılık gelen doygunluk konsantrasyonu (C), (3.6) eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve bu değerlerin

$$\Delta C=C^{*}-C \qquad (3.7)$$

eşitliğinde kullanılmasıyla her bir deneydeki aşırı doygunluk değeri belirlenmiştir. Şekil 3.3'de boraks dekahidrat kristallerinin saf boraks çözeltisindeki büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk ile değişimi gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (saf ortam, T^{*}=30.4)

$$G = \frac{\beta}{3\alpha\rho_c} K_G \Delta C^g \qquad (3.8)$$

Deneyler sırasında aşı kristallerin şekillerinde bir değişme olmadığı varsayımına göre 3.8 eşitliğinde $\frac{\beta}{3\alpha}$

terimi sabit alındığında toplam lineer büyüme hızı

$$G = K'_G . \Delta C^g \qquad (3.9)$$

şeklinde basitleştirilir. Buna göre;

$$\log G = \log K'_G + g . \log \Delta C \qquad (3.10)$$

eşitliğinden saf boraks çözeltilerinde boraks dekahidratın büyüme hız sabiti $K'_G = 1.01 \times 10^{-7}$ (m/s).(g/100 g.doy.çöz.)$^{-g}$ ve büyüme mertebesi g = 0.92 olarak belirlenmiştir. Belirtilen şartlarda g ≅ 1 olarak alınabilir ve bu nedenle Şekil 3.2'de büyüme hızının (G) aşırı doygunluk ile değişimi doğrusal olarak gösterilmektedir. Çözünme hızının aşırı doygunlukla değişimi de yine

$$D = \frac{\beta}{3\alpha . \rho_c} K_D \Delta C \qquad (3.11)$$

şeklinde doğrusal bir bağıntı ile verilebilir (Şekil 3.2).

3.3.2. Sodyum Hidroksit Safsızlığının Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarına Etkisi

Şekil 2.2 de verilen Na_2O-B_2O_3-H_2O sisteminin 30 ºC'deki faz diyagramından görüldüğü gibi 30 ºC'de doygun boraks çözeltilerinin konsantrasyonu çözeltinin Na_2O içeriğinin stokiometrik orana göre artmasıyla artmaktadır. Büyüme ve çözünme hızları üzerinde NaOH safsızlığının etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde 30 ºC'de doygun çözeltiye ağırlıkça % 0.15, % 0.3 ve % 0.5 olacak şekilde NaOH ilave edilmiştir.

Boraks çözeltisine NaOH ilave edilmesi

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH \longrightarrow 4\,NaBO_2 + H_2O \qquad (3.12)$$

reaksiyonuna göre çözeltide sodyum metaborat oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle büyüme ve çözünme sırasında etkin olan safsızlık çözeltideki sodyum metaborattır.

Bu durumda saf boraks çözeltisine % 0.15, % 0.3 ve % 0.5 NaOH ilavesiyle, çözeltinin $NaBO_2$ konsantrasyonu sırasıyla ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 1.5 olmaktadır.

3.3.2.1. % 0.5 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltisinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk İle Değişimi

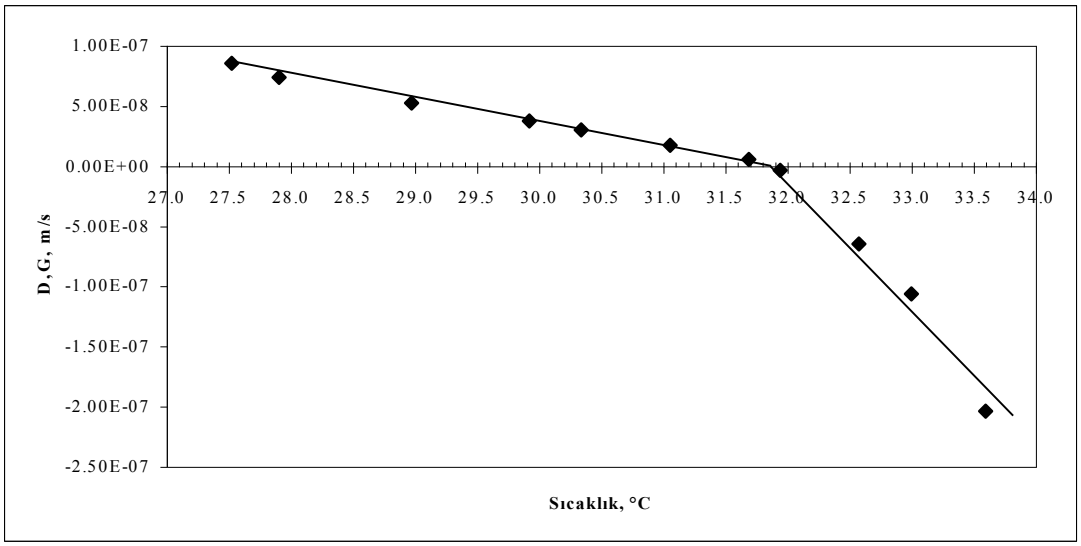
% 0.5 $NaBO_2$ içeren boraks çözeltisinde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk veya doymamışlık derecesine bağlı olarak incelendiği deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 3.3'de toplu olarak belirtilmektedir.

Tablo 3.3. % 0.5 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları

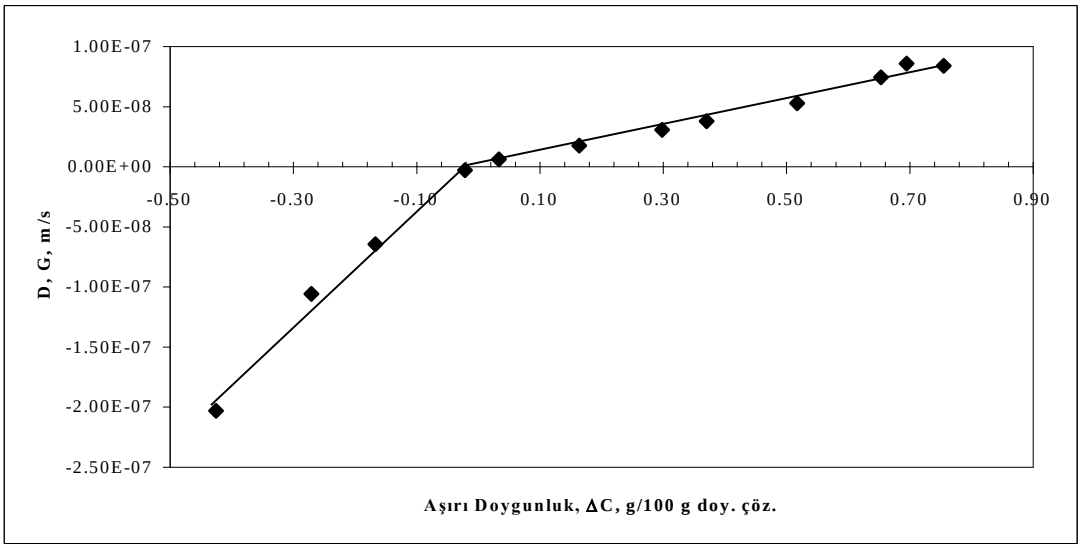
Deney Sıcaklığı, T, °C	Deney Süresi, t, s	Aşı Kristali Ağırlığı, m_1, g	Deney Sonrası Kristal Ağırlığı, m_2, g
26.89	720	3.0045	6.0020
27.00	720	3.0088	5.1818
27.53	720	3.0048	6.0857
27.91	720	3.0005	5.5750
27.93	720	3.0005	3.3044
28.98	720	3.0005	4.7046
29.93	720	3.0040	4.1678
30.34	720	3.0030	3.9235
31.06	720	3.0040	3.4990
31.69	720	3.0015	3.1560
31.94	720	3.0005	2.8951
32.58	720	3.0025	1.5181
33.00	720	3.0040	0.8930
33.60	720	3.0025	0.1450

Bölüm 3.3.1'de açıklanan yöntem kullanılarak % 0.5 $NaBO_2$ içeren boraks çözeltisinin doygunluk sıcaklığı 31.85 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 3.4). 30 °C'de doygun saf boraks çözeltisi ağırlıkça % 1.2 Na_2O, % 2.7 B_2O_3 içermektedir. Şekil 2.1'de farklı sıcaklıklar için verilen Na_2O-B_2O_3-H_2O faz diyagramından, 0-60 °C aralığındaki tüm sıcaklıklarda çözeltinin Na_2O/B_2O_3 mol oranının artmasıyla çözünürlüğünün (B_2O_3 cinsinden) azaldığı görülmektedir. Saf boraks çözeltisinde Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0.5, % 0.5 $NaBO_2$ içeren çözeltide ise 0.54'dür. 30 °C'de doygun çözeltide Na_2O/B_2O_3 mol oranının 0.45-0.65 aralığındaki değerlerinde doygunluk konsantrasyonu hemen hemen sabit kalmaktadır (Şekil 2.3).

Ancak, deneysel verilere göre ise mol oranındaki bu küçük değişim, doygunluk sıcaklığında belli bir artışa neden olmaktadır.



Şekil 3.4. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 0.5 $NaBO_2$ katkılı)



Şekil 3.5. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 0.5 $NaBO_2$ katkılı)

% 0.5 $NaBO_2$ katkılı boraks çözeltisinde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi Şekil 3.5'de verilmektedir. %0.5 $NaBO_2$ içeren boraks çözeltilerinde borak dekahidratın büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk ve doymamışlık değerlerini bağlı olarak değişiminin belirlenmesi için, aşırı doygunluk ve doymamışlığın hesaplanmasında boraks dekahidratın çözünürlük değerlerinin çözeltinin Na_2O/B_2O_3 mol oranın 0.54 olduğu

durumda belirlenmesi gereklidir. Bu çözünürlük değerleri deneysel olarak belirlenmediği için, literatürden alınan veriler kullanılarak çözünürlüğün sıcaklık ile değişimini tanımlayan korelasyon

$$C^* = 0.0134T^2 - 0.6347T + 9.152 \quad (3.13)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır [4]. ΔC değerlerinin hesaplanmasında C ve C* değerleri 3.13 eşitliğine göre belirlenmiştir. Eşitlikte C*, g $Na_2B_4O_7$/100g doy.çöz. olarak çözünürlük değerini, T, ise °C olarak sıcaklığı göstermektedir. Saf boraks çözeltilerinde olduğu gibi % 0.5 $NaBO_2$ katkılı ortamda da büyüme ve çözünme hızları aşırı doygunluk veya doymamışlığa bağlı olarak doğrusal bir değişim göstermektedir.

3.3.2.2. % 1.0 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözetisinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi

Ağırlıkça % 1 $NaBO_2$ içeren boraks çözeltilerinde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme deneylerinin toplu sonuçları Tablo 3.4'de verilmektedir.

Table 3.4. % 1 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları

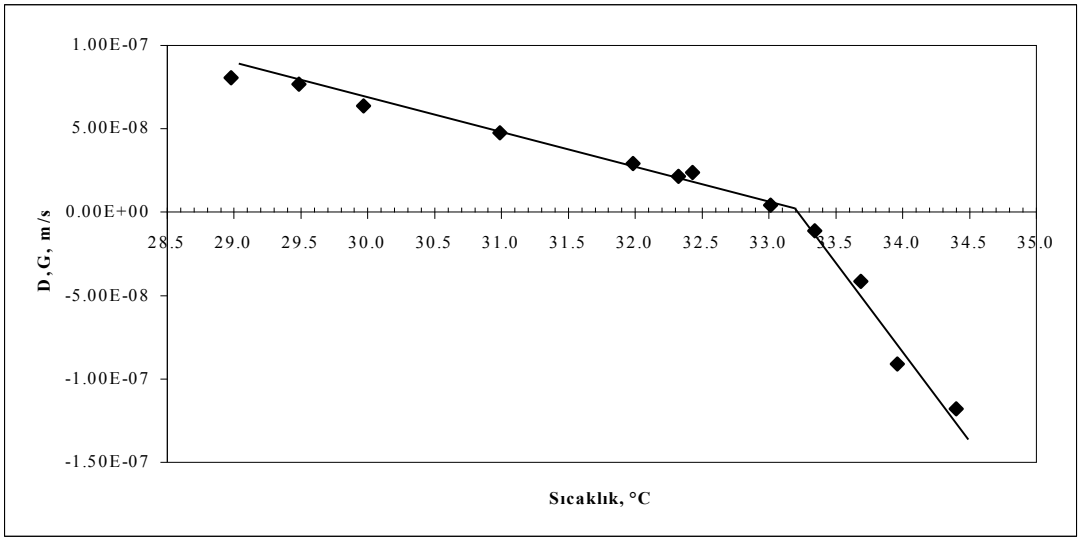
Deney Sıcaklığı, T, °C	Deney Süresi, t, s	Aşı Kristali Ağırlığı, m_1, g	Deney Sonrası Kristal Ağırlığı, m_2, g
27.63	720	3.0020	5.5966
28.52	720	3.0070	5.9070
28.98	720	3.0050	5.8585
29.49	720	3.0050	5.7008
29.98	720	3.0040	5.1424
30.99	720	3.0010	4.5225
31.99	720	3.0040	3.8858
32.33	720	3.0020	3.6299
32.43	720	3.0015	3.7060
33.02	720	3.0040	3.1071
33.35	720	3.0040	2.6908
33.69	720	3.0070	1.9710
33.97	720	3.0030	1.0945
34.41	720	3.0015	0.7508

Tablo 3.4'deki sonuçlardan 3.5 no' lu eşitliğe göre hesaplanan büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 3.6'da verilmektedir. Saf boraks çözeltisinin 30.4 °C olan doygunluk sıcaklığı Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi %1 $NaBO_2$ katkısında 33.2 °C' ye çıkmaktadır.

% 1 NaBO2 içeren borak çözeltilerinde borak dekahidratın çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi literatürden alınan veriler kullanılarak

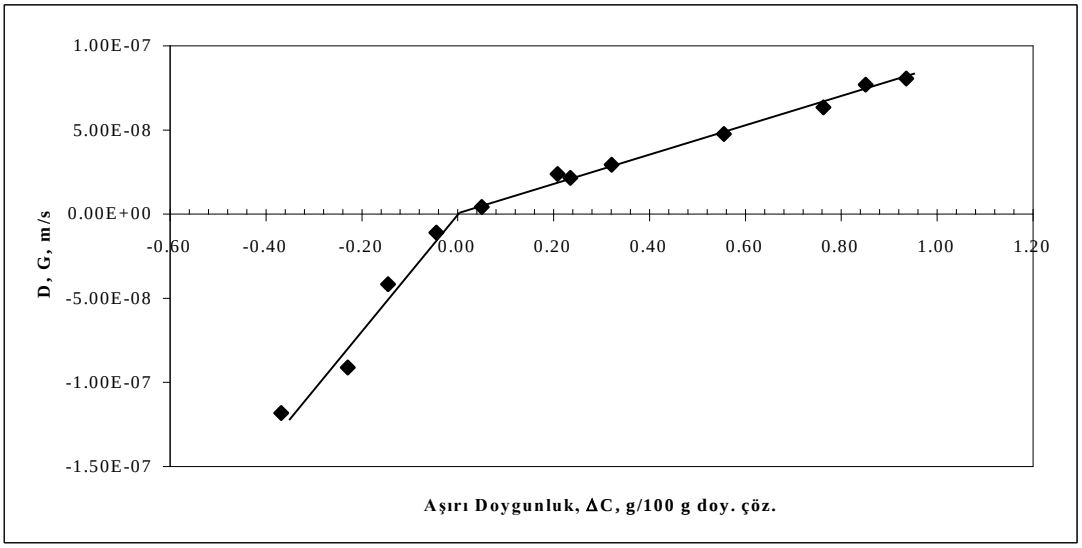
$$C^* = 0.0149T^2 - 0.7043T + 9.2024 \qquad (3.14)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır [4]. Eşitlikte C* ve T için 3.13 eşitliğindeki ile aynı birimler kullanılmıştır. % 1 NaBO2 içeren borak çözeltilerinde yapılan tüm deneyler için, T*=33.2 °C değerine karşılık gelen doygunluk konsantrasyonu (C*) ve deney sıcaklığı T'ye karşılık gelen doygunluk konsantrasyonu (C), 3.14 numaralı eşitliğe göre belirlenmiş ve aşırı doygunluk değerlerinin hesaplanmasında bu değerler kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 1 $NaBO_2$ katkılı)

Büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk veya doymamışlık derecesi ile değişimi Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Aşırı doygunluk veya doymamışlığa bağlı olarak büyüme ve çözünme hızları yine 3.9 ve 3.11 eşitliklerine uygun olarak doğrusal bir değişim göstermektedir.



Şekil 3.7. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 1 $NaBO_2$ katkılı)

% 1 $NaBO_2$ içeren çözeltinin Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0.6'dır. Saf boraks çözeltisine göre 0.1 birim fazla olan bu oran, çözeltinin doygunluk sıcaklığının 2.8 °C artmasına neden olmaktadır.

3.3.2.3. % 1.5 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltisinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi

% 1.5 $NaBO_2$ içeren çözeltilerde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızlarının ölçüldüğü deneylerin toplu sonuçları Tablo 3.5'de verilmektedir.

Tablo 3.5. % 1.5 $NaBO_2$ İçeren Boraks Çözeltisinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları

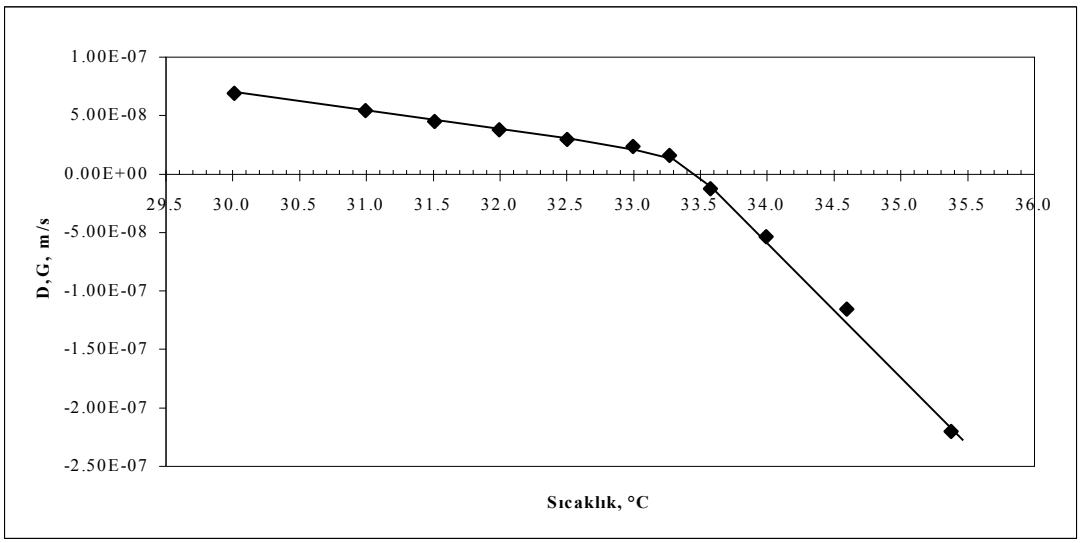
Deney Sıcaklığı, T, °C	Deney Süresi, t, s	Aşı Kristali Ağırlığı, m_1, g	Deney Sonrası Kristal Ağırlığı, m_2, g
30.02	720	3.0010	5.3515
31.00	720	3.0065	4.7796
31.52	720	3.0000	4.4182
32.00	720	3.0020	4.1580
32.51	720	3.0040	3.8901
33.00	720	3.0025	3.6908
33.28	720	3.0005	3.4395
33.58	720	3.0060	2.6500
34.00	720	3.0040	1.7200
34.60	720	3.0030	0.7803
35.38	720	3.0025	0.0906

Şekil 3.8'de, büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Şekil 3.8'den görüldüğü gibi % 1.5 $NaBO_2$ içeren boraks çözeltilerinin doygunluk sıcaklığı 33.45 °C'dir. % 1.5 NaBO2 içeren borak çözeltilerinde boraks dekahidratın

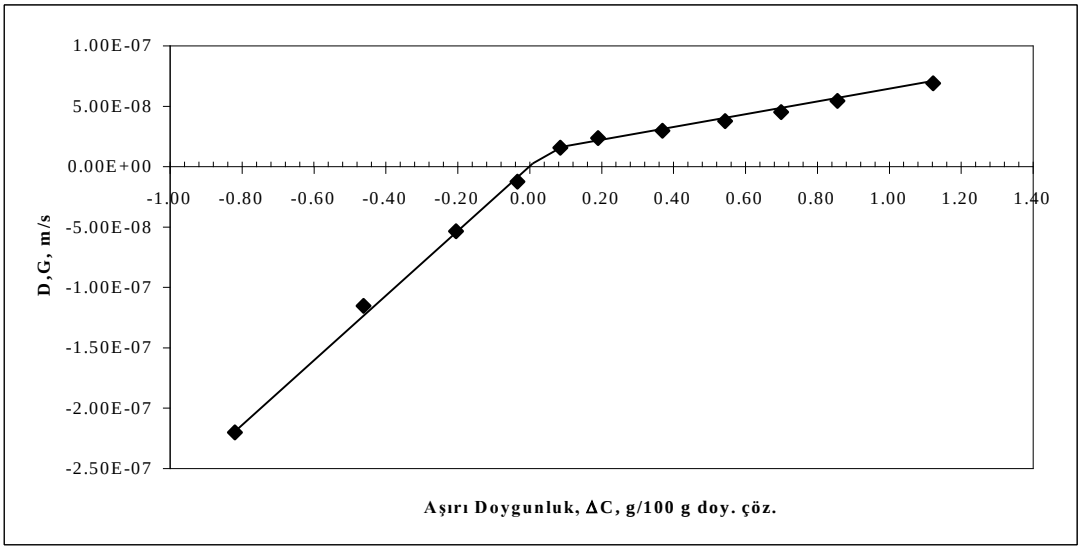
çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi yine literatürden alınan çözünürlük verilerinin korelasyonu sonucu

$$C^* = 0.0208T^2 - 0.9985T + 12.542 \quad (3.15)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır [4]. Eşitlikte doygunluk konsantrasyonu C*: g $Na_2B_4O_7$/100 g doy.çöz. ve sıcaklık T: °C olarak kullanılmıştır. 3.15 numaralı eşitliğe göre hesaplanan C* ve C değerlerinden belirlenen aşırı doygunluk ve doymamışlık derecelerine bağlı olarak büyüme hızları ve çözünme hızları Şekil 3.9'da verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi % 1.5 $NaBO_2$ katkısı durumunda, düşük aşırı doygunluk değerlerinde büyüme hızı doğrusallıktan sapma göstermektedir.



Şekil 3.8. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 1.5 $NaBO_2$ katkılı)



Şekil 3.9. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 1.5 $NaBO_2$ katkılı)

3.3.3. Borik Asit Safsızlığının Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarına Etkisi

Şekil 2.2'de gösterilen Na_2O-B_2O_3-H_2O sisteminin 30 °C'deki faz diyagramından görüldüğü gibi çözeltinin B_2O_3 içeriğinin stokiometrik miktara göre artması da yine çözünürlük değerinde artışa neden olmaktadır. Boraks çözeltilerine borik asit ilave edilmesinin çözünürlük üzerindeki bu etkisine ek olarak, büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi üzerinde de etkisi olacağı düşünüldüğünden, değişen konsantrasyonlarda borik asit ilave edilen çözeltilerde büyüme ve çözünme hızları belirlenmiştir. Boraks çözeltisine borik asit ilavesi sonucunda

$$Na_2B_4O_7 + 6\ H_3BO_3 \longrightarrow 2NaB_5O_8 + 9\ H_2O \qquad (3.16)$$

reaksiyon denklemine göre çözeltide sodyum pentaborat meydana gelmektedir. Bu nedenle büyüme ve çözünme sırasında çözeltide etkin olan safsızlık NaB_5O_8'dir.

3.3.3.1. % 0.2 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunlukla Değişimi

Tablo 3.6'da, % 0.2 NaB_5O_8 içeren boraks çözeltilerinde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızlarının belirlendiği deneylerin sonuçları toplu olarak verilmektedir.

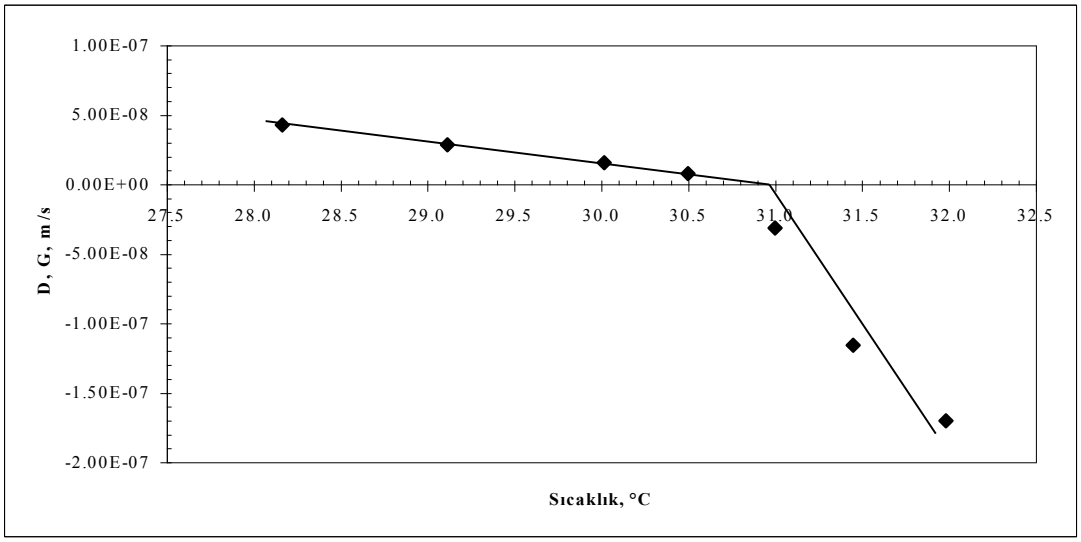
Tablo 3.6. % 0.2 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları

Deney Sıcaklığı, T, °C	Deney Süresi, t, s	Aşı Kristali Ağırlığı, m_1, g	Deney Sonrası Kristal Ağırlığı, m_2, g
28.17	720	3.0006	4.1188
29.12	720	3.0005	3.7162
30.02	720	3.0000	3.3683
30.50	720	3.0019	3.1832
31.00	720	3.0040	2.3167
31.45	720	3.0028	1.0121
31.98	720	3.0045	0.5089

Şekil 3.10'da boraks dekahidratın % 0.2 NaB_5O_8 içeren boraks çözeltisindeki büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi verilmektedir. Bu değişimden, büyüme ve çözünme hızının sıfır olduğu sıcaklık yani doygunluk sıcaklığı 30.95 °C olarak belirlenmektedir. Şekil 3.11'de büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk ile değişimi gösterilmektedir. % 0.2 NaB_5O_8 içeren boraks çözeltilerinde Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0.48'dir. Bu çözeltilerde boraks dekahidratın çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi literatürde verilen çözünürlük değerlerinin korelasyonu sonucu, C*: g $Na_2B_4O_7$/100 g doy.çöz. ve sıcaklık T: °C olmak üzere

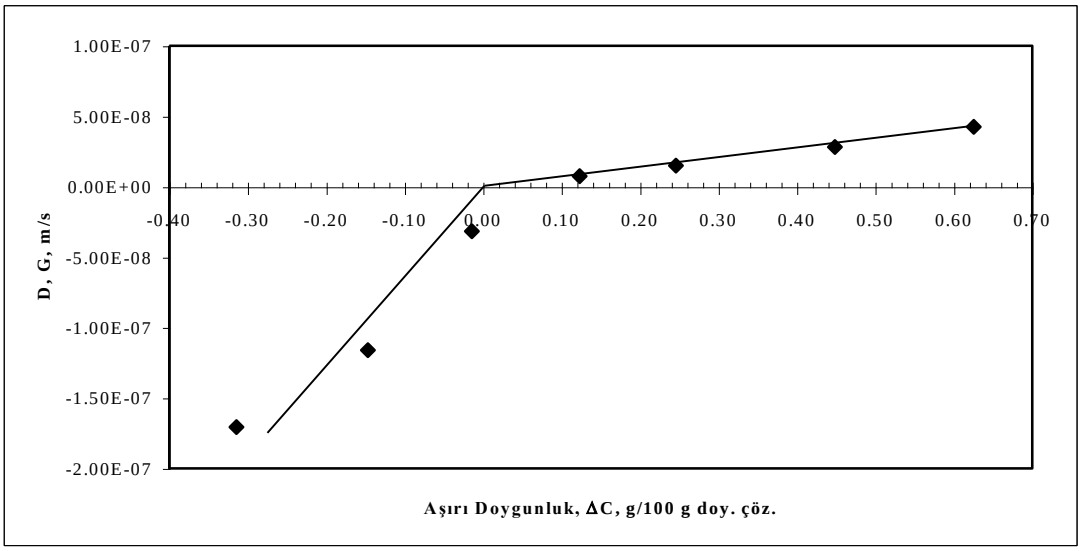
$$C^* = 0.0209T^2 - 1.0109T + 15.053 \qquad (3.17)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır [4]. Aşırı doygunluk ve doymamışlık değerleri ise bu eşitlikten belirlenen C* ve C değerlerinden 3.7 numaralı eşitliğe göre belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 0.2 NaB_5O_8 katkılı)

% 0.2 NaB_5O_8 varlığında da büyüme hızı aşırı doygunluk ile doğrusal olarak değişmektedir.



Şekil 3.11. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 0.2 NaB_5O_8 katkılı)

% 0.2 NaB_5O_8 katkısı durumunda çözeltinin Na_2O içeriği, 30 °C'de doygun saf boraks çözeltisinin ağırlıkça % 1.19 olan içeriği ile aynı değerdedir. B_2O_3 içeriği ise saf boraks çözeltisindeki % 2.66 değerinden, % 2.77 değerine çıkmıştır. Şekil 2.3' de görüldüğü gibi, bu değişime bağlı olarak çözeltinin Na_2O/B_2O_3 mol oranının % 0.5'den % 0.48'e inmesi durumunda çözeltinin B_2O_3 açısından doygunluk değeri hemen hemen sabit kalmaktadır. Deneysel olarak elde edilen sonuçlara göre de (Şekil 3.10) doygunluk sıcaklığındaki değişim ihmal edilebilecek kadar azdır.

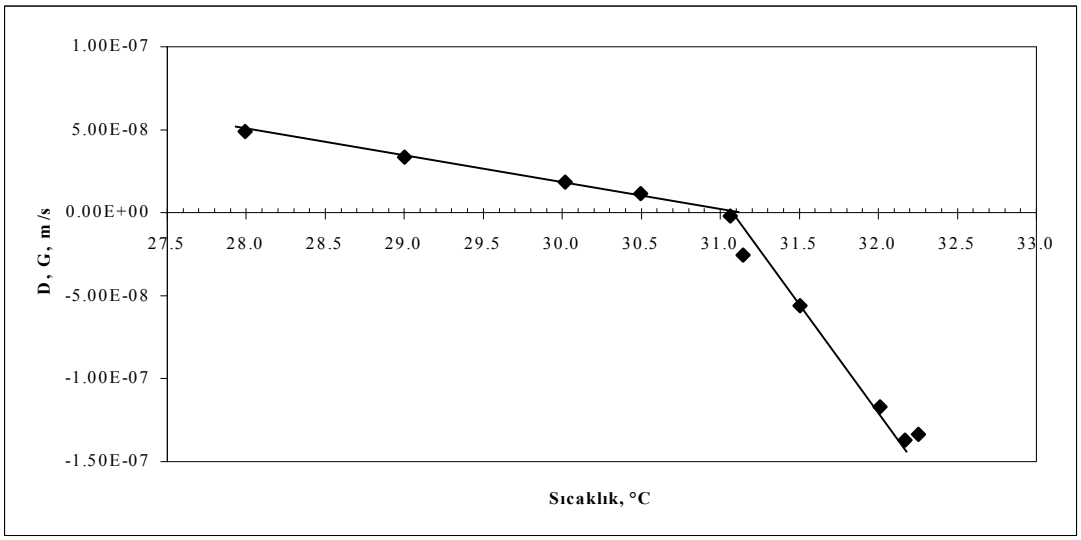
3.3.3.2. % 0.4 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunlukla Değişimi

Tablo 3.7'de deney sonuçları toplu halde verilmektedir.

Table 3.7. % 0.4 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları

Deney Sıcaklığı, T, °C	Deney Süresi, t, s	Aşı Kristali Ağırlığı, m_1, g	Deney Sonrası Kristal Ağırlığı, m_2, g
28.00	720	3.0039	4.2890
29.01	720	3.0040	3.8473
30.03	720	3.0065	3.4424
30.50	720	3.0060	3.2664
31.07	720	3.0050	2.9450
31.15	720	3.0065	2.4324
31.51	720	3.0055	1.8559
32.02	720	3.0058	0.9972
32.18	432	3.0070	1.4483
32.26	432	3.0030	1.4757
32.43	720	3.0000	0.1883

Tablo 3.7'de verilen sonuçlardan, 3.5 no'lu eşitliğe göre belirlenen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.12'de verilmektedir. Büyüme ve çözünme hızlarının sıfır olduğu sıcaklık değerinden, % 0.4 NaB_5O_8 safsızlık içeren boraks çözeltisinin doygunluk sıcaklığı 31.1 °C olarak belirlenmektedir.



Şekil 3.12. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 0.4 NaB_5O_8 katkılı)

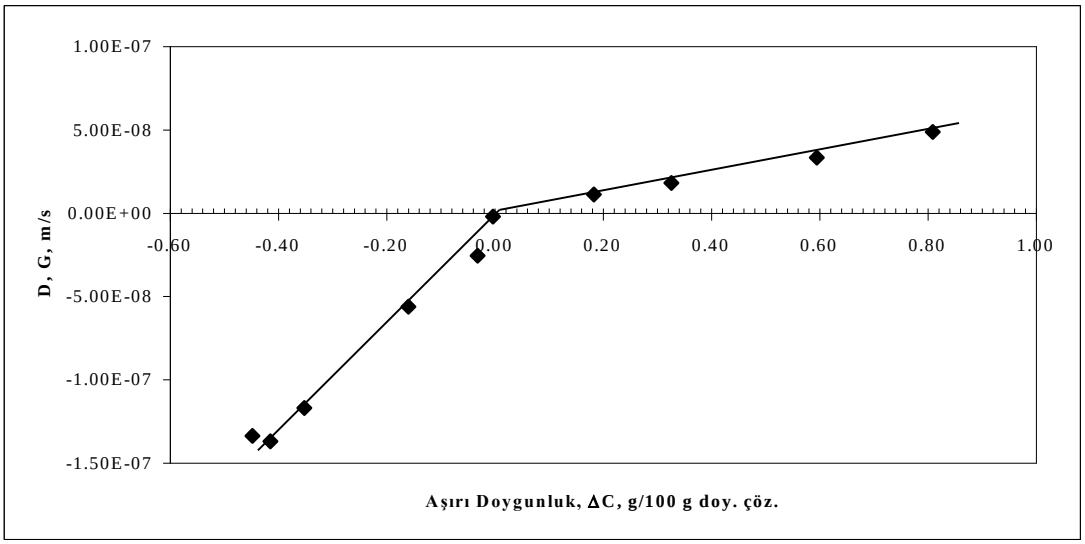
% 0.4 NaB_5O_8 içeren boraks çözeltilerinin Na_2/B_2O_3 mol oranı 0.46'dır. Şekil 2.3'e göre Na_2O/B_2O_3 mol oranındaki bu değişimin çözünürlük üzerindeki etkisi oldukça düşüktür. Ancak deneysel sonuçlara göre saf boraks çözeltilerine kıyasla doygunluk

sıcaklığının 0.7 °C arttığı görülmektedir. Bu nedenle diğer tüm deneylerde olduğu gibi aşırı doygunluk ve doymamışlık değerlerinin hesaplanmasında, boraks dekahidratın çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi % 0.4 NaB_5O_8 içeren çözeltiler için belirlenmesi gereklidir.

Bu amaçla Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0.46 olan çözeltiler için boraks dekahidratın çözünürlüğü literatür verilerinden yararlanılarak ve C*: g Na2B4O7/ 100 g doy.çöz. ve sıcaklık T: °C olmak üzere

$$C^* = 0.0254T^2 - 1.2354T + 18.342 \qquad (3.18)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır [4]. Bu eşitliğe göre belirlenen çözünürlük değerleri temel alınarak hesaplanan aşırı doygunluk değerlerine bağlı olarak boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızlarındaki değişim Şekil 3.13'de gösterilmektedir.



Şekil 3.13. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 0.4 NaB_5O_8 katkılı)

Şekil 3.13'de görüldüğü gibi, %0.4 NaB_9O_8 katkılı boraks çözeltilerinde de büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi yine 3.9 bağıntısına uygun olarak doğrusal olarak değişmektedir.

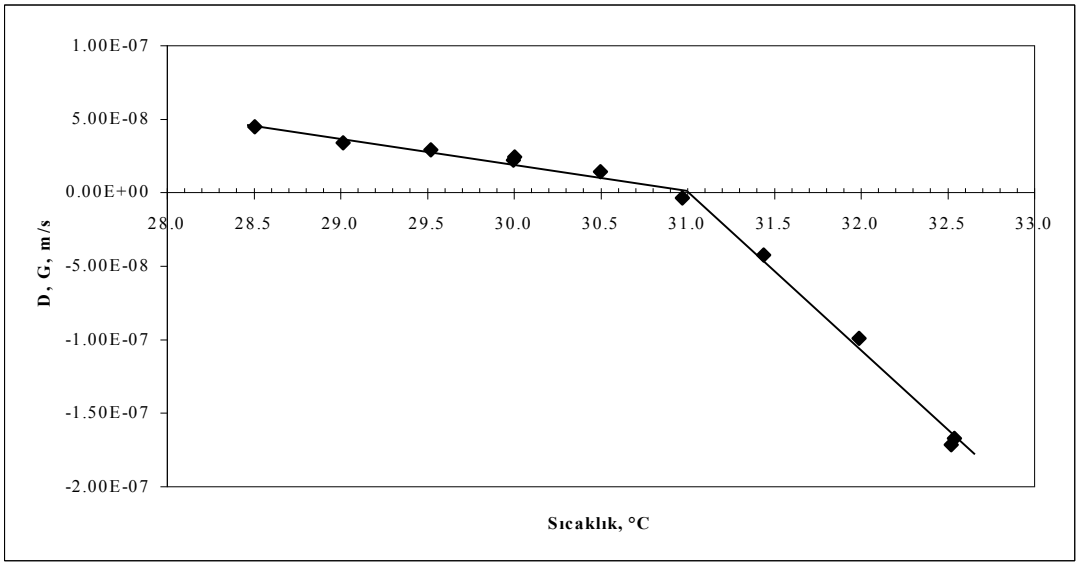
3.3.3.3. % 0.6 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltileri de Boraks Dekahidratın büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi

Deney sonuçları Tablo 3.8'de toplu halde verilmektedir.

Tablo 3.8. % 0.6 NaB_5O_8 İçeren Boraks Çözeltilerinde Boraks Dekahidratın Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Sonuçları

Deney Sıcaklığı, T, °C	Deney Süresi, t, s	Aşı Kristali Ağırlığı, m_1, g	Deney Sonrası Kristal Ağırlığı, m_2, g
28.51	720	3.0050	4.1753
29.02	720	3.0035	3.8560
29.53	720	3.0040	3.7278
30.00	720	3.0060	3.5382
30.01	720	3.0062	3.6060
30.50	720	3.0070	3.3397
30.98	432	3.0009	2.9395
31.44	720	3.0012	2.0995
31.99	432	3.0030	1.8022
32.53	720	3.0025	0.4994
32.54	720	3.0050	0.5303

Büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklık ile değişiminin verildiği Şekil 3.14'den %0.6 NaB_5O_8 içeren Boraks çözeltisinin doygunluk sıcaklık 31 ^oC olarak belirlenmektedir.



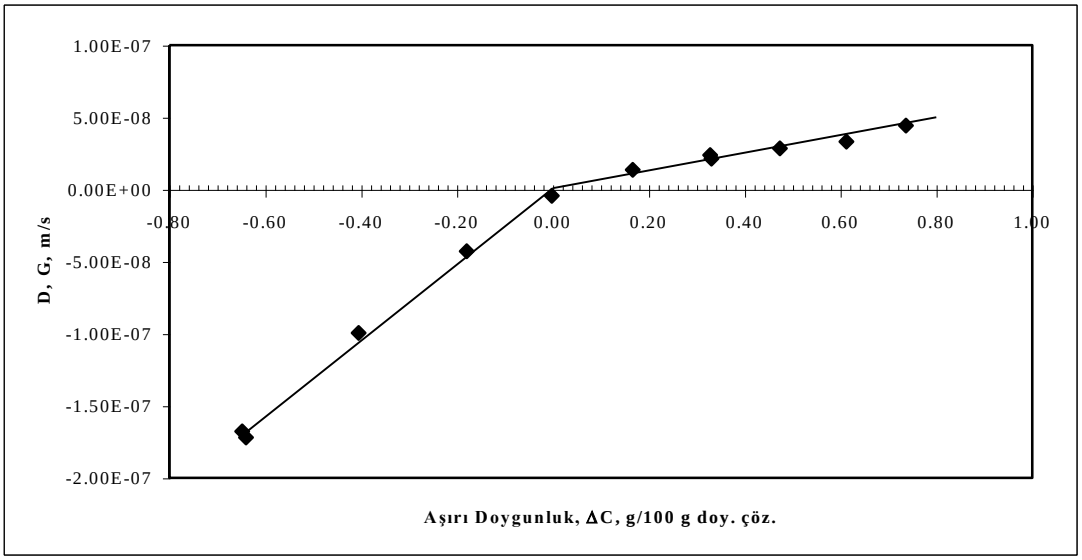
Şekil 3.14. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi (% 0.6 NaB_5O_8 katkılı)

Na_2O içeriği saf boraks çözeltisi ile aynı (ağırlıkça % 1.19) olan çözeltinin B_2O_3 içeriği ise ağırlıkça %2.97'dir. Saf çözeltiye göre B_2O_3 içeriğinde meydana gelen % 0.31'lik bir artış sonucu doygunluk sıcaklığında yine ihmal edilebilecek düzeyde bir değişim meydana gelmektedir. Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0.45 olan, % 0.6 NaB_5O_8 katkılı boraks çözeltilerinde boraks dekahidratın çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi

literatürde verilmiş olan çözünürlük verilerinin korelasyonu sonucu, C*: g Na2B4O7/ 100 g doy.çöz. ve sıcaklık T: °C olmak üzere

$$C^* = 0.0280T^2 - 1.366T + 20.234 \quad (3.19)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır [4]. 3.19 eşitliğine göre belirlenen C* ve C değerlerinden hesaplanan aşırı doygunluk ve doymamışlık değerlerine bağlı olarak büyüme ve çözünme hızlarının değişimi Şekil 3.15'de gösterilmektedir. Şekil 3.15'den görüldüğü gibi büyüme ve çözünme hızı aşırı doygunluğa bağlı olarak yine doğrusal bir değişim göstermektedir.



Şekil 3.15. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunluk ile Değişimi (% 0.6 NaB_5O_8 katkılı)

3.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

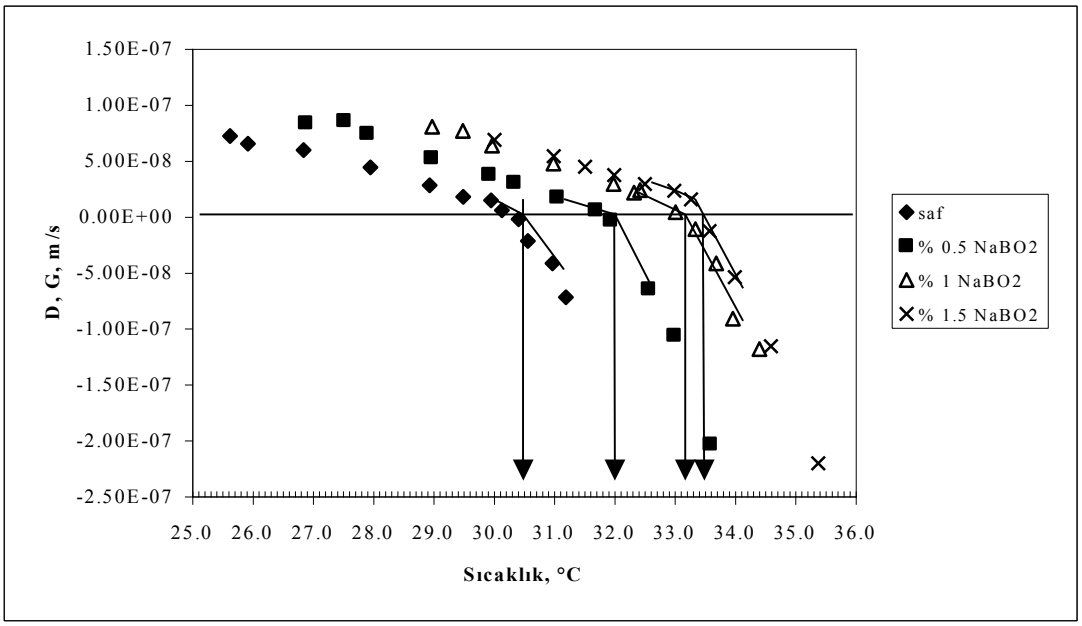
Kristal büyüme hızının, kristal şeklinin ve morfolijisinin kristalizasyon çözeltisinde bulunan veya ilave edilen çok düşük konsantrasyonlardaki safsızlıklardan etkilendiği bilinmektedir. Herhangi bir safsızlığın kristalin büyüme hızı, şekli veya morfolojisi üzerindeki etkisini öngörmek mümkün değildir. Ancak literatürde bu konuda yapılan çalışmaların çoğunda safsızlıklardan kristal büyüme hızının düşürdükleri belirtilmektedir. Diğer taraftan herhangi bir safsızlığın kristal büyüme hızı üzerindeki etkisinin iki farklı şekilde meydana geldiği bilinmektedir. Bunlar:

1- Termodinamik etki

2- Kinetik etki

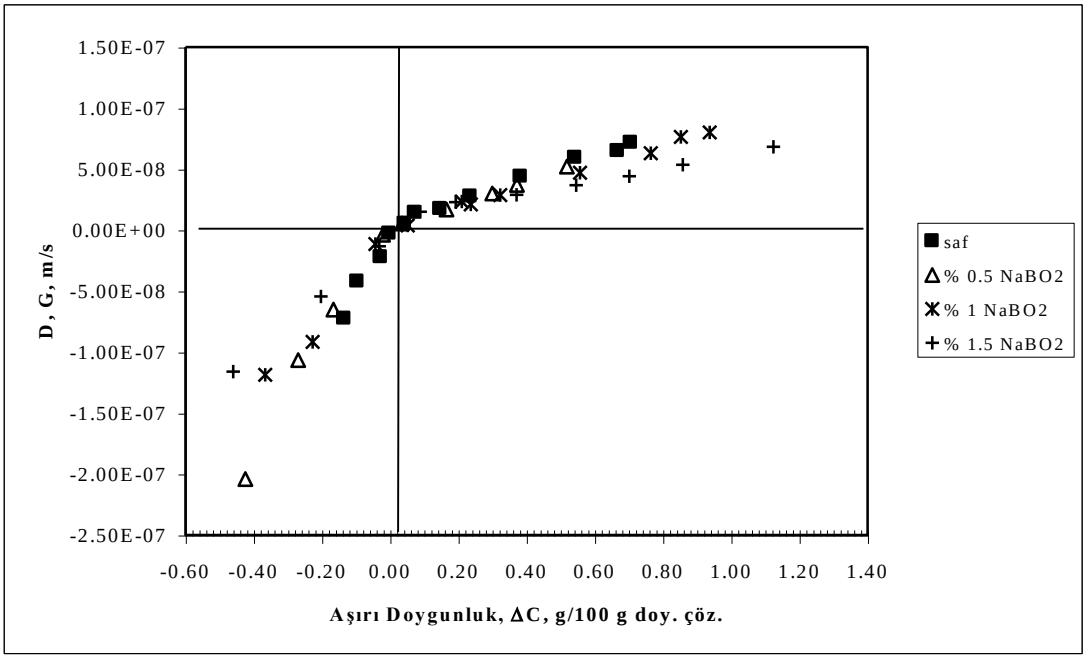
Termodinamik etki, safsızlıkların çözeltinin doygunluk değerini değiştirmelerinden kaynaklanır. Bazı safsızlıklar kristal büyüme hızını hem termodinamik etki ile hem de kinetik etki ile değiştirirler. Bazı safsızlıklar sadece kinetik etki gösterirler, bazı safsızlıklar ise büyüme hızını hiç etkilemezler.

Şekil 3.16'da farklı konsantrasyonlarda sodyum metaborat ($NaBO_2$) içeren boraks çözeltilerinde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızları kristalizasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $NaBO_2$ konsantrasyonunun artması ile çözeltinin doygunluk sıcaklığı artmaktadır. Saf boraks çözeltisinde 30.4 °C olan doygunluk sıcaklığı %0.5, %1 ve %1.5 $NaBO_2$ içeren çözeltilerde sırasıyla 31.85, 33.2 ve 33.45 °C olmaktadır.



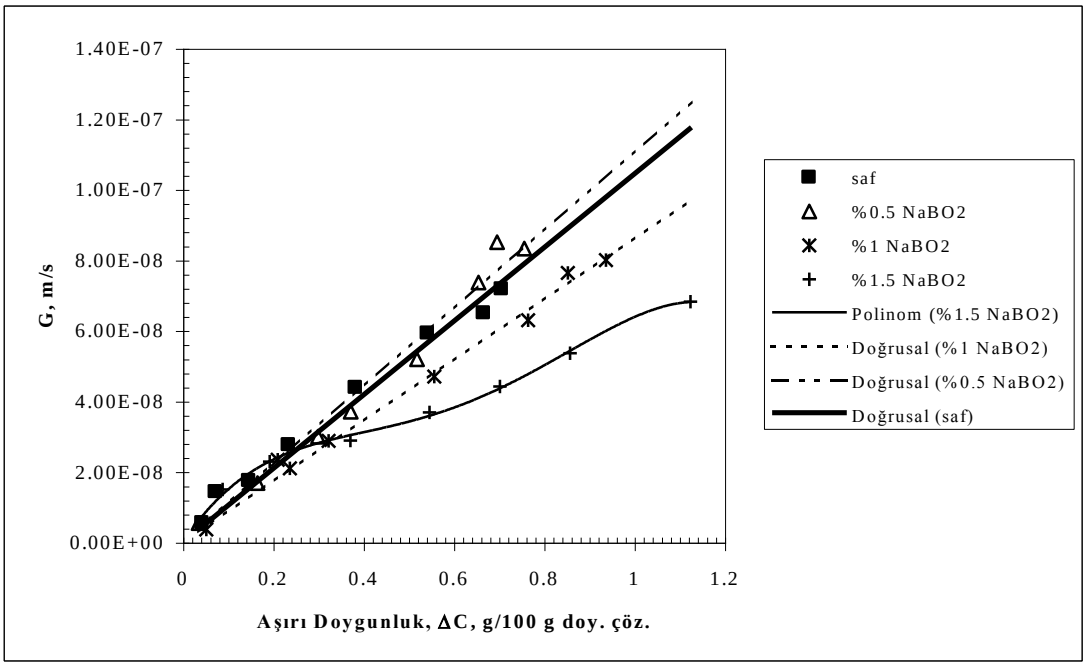
Şekil 3.16. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda $NaBO_2$ Katkısında Sıcaklık ile Değişimi

Şekil 3.17'de farklı konsantrasyonlarda $NaBO_2$ içeren boraks çözeltilerinde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk ile değişimi gösterilmektedir. Aşırı doygunluğun farklı konsantrasyonlarda $NaBO_2$ içeren çözeltiler için düzeltilmiş (3.13, 3.14 ve 3.15 eşitlikleri) çözünürlük değerlerine göre belirlenmesi nedeniyle, bu sonuçlar $NaBO_2$ safsızlığının boraks dekahidrat kristallerinin büyüme ve çözünmesi üzerindeki kinetik etkisini göstermektedir.

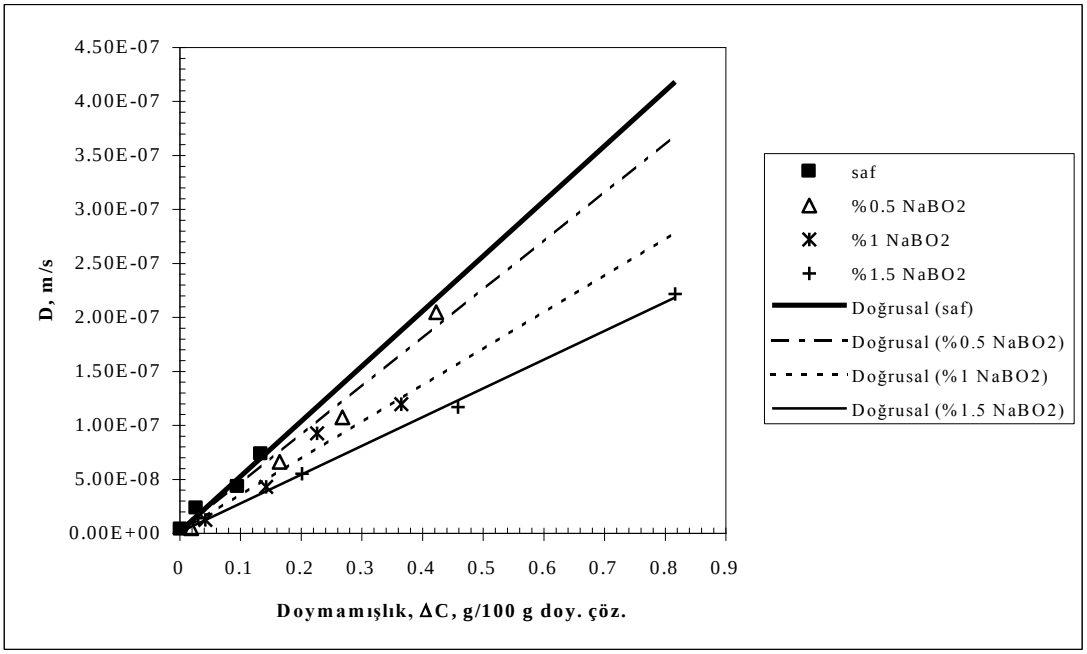


Şekil 3.17. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda $NaBO_2$ Katkısında Aşırı Doygunluk ile Değişimi

Şekil 3.18 ve 3.19'da ise boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızları farklı konsantrasyonlarda $NaBO_2$ içeren çözeltilerde aşırı doygunluğun veya doymamışlığın fonksiyonu olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.18. Boraks Dekahidrat Büyüme Hızının Farklı Miktarlarda $NaBO_2$ Katkısında Aşırı Doygunluk ile Değişimi



Şekil 3.19. Boraks Dekahidrat Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda $NaBO_2$ Katkısında Doymamışlık Derecesi ile Değişimi

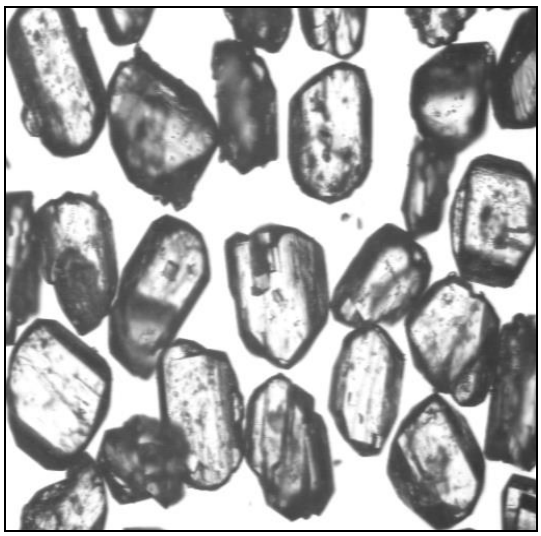
Sonuçların toplu olarak karşılaştırılmasından görüldüğü gibi (Şekil 3.17 ve 3.18) ağırlıkça % 0.5 $NaBO_2$ içeren çözeltilerde, boraks dekahidratın büyüme hızının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi saf boraks çözeltilerindeki ile hemen hemen aynıdır.Her iki durumda da büyüme hızı aşırı doygunluk ile doğrusal bir değişim göstermektedir. %1 $NaBO_2$ içeren boraks çözeltilerinde ise büyüme hızı saf ortama göre azalmakta ve bu etki aşırı doygunluğun artmasıyla artmaktadır. % 1.5 $NaBO_2$ içeren boraks çözeltilerinde büyüme hızlarındaki azalma daha belirginleşmekte ve büyüme hızın aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi de doğrusallıktan sapma göstermektedir. % 1.5 $NaBO_2$ içeren çözeltilerde aşırı doygunluğun yaklaşık 0.25 g $Na_2B_4O_7$/100g doy.çöz. değerine kadar büyüme hızları saf ortamdaki büyüme hızlarıyla hemen hemen aynı iken, aşırı doygunluğun artmasıyla fark artmaktadır.

Boraks dekahidratın farklı konsantrasyonlarda $NaBO_2$ içeren çözeltilerdeki çözünme hızının doymamışlık değerine bağlı olarak değişimi, incelenen tüm $NaBO_2$ konsantrasyonları için doğrusal bir eğilim göstermekte ve çözünme hızı safsızlık konsantrasyonun artmasıyla azalmaktadır (Şekil 3.19).

Safsızlıkların kristal büyüme ve çözünme hızları üzerindeki etkisinin hem safsızlık konsantrasyonuna, hem de aşırı doygunluk değerine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Bu nedenle $NaBO_2$ safsızlığının boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızları üzerindeki etkisinin daha iyi belirlenmesi ve etki mekanizmalarının

açıklanabilmesi için, bu çalışmada incelenen safsızlık konsantrasyonlarının üstündeki değerlerde de büyüme ve çözünme hızlarının belirlenmesi yararlı olacaktır.

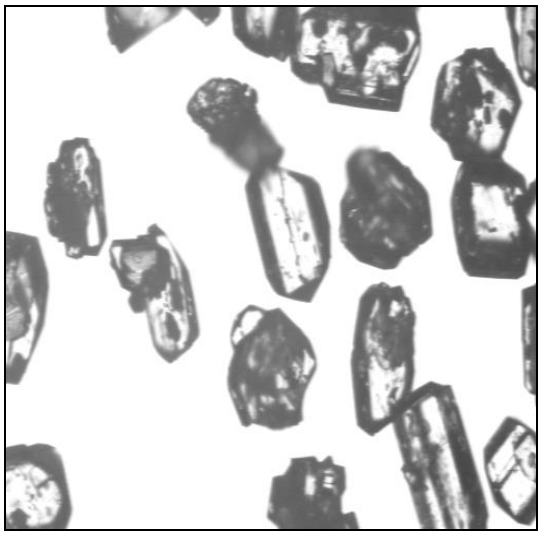
Şekil 3.20'de saf ortamda ve farklı konsantrasyonlarda NaBO2 içeren çözeltilerde büyütülen kristallerin makroskopik resimleri verilmektedir. Resimler incelenen safsızlık konsantrasyonlarında $NaBO_2$'nin boraks dekahidratın kristal şekli üzerinde belirgin bir etkisi olmadığını göstermektedir.



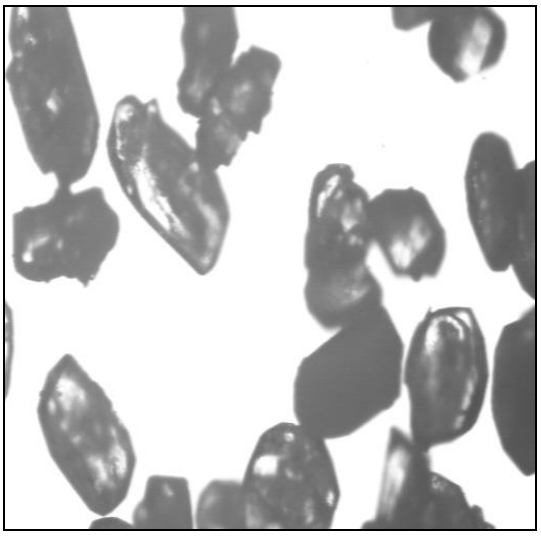
Saf Ortamda(26.85 °C)



%0.5 $NaBO_2$ katkısı durumunda(27.93 °C)



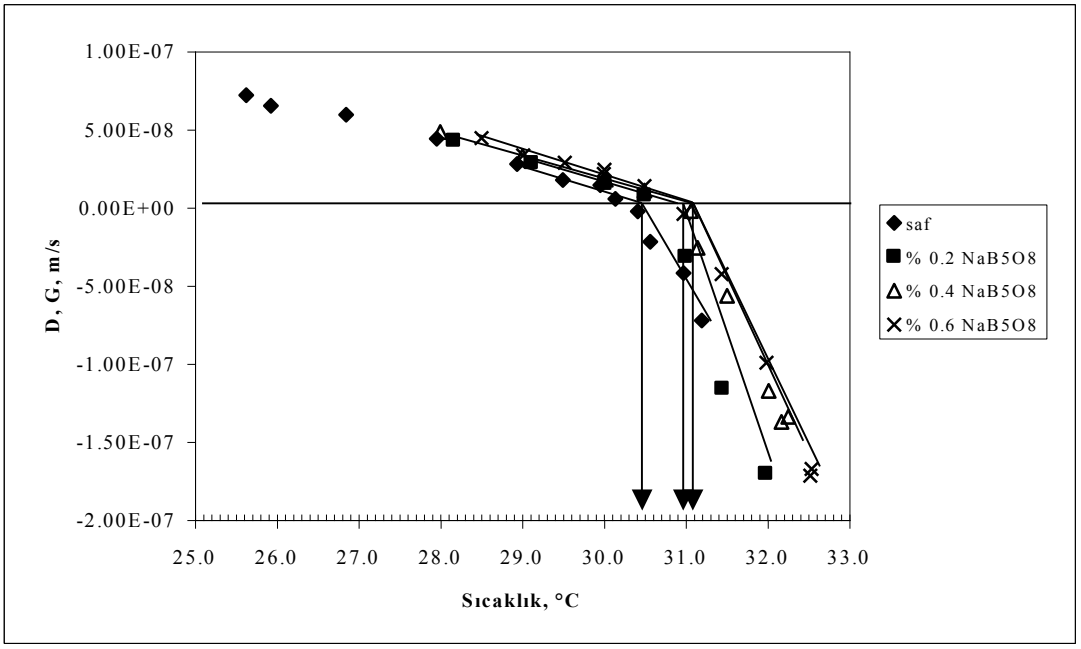
%1 $NaBO_2$ katkısı durumunda (29.49 °C)



%1.5 $NaBO_2$ katkısı durumunda (29.96°C)

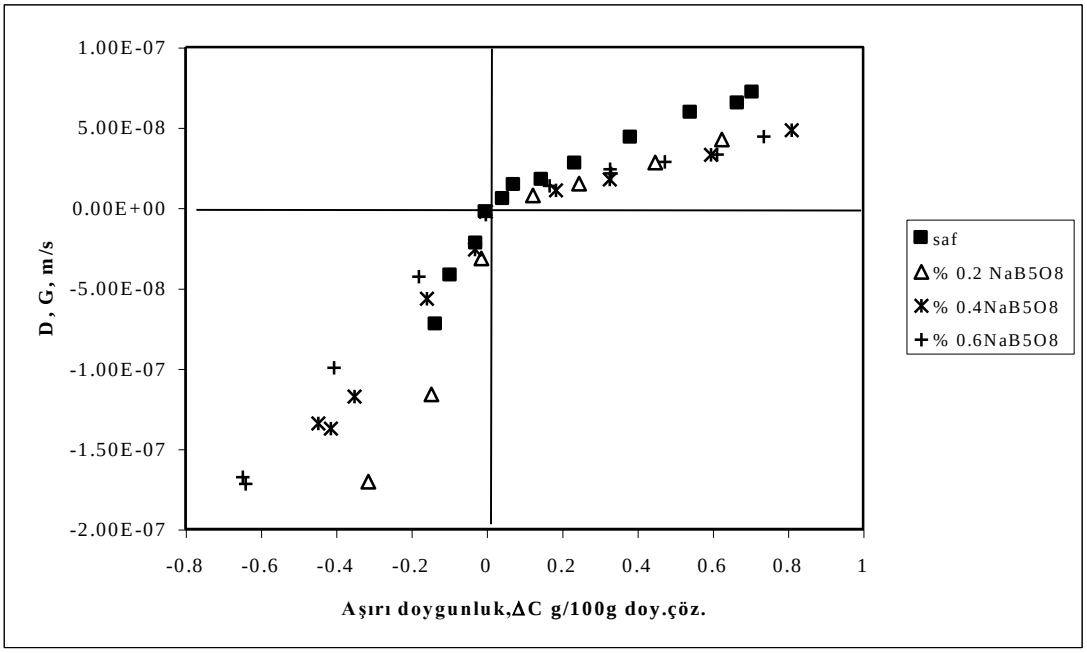
Şekil 3.20. Saf Boraks Çözeltisinde ve $NaBO_2$ Katkılı Çözeltilerde Büyüyen Boraks Kristalleri Makroskopik Resimleri

Şekil 3.21'de de farklı konsantrasyonlarda sodyum pentaborat (NaB_5O_8) içeren boraks çözeltilerinde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızları kristalizasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Sodyum metaboratta olduğu gibi, sodyum pentaborat varlığında da boraks dekahidratın büyüme hızı üzerinde termodinamik bir etki görülmektedir. Yani yine çözeltinin doygunluk sıcaklığında kayma meydana gelmekte ve saf ortamda 30.4 ^oC olan doygunluk sıcaklığı %0.2, %0.4 ve %0.6 NaB_8O_8 içeren çözeltilerde sırasıyla 30.95 $^\circ C$, 31.1$^\circ C$ ve 31 $^\circ C$ olmaktadır.



Şekil 3.21. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda NaB_5O_8 Katkısında Sıcaklık ile Değişimi

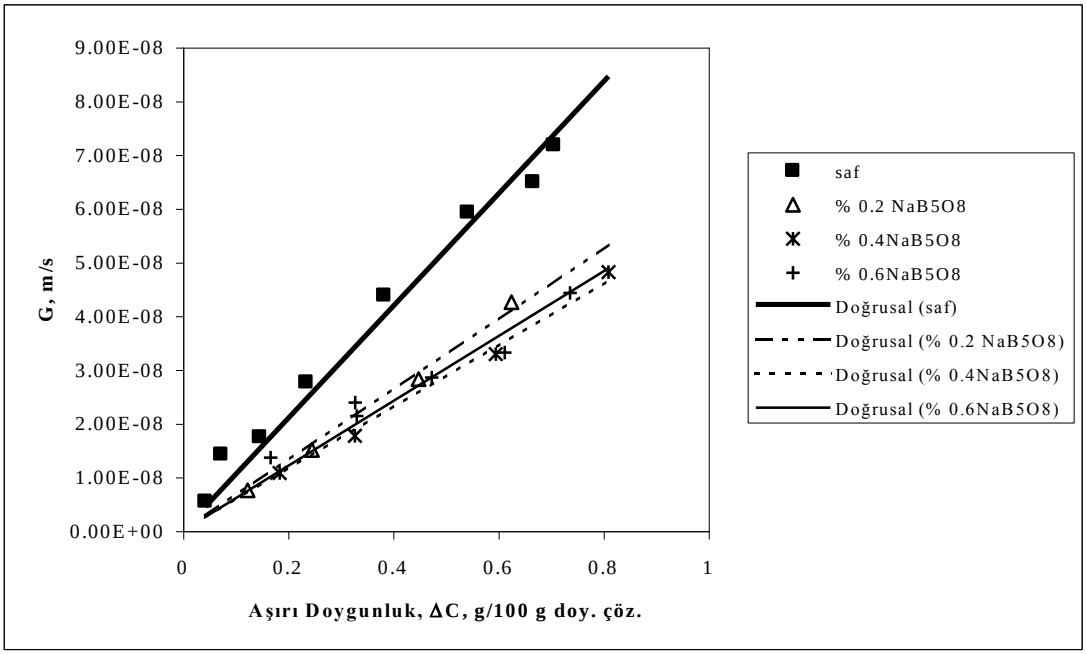
Şekil 3.22'de farklı konsantrasyonlarda NaB_5O_8 içeren boraks çözeltilerinde boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi toplu olarak gösterilmektedir. Aşırı doygunluk değerlerinin hesaplanmasında NaB_5O_8 içeren çözeltiler için boraks dekahidratın düzeltilmiş çözünürlük değerleri (3.17, 3.18 ve 3.19 eşitlikleri) temel alındığından, Şekil 3.22'de verilen sonuçlar NaB_5O_8'in boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızları üzerindeki kinetik etkisini göstermektedir. Şekil 3.23 ve 3.24'de NaB_5O_8 içeren çözeltilerde boraks dekahidratın sırası ile büyüme ve çözünme hızları ayrı olarak aşırı doygunluğun veya doymamışlığın fonksiyonu olarak verilmektedir.



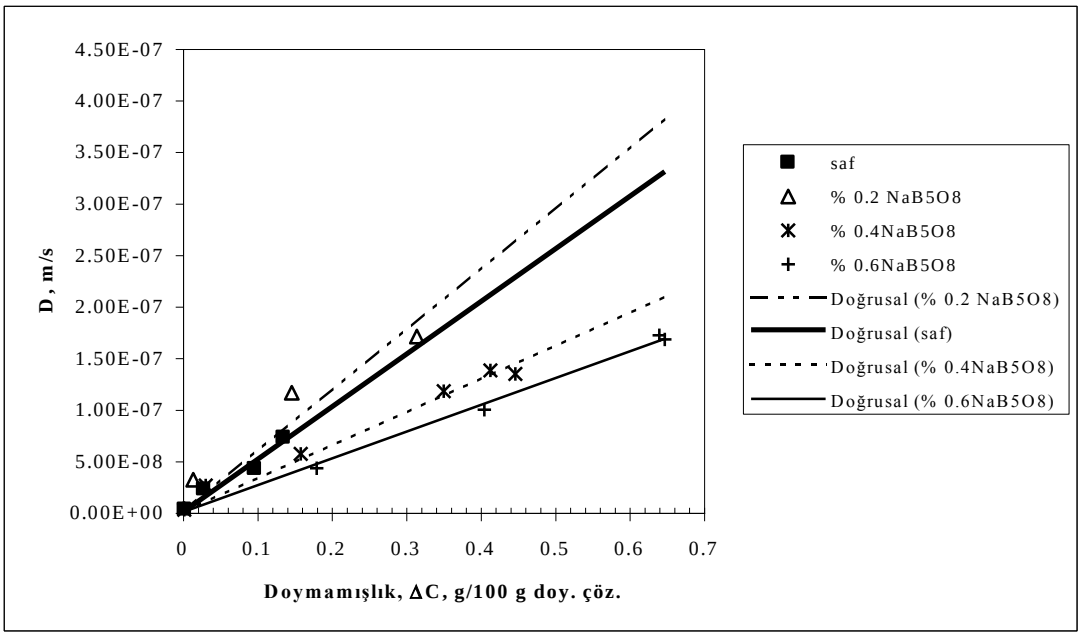
Şekil 3.22. Boraks Dekahidrat Büyüme ve Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda NaB_5O_8 Katkısında Aşırı Doygunluk ile Değişimi

Sonuçların toplu olarak karşılaştırılmasından görülebileceği gibi, NaB_5O_8 boraks dekahidratın büyüme hızını azaltmakta ve büyüme hızları incelenen tüm NaB_5O_8 safsızlık konsantrasyonlarında, aşırı doygunluğa bağlı olarak doğrusal bir değişim göstermektedir. NaB_5O_8 konsantrasyonun %0.2'den % 0.6'ya kadar artmasıyla büyüme hızında saf ortama kıyasla olan azalma artmaktadır. Ancak incelenen NaB_5O_8 konsantrasyonlarının çok yakın olması nedeniyle bu değişim oldukça düşüktür (Şekil 3.22 ve 3.23).

Boraks dekahidratın çözünme hızının farklı konsantrasyonlarda NaB_5O_8 içeren çözeltilerde doymamışlık değerine bağlı olarak değişimi, incelenen tüm safsızlık konsantrasyonları için yine doğrusal bir değişim göstermektedir. NaB_5O_8 konsantrasyonun %0.2 değerinde çözünme hızları saf boraks çözeltilerindeki ile hemen hemen aynı iken, safsızlık konsantrasyonun artmasıyla çözünme hızının giderek azaldığı görülmektedir (Şekil 3.24).

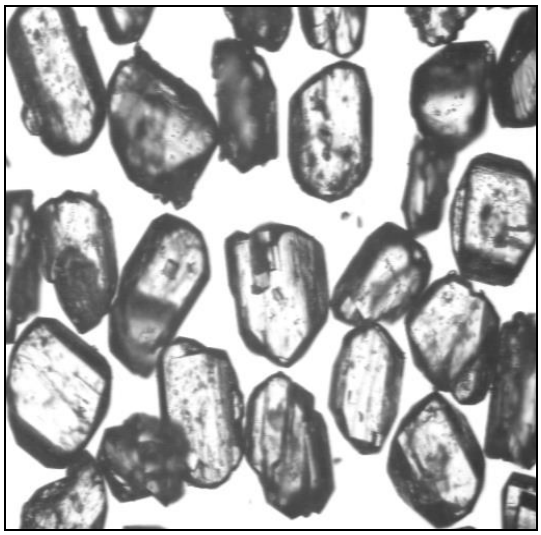


Şekil 3.23.Boraks Dekahidrat Büyüme Hızının Farklı MiktarlardaNaB_5O_8 Katkısında Aşırı Doygunluk ile Değişimi

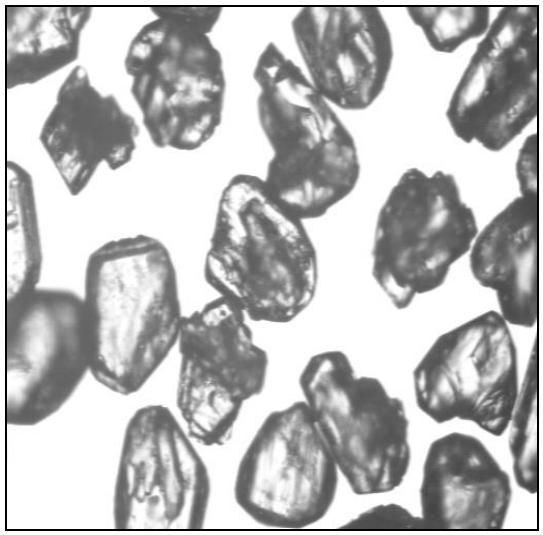


Şekil 3.24. Boraks Dekahidrat Çözünme Hızının Farklı Miktarlarda NaB_5O_8 Katkısında Doymamışlık Derecesi ile Değişimi

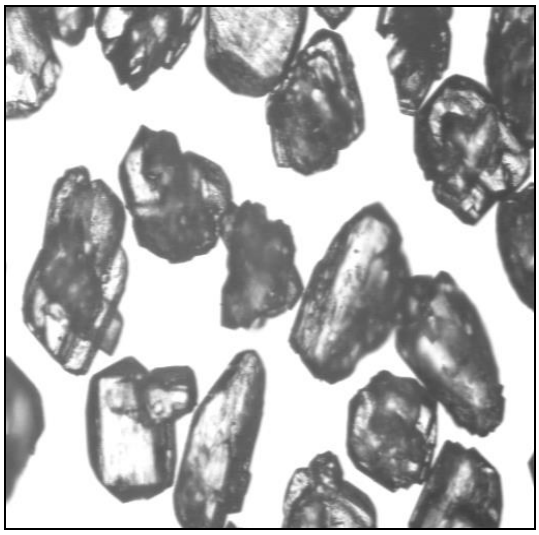
Şekil 3.25'de verilen ve farklı NaB_5O_8 safsızlık konsantrasyonlarında büyütülmüşolan kristallerin resimleri, NaB_5O_8'in de incelenen konsantrasyonlarda kristal şekli üzerinde belirgin bir etkisi olmadığını göstermektedir.



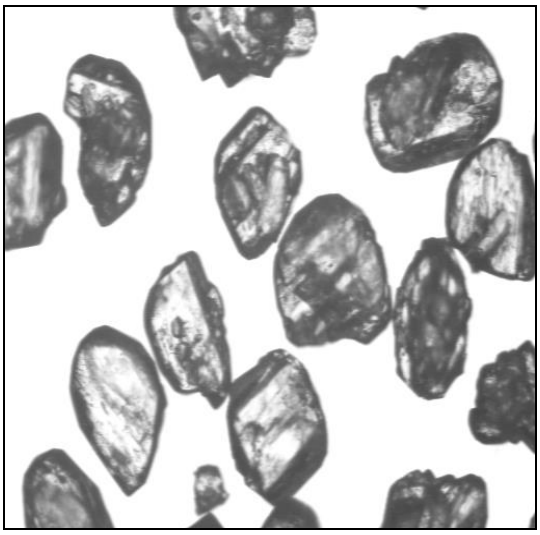
Saf Ortamda (26.85 °C)



%0.2 NaB_5O_8 katkısı durumunda (28.17 °C)



%0.4 NaB_5O_8 katkısı durumunda (28°C)



%0.6 NaB_5O_8 katkısı durumunda(28.51°C)

Şekil 3.25. Saf Boraks Çözeltisinde ve NaB_5O_8 Katkılı Çözeltilerde Büyüyen Boraks Kristalleri Makroskopik Resimleri

GENEL SONUÇLAR

Boraks dekahidrat kristalizasyonunda, yaklaşık 30 ^{o}C'de doygun boraks çözeltisine belirli miktarlarda sodyum hidroksit veya borik asit ilave edilerek stokiometrik koşullar değiştirilmiş ve kristal büyüme ve çözünme hızları farklı konsantrasyonlarda sodyum metaborat ya da sodyum pentaborat içeren çözeltilerde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar:

1- 30 ^{o}C'de doygun boraks çözeltilerine sodyum hidroksit ilave edilerek çözelti bileşiminin sodyum metaborat yönünde değiştirilmesi ile

- çözeltinin doygunluk sıcaklığının, arttığını ve saf ortamda 30.4 °C olan bu sıcaklığın, ağırlıkça % 0.5, % 1 ve % 1.5 $NaBO_2$ içeren çözeltilerde sırasıyla 31.85 °C, 33.2 °C ve 33.45 °C değerlerine çıktığını
- kristal büyüme hızının $NaBO_2$ safsızlık konsantrasyonu arttıkça azaldığını
- kristal büyüme hızının aşırı doygunluk ile değişiminin saf boraks çözeltilerinde, % 0.5 $NaBO_2$ ve % 1 $NaBO_2$ içeren çözeltilerde doğrusal olduğunu; % 1.5 $NaBO_2$ içeren çözeltilerde ise doğrusallıktan sapma olduğunu
- kristal çözünme hızının $NaBO_2$ safsızlık konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını ve doymamışlık derecesine bağlı olarak ise doğrusal bir değişim gösterdiğini
- boraks dekahidratın kristal şekli üzerinde $NaBO_2$ safsızlığının incelenen konsantrasyon aralığında belirgin bir etkisi olmadığını

2- 30 °C'de doygun boraks çözeltisine borik asit ilave edilerek, çözelti bileşiminin sodyum pentaborat yönünde değiştirilmesi ile

- çözeltinin doygunluk sıcaklığının, arttığını ve saf ortamda 30.4 °C olan bu sıcaklığın, ağırlıkça % 0.2, % 0.4 ve % 0.6 NaB_5O_8 içeren çözeltilerde sırasıyla 30.95 °C, 31.1 °C ve 31 °C değerlerinde olduğunu

- kristal büyüme hızının, NaB_5O_8 konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını ve aşırı doygunluk ile doğrusal bir değişim gösterdiğini
- çözünme hızının doymamışlık değerine bağlı olarak incelenen tüm NaB_5O_8 konsantrasyonlarında doğrusal olduğunu ve NaB_5O_8 konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını
- incelenen NaB_5O_8 safsızlık konsantrasyonlarında bu maddenin boraks dekahidratın kristal şekli üzerinde belirgin bir etkisi olmadığını göstermektedir.

Ancak boraks çözeltilerinin Na_2O/B_2O_3 mol oranının değiştirilmesinin ve böylece stokiometrik koşullardan uzaklaşmanın boraks dekahidratın büyüme ve çözünme hızları üzerindeki etkilerinin daha iyi belirlenebilmesi ve etki mekanizmalarının açıklanabilmesi için incelenen safsızlık konsantrasyon aralığının dışında da deneyler yapılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Kistler, R.B., Helvacı, C.,** 1994. Industrial Minerals and Rocks. 6th Ed., pp. 171, Society of American Mining, Metallurgy and Explorotion, Donald D.Carr.

[2] **Kempt, P.H.,** 1956. The Chemistry of Borates, Part 1,26, Boraks Consolidated Limited, London.

[3] **Kırk-Othmer,** 1992 Encyclopedia of Chemical Technology, 2th Ed., Vol.3, 617-630, John Wily and Sons, Inc.,

[4] **Linke, W.F.,** Seidel, A., 1965. Solubilities Inorganic and Metal-Organic Compounds, 4th Ed., Vol. 2, American Chemical Society, Washington D.C.

[5] **Adams, Roy, M.,** 1964. Boron, Metallo Boron Compounds and Boranes, 98-109, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Newyork.

[6] **Dharmatti, S.S., Iyer, S.A., Vijayaraghavan, R.,** 1962. Nuclear Magnetiv Resonance in Hydrates of Sodium Tetraborates, Physical Society of Japan Journal,17, Noll, 1736.

[7] **Veksli, Z., Maricic, S., Pinter, M.,** 1962. Proton Magnetic Resonance in Borax, J. Phys. Chem. Solids, 23, pp. 743.

[8] **Kırk-Othmer,** 1992 Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed, Vol.4, 365-413, John Wily and Sons, Inc.,

[9] **Powell, R.D., Gaines,D.F., Zerella, P.J., Smith, R.A.,** 1991. Refinement of the Structure of Tincalconite, Acta Cryst, C47, pp. 2279-2282.

[10] **Ullmann,** 1992. Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed, Vol.A4, pp. 268-273, Y.Stephenj Yomamoto, Weinheim.

[11] **Bulutçu, A.N.,** 1992. Tuvenan Tinkal'den Tek Kademede Boraks Pentahidrat Üretimi, Araştırma Projesi, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[12] **Tavare, N.S.,** 1993. Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design, Plenum Press.

[13] **Mullin, J.W.,** 1993. Crystallization, 3th Ed, Butterworth-Heinemann, London.

[14] **Garside, J., Mersmann, A.,** 1990. Methods of Growth Rate Measurement,in Measurement of Crystal Growth Rates, Garside, J., Mersmann, A., Nyvlt, J.(Eds.), European Fed. of Chem. Eng.

[15] **Ulrich, J. Et al.,** 1997. Effect of Additives on the Crystal Growth Rates: Case Study NaCL, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., Vol.51, No.2, 73-77.

[16] **Kubota, N., Mullin, J.W.,** 1995. A Kinetic Model for Crystal Growth from Aqueous Solution in the Presence of Impurity, Journal of Crystal Growth, 152, 203-208.

[17] **Kubota, N. Et al.,** 1997. Supersaturation Depence of Crystal Growth in Solutions in the Presence of Impurity, Journal of Crystal Growth, 182, 86-94.

[18] **Randolph, A.D., Puri, A.D.,** 1981. Effect of Chemical Modifiers on Borax Crystal Growth, Nucleation and Habit, AlChe Journal, Vol.27, No.1, 92-99.

[19] **Takoo, R.K.,** 1985. Growth of Borax Crystals by Spiral Mechanism, Cryst. Res. Technol.20,(7), 903-906.

ÖZGEÇMİŞ

Necati Erkan 1973 yılında Isparta'da doğdu. İlk ve orta ve lise öğrenimini Isparta'da tamamladıktan sonra Orta Doğu Teknik Üniversitesi Matematik Bölümünde yüksek öğrenimine başladı. 1992 yılında İTÜ Kimya Mühendisliğine geçiş yaptı. 1997 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra özel bir şirkette göreve başladı. 1998 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Eğitimine 2000 yılında ara vererek askerlik vazifesini yaptı. Halen endüstride özel bir şirkette üretim mühendisliği görevine devam etmektedir.