İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POTASYUM PENTABORAT OKTAHİDRATIN KRİSTAL BÜYÜME VE ÇÖZÜNME HIZLARININ AKIŞKAN YATAKLI ÖLÇÜM SİSTEMİNDE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Gülhan BADEM
506011009

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Eylül 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Eylül 2004

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Hale GÜRBÜZ
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. A.Nusret BULUTÇU (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ersan KALAFATOĞLU (M.Ü.)

EYLÜL 2004

ÖNSÖZ

Son yıllarda ekonomik değişimlere bağlı olarak kristalizasyon işlemleri ve endüstriyel uygulamaları büyük önem kazanmıştır. Yıllardır Üniversitemizin Kimya Mühendisliği Bölümü çatısı altında kristalizasyon konusu adına dünya literatürlerinde yer alan birçok çalışma yapılmıştır. Bu noktada, tezin içeriği olan akışkan yatak hücresinde potasyum pentaborat oktahidratın kristalizayonunun incelenmesi literatürde büyük bir zenginlik oluşturacaktır.

Bu çalışmaya beni yönelten ve bu konuyu sevdiren değerli hocalarım Prof.Dr. Nusret Bulutçu ve Doç. Dr. Hale Gürbüz'e çalışmalarım boyunca bana gösterdikleri destek ve fedakarlıkları için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca sevinç ve sıkıntılarımı paylaşan aileme en içten sevgilerimi sunuyorum.

Eylül 2004 **Gülhan BADEM**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **iii**
TABLO LİSTESİ **iv**
ŞEKİL LİSTESİ **v**
SEMBOL LİSTESİ **vii**
ÖZET **x**
SUMMARY **xi**

1. GİRİŞ **1**
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı 1

2. KURAMSAL **3**
2.1. Potasyum Boratlar 3
2.2. Kristalizasyon 5
2.2.1. Kristal Büyüme Teorileri 8
2.2.2. Kristal Büyüme Kinetiği 14
2.2.3. Kristal Büyümesinde Partikül Boyutunun Etkisi 17
2.2.4. Kristal Büyüme Hızı Ölçüm Yöntemleri 18
2.2.4.1.Akışkan Yataklı Kristal Büyüme Hızı Ölçüm Sistemleri 19

3. DENEYSEL BÖLÜM **21**
3.1. Deney Sistemi 21
3.2. Deneylerin Yürütülüşü 22
3.3. Sonuçlar ve Tartışma 24
3.3.1. $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızlarının Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişiminin İncelenmesi 26
3.3.2. $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızlarının Çözeltiye Uygulanan Dış Elektriksel Potansiyele Bağlı Olarak Değişiminin İncelenmesi 39

4. VARGILAR **53**

KAYNAKLAR **56**

EKLER **58**

ÖZGEÇMİŞ **66**

KISALTMALAR

BCF : Burton-Cabrera-Frank
MSMPR : Sürekli Karıştırmalı-Sürekli Ürün Çekişli
NLO : Non Lineer Olmayan Optik
UV : Ultraviole

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 3.1	Deney Koşulları.....	23
Tablo 3.2	$K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızlarının Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişiminin İncelenmesi.....	26
Tablo 3.3	-600 +500 µm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristalleri ile Yürütülen Deney Koşulları…….....	30
Tablo 3.4	-500 +425 µm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristalleri ile Yürütülen Deney Koşulları.....	33
Tablo 3.5	-425+355 µm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristalleri ile Yürütülen Deney Koşulları	36
Tablo 3.6	$K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Kinetiğinin Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişimi Toplu Sonuçları.....	38
Tablo 3.7	-1000 +850 µm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Yürütülen Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Koşulları.....	39
Tablo 3.8	-1000 +850 µm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin 2 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Yürütülen Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Koşulları.....	42
Tablo 3.9	-600 +500 µm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Yürütülen Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Koşulları.....	45
Tablo 3.10	-600 +500µm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin 2V Elektriksel Potansiyel Altında Yürütülen Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Koşulları.....	48
Tablo 3.11	$K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Kinetiğinin Dış Potansiyele Bağlı Olarak Değişimi Toplu Sonuçları.....	51
Tablo 4.1	$K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme Etkinlik Faktörlerinin Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişimi.....	54
Tablo 4.2	$K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Dış Elektriksel Potansiyel Altındaki Büyüme Etkinlik Faktörlerinin Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişimi.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : K_2O-B_2O_3-H_2O Sistemi Çözünürlük İzotermleri..... 3
Şekil 2.2 : K_2O-B_2O_3-H_2O Sistemi (30°C)..... 4
Şekil 2.3 : Büyüyen Bir Kristalin Yüzey Yapısı..... 8
Şekil 2.4 : Basit Kübik Bir Kristal Yüzeyinde Burgu Dislokasyonunun Görünüşü..... 11
Şekil 2.5 : Burgu Dislokasyonunda Meydana Gelen Spiral Basamaklı Büyüme..... 11
Şekil 2.6 : Büyüyen Kristal Yüzeyinde Konsantrasyon Profilinin Şematik Görünüşü..... 13
Şekil 3.1 : Akışkan Yataklı Ölçüm Sistemi Şematik Görünüşü..... 21
Şekil 3.2 : -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Mikroskopik Resimleri..... 25
Şekil 3.3 : -1000 +850 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi..... 27
Şekil 3.4 : -1000 +850 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 28
Şekil 3.5 : -1000 +850 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu..... 29
Şekil 3.6 : -1000 +850 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 29
Şekil 3.7 : -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi..... 31
Şekil 3.8 : -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 31
Şekil 3.9 : -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 32
Şekil 3.10 : -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu..... 32
Şekil 3.11 : -500 +425 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi..... 34
Şekil 3.12 : -500 +425 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 34
Şekil 3.13 : -500 +425 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 35
Şekil 3.14 : -500 +425 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu..... 35

Şekil 3.15 **:** -425 +355 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi..... 36
Şekil 3.16 **:** -425 +355 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 37
Şekil 3.17 **:** -425 +355 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 37
Şekil 3.18 **:** -425+355 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu..... 38
Şekil 3.19 **:** -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi..... 40
Şekil 3.20 **:** -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 40
Şekil 3.21 **:** -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu..... 41
Şekil 3.22 **:** -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 41
Şekil 3.23 **:** -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi..... 43
Şekil 3.24 **:** -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 43
Şekil 3.25 **:** -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu..... 44
Şekil 3.26 **:** -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 44
Şekil 3.27 **:** -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi..... 46
Şekil 3.28 **:** -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 46
Şekil 3.29 **:** -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu..... 47
Şekil 3.30 **:** -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 48

Şekil 3.31 **:** -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi..... 49
Şekil 3.32 **:** -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 50
Şekil 3.33 **:** -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu..... 50
Şekil 3.34 **:** -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2 V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi..... 51
Şekil 4.1 **:** $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme Hızının Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişimi 53
Şekil E1.1 **:** -1000 +850 µm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Dış Potansiyel Uygulanmayan Koşullar İçin Başlangıç, Büyüme Sonrası ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri..... 58
Şekil E1.2 **:** -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Dış Potansiyel Uygulanmayan Koşullar İçin Başlangıç, Büyüme Sonrası ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri..... 59
Şekil E1.3 **:** -500 +425 µm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Dış Potansiyel Uygulanmayan Koşullar İçin Başlangıç, Büyüme Sonrası ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri..... 60
Şekil E1.4 **:** -425 +355 µm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Dış Potansiyel Uygulanmayan Koşullar İçin Başlangıç, Büyüme Sonrası ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri..... 61
Şekil E1.5 **:** -1000 +850 µm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Başlangıç ve 1V Dış Potansiyel Altında Büyüme ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri..... 62
Şekil E1.6 **:** -1000 +850 µm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Başlangıç ve 2V Dış Potansiyel Altında Büyüme ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri..... 63
Şekil E1.7 **:** -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Başlangıç ve 1V Dış Potansiyel Altında Büyüme ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri..... 64
Şekil E1.8 **:** -600 +500 µm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Başlangıç ve 2V Dış Potansiyel Altında Büyüme ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri..... 65

SEMBOL LİSTESİ

R_G	: Kütlesel Büyüme Hızı ($kg/m^2.s$)
A	: Kristal Yüzey Alanı (m^2)
α	: Hacim Şekil Faktörü
β	: Yüzey Şekil Faktörü
ρ_c	: Kristal Yoğunluğu (kg/m^3)
L	: Karakteristik Boyut (μm)
t	: Büyüme Süresi (s)
V	: Hacim (m^3)
m	: Kristal Kütlesi (g)
r_c	: Kritik Nüklei Yarıçapı (m)
σ	:Yüzey Enerjisi
V_m	: Molekül Hacmi (m^3)
k	: Boltzman Sabiti
S	: Aşırı Doygunluk Oranı
N	: Dengedeki Molekül Sayısı
$\bar{v}$	: Moleküllerin Ortalama Hızı (m/s)
h	: Adım Yüksekliği (m)
$C_1, C_2,...$	: İntegrasyon Sabitleri
G	: Toplam Lineer Büyüme Hızı (m/s)
D	: Çözünme Hızı (m/s)
$K_1, K_2,...$	: Sisteme Bağlı Sabitler
ξ	: Kink Yoğunluğu Sabiti
δ	: Sınır Tabaka Kalınlığı (m)
S_{cr}	: Kritik Aşırı Doygunluk
K_G, k_g	: Büyüme Hız Sabitleri
g	: Büyüme Hızı Mertebesi
$m_1, m_2,...$	: Aşı Kristali Miktarları (g)
k_r	: İntegrasyon Hız Sabiti ($kg/m^2.s.(kg/m^3)^{-r}$)
C_i	: Ara yüzey Konsantrasyonu (kg/m^3)
C*	: Doygunluk Konsantrasyonu (kg/m^3)
r	: Hız Mertebesi
k_d	: Difüzyon Hız Sabiti (m/s)
ρ_L	: Çözelti Yoğunluğu (kg/m^3)
w*	: Doygunluk Konsantrasyonunun Ağırlık Fraksiyonu (g $K_2B_{10}O_{16}$/100 g Çözücü)
w_b	: Çözelti Konsantrasyonunun Ağırlık Fraksiyonu (g $K_2B_{10}O_{16}$/100 g Çözücü)
η	: Kristal Büyümesi Etkinlik Faktörü
ΔC	: Konsantrasyon Farkı (kg/m^3)
Da	: Damköhler Sayısı
T	: Sıcaklık (^oC)

T*	**:** Doygunluk Sıcaklığı (^{o}C)
g	**:** Büyüme Mertebesi
V	**:** Dış Potansiyel, Volt

POTASYUM PENTABORAT OKTAHİDRATIN KRİSTAL BÜYÜME VE ÇÖZÜNME HIZLARININ AKIŞKAN YATAKLI ÖLÇÜM SİSTEMİNDE İNCELENMESİ

ÖZET

Farklı yapılarda bulunan inorganik borat bileşiklerinden biri olan potasyum pentaboarat oktahidrat, potasyum hidroksit ve borik asidin B_2O_3/K_2O mol oranı 5 olan sulu çözeltilerinden kristalizasyon ile üretilmektedir. Potasyum pentaborat tek olarak yada diğer maddelerle karışım halinde, gümüş lehim ve kaynaklarında, bakır ve alaşımlarının rafinasyonunda, endüstriyel ve otomotiv yağlayıcılarda, ışığa hassas diazo boyalarında katkı malzemesi olarak ve yavaş sertleşen çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, bazı borat bileşiklerinin lineer olmayan optik (NLO) malzeme olarak çok üstün özellikler gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Bu borat bileşiklerinden biri olan potasyum pentaboratın da laser ışınlarının UV ve vakum UV bölgesindeki ışınlara dönüştürülmesinde çok başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

Literatürde bu bileşiğin kristalizasyon kinetiğine ilişkin veri bulunmaması nedeniyle, bu çalışmada potasyum pentaborat oktahidratın kristal büyüme ve çözünme hızlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ölçümler laboratuar tipi akışkan yataklı kristalizör sisteminde farklı aşırı doygunluk değerlerinde gerçekleştirilmiş ve büyüme ve çözünme hızına başlangıç kristallerinin partikül boyutunun etkisi incelenmiştir. Başlangıç partikül boyutunun etkisinin incelenmesi için, -1000 + 850 μm, -600 +500 μm, -500 + 425 μm ve -425 + 355 μm boyut aralıklarındaki aşı kristalleri kullanılmıştır. Diğer taraftan, çözelti içinde kristal-çözelti ara yüzeyinde bir "elektriksel çift tabaka"nın oluştuğu ve bu tabakanın yapısının katı ve çözelti fazlarının kimyasal yapısına, ara yüzeydeki elektron yoğunluğu dağılımına ve sıvı fazdaki iyonların mobilitelerine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Bu nedenle, elektriksel çift tabakada etkin olan güçlerin herhangi bir dış etki ile değiştirilmesinin, kristal büyüme ve çözünme hızları üzerinde etkili olabileceği düşüncesiyle, ikinci parametre olarak çözeltiye uygulanacak dış elektriksel potansiyel seçilmiştir. Bir voltaj jeneratöründen, paslanmaz çelik tel bağlantılar ile çözeltiye uygulanan dış potansiyelin değeri 1V ve 2V olarak değiştirilmiştir.

Sonuçlar, potasyum pentaborat oktahidrat kristallerinin büyüme hızının, incelenen partikül boyut aralıkları için, boyuttan bağımsız olarak aşırı doygunluk ile doğrusal arttığını göstermektedir. Büyümeyi kontrol eden adımın temel olarak yüzey entegrasyonu olduğu görülmekte ve bu sonuç büyüme hızı mertebesinin dış potansiyel etkisi ile yaklaşık 2 değerine artmasıyla da desteklenmektedir. Dış potansiyel etkisinde de büyümenin büyük ölçüde integrasyon kontrollü olduğu görülmekte, ancak dış potansiyel altındaki büyüme etkinlik faktörlerinin daha düşük değerlerde olması, potansiyel uygulaması ile yüzey integrasyonu hızının ve buna bağlı olarak difüzyon kademesinin etkisinin arttığını göstermektedir.

INVESTIGATION OF THE GROWTH AND DISSOLUTION RATES OF POTASSIUM PENTABORATE OCTAHYDRATE IN THE FLUIDIZED BED SYSTEM

SUMMARY

Inorganic borates exist in numerous structural types. Among these, potassium pentaborate octahydrate ($K_2B_5O_{16}.8H_2O$) is prepared by crystallization from an aqueous solution of potassium hydroxide and boric acid having a B_2O_3/K_2O ratio of about 5. It is used either alone or in a mixture with other materials in the silver soldering, brazing or welding; in the refining copper and its alloys; in the industrial and automotive lubricants; as an additive in the production of light sensitive dyes; in the production of slow-settling cements.

Recent research on effective non-linear optical (NLO) materials shows that some borate compounds are superior to other commonly used NLO materials. Potassium pentaborate is an important inorganic NLO crystal and it is successfully used for conversion of laser radiation to the UV and vacuum UV wavelength region.

There is no information on the crystallization kinetics of potassium pentaborate octahydrate in literature. Lack of this essential knowledge stimulated us to investigate the crystal growth and dissolution rates of potassium pentaborate. The growth and dissolution rates were measured in a fluidized bed crystallizer system. The seed size fractions of -1000 + 850 μm, -600 +500 μm, -500 + 425 μm ve -425+355 μm were used to determine the effect of initial crystal size on the growth and dissolution rates. On the other hand, it is known that at the boundary of crystal and solution, a double electric layer forms. The structure of double electric layer is depended on the chemical composition of solid and liquid phases, distribution of electron density at the interface, and mobility of liquid phase ions. Since the forces acting upon crystals at double electric layer may influence the crystal growth and the structure of electric double layer can be changed by external potential, the effect of external potential on the growth and dissolution rates was also examined. In the experiments which were performed to investigate the effect of external potential on the growth and dissolution rates, external potential of 1 V or 2 V was supplied to the solution in the cell from a voltage generator through the stainless steel wires.

Results show that, the mass growth rate of potassium pentaborate octahydrate is linearly dependent on the supersaturation and does not change with initial size of seed crystals for the investigated particle size ranges. Crystal growth is controlled mainly by surface integration step. The increase of the growth rate order to about 2, under external potential, supports this result. Although, the controlling step is also surface integration under external potential, somewhat smaller effectiveness factors for growth shows the rate of surface integration increases with external potential and the contribution of diffusion on the growth increases.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Bor cevherleri ve temel rafine bor ürünleri üretiminde Dünya'da söz sahibi olan başlıca iki ülkeden biri olan Türkiye'de yıllık toplam borat üretim kapasitesi 1998 yılından itibaren ABD'deki üretimin üstüne çıkmıştır. Ancak Türkiye'de Eskişehir ve Bandırma'daki tesislerde konsantre tinkal ve kolemanit cevherleri dışında üretilen ve ihraç edilen rafine bor bileşikleri boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit ve sodyum perborat gibi temel bileşikler ile sınırlı kalmaktadır. Dünya bor pazarlarında sahip olunan yerin korunması ve geleceğe yönelik rekabet şansının artırılmasının, yeni bor türevlerinin üretimine yönelik teknolojilerin geliştirilmesine ve uygulanmasına bağlı olduğu açıktır.

Rafine bor bileşiklerinden biri olan potasyum pentaborat oktahidrat, metal rafinasyonunda, kaynak ve lehimlerde, otomotiv endüstrisinde kullanılan yağlayıcı maddelerde, ışığa hassas diazo tipi boyar maddelerde, çimento üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak teknik kalitede, granüler yapıda ya da toz halinde üretilen potasyum pentaborat oktahidrat, potasyum hidroksit ve borik asitin sulu çözeltilerinden kontrollü reaksiyon ile elde edilmektedir. Ticari olarak üretimi ABD'de yapılan bu bileşiğin üretim kapasitesi diğer temel bor türevlerine kıyasla düşük olup, satış fiyatı ise lityum boratlar haricindeki diğer boratlardan daha yüksektir [1].

Lineer olmayan optik malzemeler (NLO) üzerinde son yıllarda yapılan çalışmalar bazı borat bileşiklerinin UV bölgesinde yaygın olarak kullanılan diğer NLO malzemelere göre çok daha üstün özellikler gösterdiğini ortaya koymaktadır. Tek kristal yapısında üretilen potasyum pentaborat oktahidrat kristalleri de, kimyasal stabilitesi ve yüksek optik kalitesi ile özellikle UV bölgesinde kullanım için mükemmel özellikler gösteren bir optik malzemedir [2,3].

Bu çalışmada, gerek optik malzeme olarak, gerekse yukarıda belirtilen kullanım alanları açısından potansiyel ticari değere sahip bir ürün olarak düşünülen ve kristal

büyüme kinetiği ile ilgili literatürde yeterli veri bulunmayan potasyum pentaborat oktahidratın kristalizasyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada kristal büyüme ve çözünme hızlarının ölçümü için akışkan yataklı kristal ölçüm sistemi kullanılmış büyüme ve çözünme hızlarının öncelikle partikül boyutuna bağlı olarak değişimi araştırılmıştır. Diğer taraftan, çözelti içinde kristal-çözelti ara yüzeyinde bir "elektriksel çift tabaka"nın oluştuğu ve bu tabakanın yapısının katı ve çözelti fazlarının kimyasal yapısına, ara yüzeydeki elektron yoğunluğu dağılımına ve sıvı fazdaki iyonların mobilitelerine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir [4]. Bu nedenle, elektriksel çift tabakada etkin olan güçlerin herhangi bir dış etki ile değiştirilmesinin, kristal büyüme ve çözünme hızları üzerinde etkili olabileceği düşüncesiyle, ikinci parametre olarak çözeltiye uygulanacak dış elektriksel potansiyel seçilmiştir.

2. KURAMSAL

2.1 Potasyum Boratlar

Na_2O-B_2O_3-H_2O sistemi kadar ayrıntılı incelenmemiş olan K_2O-B_2O_3-H_2O sistemi için Şekil 2.1'de verilen farklı sıcaklıklardaki çözünürlük izotermleri ve Şekil 2.2'de verilen 30 °C'deki ayrıntılı çözünürlük izotermi incelendiğinde, bu sistemde bulunan potasyum borat bileşiklerinin:

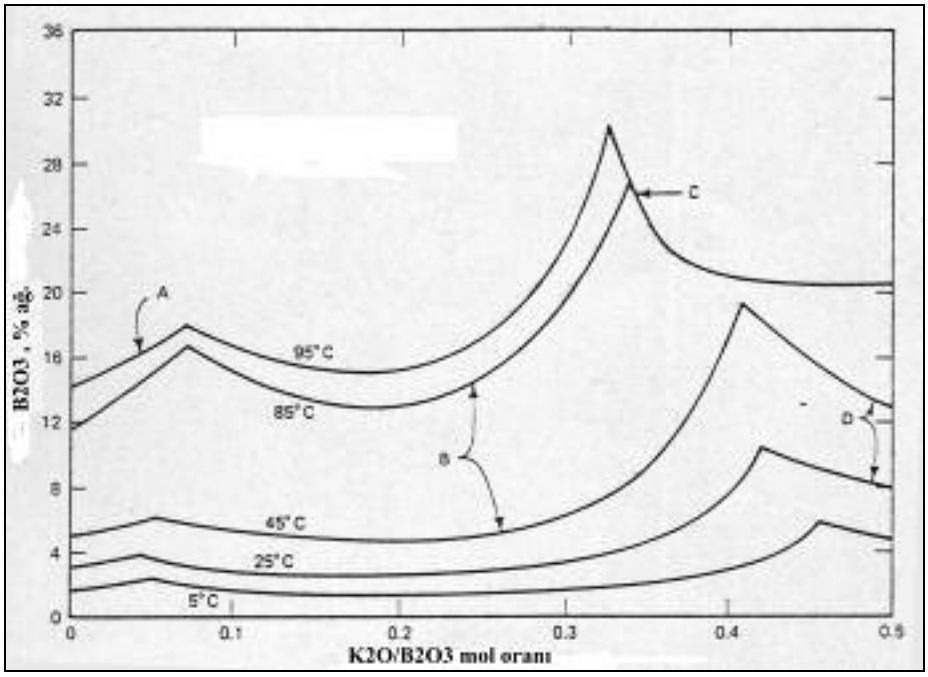
1:1 Borat 5/2 hidrat: $K_2O.\ B_2O_3.5/2H_2O$

1:2 Borat 4 hidrat: $K_2O.2B_2O_3.4H_2O$

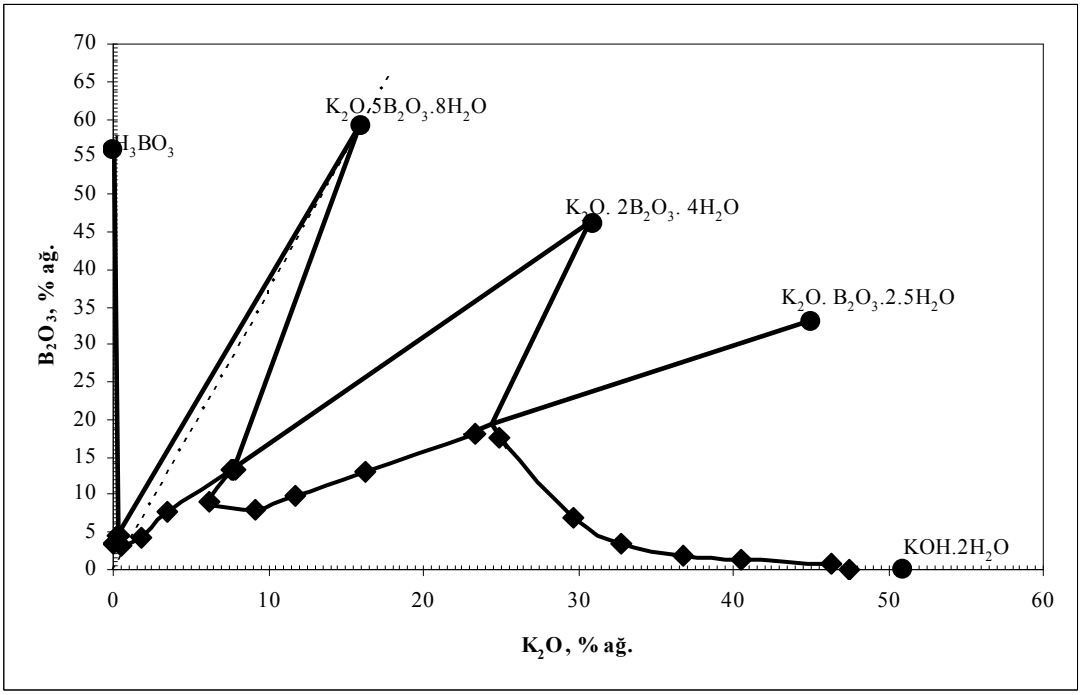
1:5 Borat 8 hidrat: $K_2O.5B_2O_3.8H_2O$

2:5 Borat 5 hidrat: $2K_2O.5B_2O_3.5H_2O$

olduğu görülmektedir [1].



Şekil 2.1 K_2O-B_2O_3-H_2O Sistemi Çözünürlük İzotermleri (A: H_3BO_3, B: $K_2O.5B_2O_3.8H_2O$, C: $2K_2O.5B_2O_3.5H_2O$, D: $K_2O.2B_2O_3.4H_2O$) [1].



Şekil 2.2 K_2O-B_2O_3-H_2O Sistemi (30°C) [5]

Faz diyagramından görüldüğü gibi, potasyum pentaborat oktahidrat K_2O/B_2O_3 mol oranının 0.2 olduğu durumda minimum çözünürlük göstermektedir. Potasyum pentaborat, faz diyagramında kendisine bitişik olan diğer iki bileşikten daha düşük çözünürlüğe sahip olması ve çözünürlüğünün sıcaklıkla azalması nedeniyle, suda çözünen bir bor bileşiğinden ve yine suda çözünen bir potasyum bileşiğinden uygun K_2O/B_2O_3 oranlarında hazırlanan ve yüksek sıcaklıkta potasyum pentaborat bakımından doygun olan sulu çözeltilerin soğutulmasıyla kristallendirilebilir. Katı halde yapısal formülü sodyum pentaborata benzer şekilde $K[B_5O_6(OH)_4].2H_2O$ olan potasyum pentaborat oktahidrat kristallerinin kafes yapısı ortorombik prizmalar halindedir. Termal stabilitesi havanın bağıl nemine oldukça bağlı olan potasyum pentaborat oktahidrat, 90 °C'de su buharı ile doygun havada 170 °C sıcaklığa kadar stabildir [1].

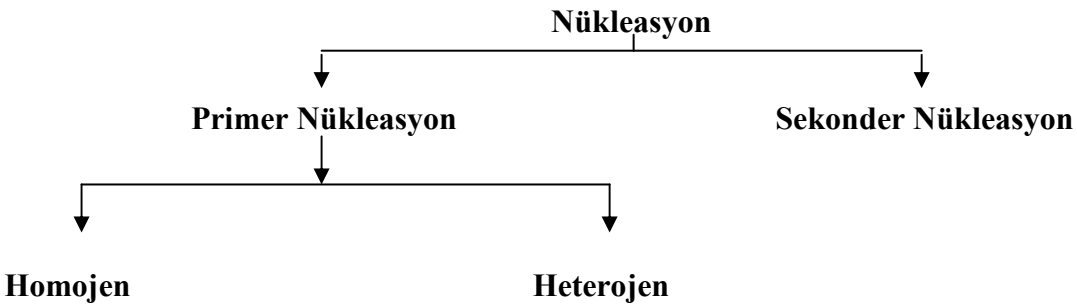
2.2 Kristalizasyon

Kütle ve ısı transferi olaylarının aynı anda gerçekleştiği kristalizasyon, hidrodinamik şartlar, çözeltide bulunan safsızlıklar gibi birçok faktörden etkilenen karmaşık bir ayırma işlemidir. Bir çözeltide kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerekli olan 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.

Bu durumda, aşırı doygun bir çözeltiden katı fazın ayrılması, mevcut şartlarda çözünmüş olan bileşiğin moleküllerinin kritik boyuttaki nükleileri oluşturacak şekilde bir araya gelmesi ile başlamaktadır. Nükleasyon ve ikinci aşama olan kristal büyümesi işlemleri, kristalizasyon işlemi sonucunda elde edilecek katının partikül boyut dağılımını belirlerken, kristal büyüme hızı ve çözelti yapısı da elde edilen ürünün saflığı ve kristallerin şekli üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Kristalizasyonun başlamasını sağlayan adım olan nükleasyonun mekanizması genel olarak aşağıda gösterildiği gibi sınıflandırılmaktadır:



Kristallizasyon ortamında, kristallendirilecek maddeye ait kristallerin bulunmaması durumunda meydana gelen nükleasyon "primer nükleasyon" olarak tanımlanmaktadır. Primer nükleasyon, herhangi bir katı faz içermeyen tamamen homojen bir çözelti içinde, moleküler ölçekte gerçekleşen bölgesel konsantrasyon değişimlerinin sonucunda meydana geldiğinde "homojen nükleasyon" olarak adlandırılır. Bu olayda homojen çözelti fazı içerisinde, belli sayıdaki molekül veya iyonların belli bir düzen içinde kümeleşmelerinden meydana gelen ve orijinal sıvı fazdan farklı özellikler gösteren küçük topluluklar oluşur. Meydana gelen iyon ya da molekül kümelerinin bazıları tekrar parçalanırken, bazıları kristalizasyon çözeltisiyle dengede olacak bir boyuta kadar büyürler. Yeterli sayıda taneciğin bir araya gelmesi ile oluşan embriyolar kristalin kafes düzeni içinde yerleşerek yeni ve ayrı faz oluşumu başlatırlar.

Çözelti içinde yabancı katı taneciklerinin bulunması durumunda ise, bu tanecikler nükleasyon hızını katalizleyerek, ya da aşırı doygunluk derecesini değiştirerek nükleasyon prosesini etkileyebilirler. Bu durumda, nükleasyon "heterojen nükleasyon" olarak tanımlanır. Heterojen nükleasyonda, çözeltide bulunan yabancı katı partiküllerin boyutlarının önemli bir parametre olduğu ve en aktif heteronükleilerin 0.1 ile 1 μm aralığında olan partiküller olduğu belirlenmiştir. Heterojen nükleasyon, homojen nükleasyon'a göre daha düşük aşırı doygunluklarda meydana gelir [6, 7].

Aşırı doygun bir çözelti içinde kritik boyuttan daha büyük olan stabil nükleilerin oluşmasından sonra, bu tanecikler büyümeye başlarlar. Bilindiği gibi bir kristal, kristal yapısına bağlı olarak farklı şekil ve sayıdaki yüzeylerden meydana gelir. Bu nedenle kristal büyümesi, genel olarak kristalin belli bir yüzeyinin bu yüzeye dik doğrultuda ilerleme hızı olarak tanımlanan "lineer büyüme hızı" ile ölçülebilir. Lineer büyüme hızının belirlenmesi, büyüme mekanizmalarının aydınlatılmasına yönelik bilimsel çalışmalar açısından önem taşımaktadır ve her bir yüzeyin lineer büyüme hızı diğerlerinden farklı olduğu için her yüzey için ayrı olarak belirlenmesi gereklidir. Lineer büyüme hızı kavramının, kristalin toplam büyüme hızını tanımlamak için kullanılması durumunda ise, kristalin karakteristik bir boyutunda zamanla meydana gelen artış dikkate alınır. Bu karakteristik boyut küresel şekilli kristaller için kristalin çapı, farklı şekilli kristaller için ise kristalin ikinci en büyük boyutu olarak tanımlanır.

Kristal büyüme hızlarının belirlenmesinde kullanılan diğer bir yöntem, kristallerin kütlesinde büyüme sonucunda meydana gelen değişimin ölçülmesine dayanan "kütlesel büyüme hızı"nın belirlenmesi olup, toplam lineer büyüme hızı ile arasındaki ilişki

$$R_G = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} = 3\frac{\alpha}{\beta}\rho_C \frac{dL}{dt} \qquad (2.1)$$

eşitliği ile tanımlanır. Eşitlikte R_G: birim zamanda, birim yüzey alanında kristal kütlesindeki artış olarak kütlesel büyüme hızı, A: kristalin yüzey alanı, α: hacim şekil faktörü, β: yüzey şekil faktörü, ρ_C: kristalin yoğunluğu, L: karakteristik boyut ve t: büyüme süresi olarak tanımlanmaktadır.

Eşitlik 2.1'den görüldüğü gibi toplam kütlesel büyüme hızından lineer büyüme hızının belirlenebilmesi için, kristalin hacim ve yüzey şekil faktörlerinin belirlenmesi gereklidir. Hacim ve yüzey şekil faktörleri ancak kristalin yükseklik, uzunluk ve genişlik gibi üç boyutunun tam olarak bilinmesi durumunda hesaplanabilir. Kristal yapılı maddelerin bu üç boyutunun tam olarak ölçülmesi genellikle mümkün olmamakta ve bu nedenle birçok hesaplama yöntemi partikülün "eşdeğer çap" olarak tanımlanan bir boyutuna dayandırılmaktadır. Tek bir partikül için ekivalent çap L ve yoğunluk ρ_C olmak üzere kristalin hacmi, kütlesi ve yoğunluğu

$$v = \alpha.L^3 \qquad (2.2)$$

$$m = \alpha.\rho_c.L^3 \qquad (2.3)$$

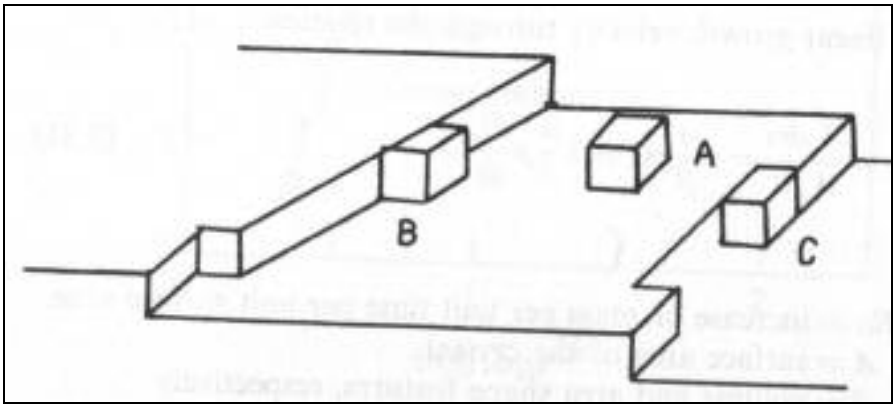
$$A = \beta.L^2 \qquad (2.4)$$

bağıntıları ile tanımlanır. Farklı şekilli kristallerin hacim şekil faktörü, belli boyutlu bir elek üzerine alınan kristallerin eleğin altına yapıştırılan, bilinen ağırlık ve boyuttaki yapışkan bir bant üzerine birkaç dakikalık bir eleme sonucunda yapışmasının sağlanması, kristalleri taşıyan bantın elekten uzaklaştırılıp tartılması ile bulunabilir. Bant üzerine yapışmış kristallerin sayısı elek standartından belli olduğundan, tek bir kristalin kütlesi belirlenerek 2.3 numaralı eşitlikten α hesaplanır. Yüzey şekil faktörünün belirlenmesi ise tek tek kristallerin mikroskopik incelenmesi ile yüzeyi temsil eden bir geometrik şekle karar verilerek, bu şekle ait yüzey alanının hesaplanması ile yapılabilir.

Hacim ve yüzey şekil faktörlerinin deneysel olarak belirlenmesi çok zaman alan bir işlem olduğundan, kristal büyümesi ile ilgili çalışmalarda genellikle kristal şeklinin küresel olduğu kabulü yapılmıştır. Bu kabul büyüme hızlarının belirlenmesinde kristal şeklinin küresellikten sapmasına bağlı olarak doğru veya hatalı sonuçlar verebilir. Küresel partiküller durumunda $\alpha=\pi/6$, $\beta=\pi$ değerlerindedir [6,7].

2.2.1 Kristal Büyüme Teorileri

Kristal büyümesi ve kristal yapıları birçok araştırmacı tarafından termodinamik açıdan ayrıntılı olarak incelenmiştir. Endüstriyel kristalizasyon işlemleri açısından ise, kristal büyüme kinetiği ile ilgili teoriler önem taşımaktadır. Yine birçok araştırmacı tarafından incelenen bu teoriler, kristalin tabakalı bir yapıda büyüdüğü varsayımına dayandırılmaktadır. Bu varsayıma göre çözelti içinde çözünmüş halde bulunan bir molekül ya da iyon, çözeltiden ayrılarak kristal yüzeyine adsorblanmaktadır. Tabaka yapılı büyüme modeline göre, kristal yüzeyinde bu birimlerin adsorblanabileceği farklı merkezler bulunmaktadır (Şekil 2.3)



Şekil 2.3 Büyüyen Bir Kristalin Yüzey Yapısı [7]

Şekilde A, B ve C ile gösterilen aktif büyüme merkezleri birbirlerinden molekülün ya da iyonun o noktada kristal ile yapabildiği bağların sayısı açısından farklılaşmaktadır. A ile gösterilen merkezde molekül kristal tabakasına sadece yüzeyden bağlanırken, B tipi merkezlerde hem yüzeyden hem de stepten bağlanabilmekte, kink olarak adlandırılan C tipi merkezlerde ise üç farklı yüzeyden bağlanmaktadır. Buna göre bağlanan moleküllerin enerji açısından en stabil olanı C tipi merkezlerde, sonra sırasıyla B ve A tipi merkezlerdedir. Kabul edilen genel

mekanizmaya göre yüzeye A merkezlerinde adsorblanan moleküller, yüzey üzerinde difüzlenerek B veya C merkezlerine hareket edip, bu noktalarda kristal yapısına entegre olmaktadır. Bu temele dayandırılan kristal büyüme mekanizmaları ile ilgili teoriler genel olarak üç grupta toplanmaktadır.

1. İki Boyutlu Büyüme Modeli
2. BCF (Burton-Cabrera- Frank) Modeli
3. Difüzyon Tabakası Modeli [6.7].

İki Boyutlu Büyüme Modelleri: Bu model, bir kristal yüzeyindeki steplerin oluşumunu "iki boyutlu nükleasyon" teorisi ile açıklamaktadır. Bu teoriye göre üç boyutlu bir nükleinin meydana gelmesine benzer olarak, çözeltiyi oluşturan moleküler ya da iyonik birimlerin bir kristalin yüzeyine adsorblanması, yüzeyde difüzyonu ve desorblanması sürekli bir olaydır. Yüzeyde adsorblanan bu birimler birbirleri ile çarpışarak iki boyutlu agregatlar haline gelirler ve üç boyutlu nükleasyondakine benzer şekilde bu agregatlar ancak kritik bir boyuta eriştiklerinde stabil yüzey nükleisini oluştururlar. Bu kritik boyut:

$$r_C = \sigma V_m / kTlnS \qquad (2.5)$$

eşitliği ile tanımlanabilir. Eşitlikte r_C: İki boyutlu kritik nükleinin yarıçapı, σ: yüzey enerjisi, V_m: Bir molekülün hacmi, k: Boltzman sabiti, S: aşırı doygunluk oranıdır. Nükleasyon teorinse dayanılarak, iki boyutlu kritik nüklei oluşma hızı:

$$I = \frac{2}{\pi} n^2 \bar{v} \left(\frac{V_m}{h} \right)^{1/2} \left[\ln(S) \right]^{1/2} \exp\left[- \frac{\pi h \sigma^2 V_m / k^2}{T^2 \ln(S)} \right] \qquad (2.6)$$

eşitliği ile verilmektedir. Eşitlikte n:denge durumundaki moleküllerin sayısı, $\bar{v}$: yüzeyde adsorblanmış moleküllerin hızı, h: step yüksekliğidir. Eşitlikteki $\frac{2}{\pi} n^2 \bar{v} \left(\frac{V_m}{h} \right)^{1/2}$ terimi C_1, $\pi h \sigma^2 V_m / k^2$ terimi C_2 parametreleri olarak madde cinsine bağlı sabitler olup, değerleri genellikle deneysel olarak belirlenir. İki boyutlu büyüme modeline dayanan teoriler, yüzey nükleisinin oluşumundan sonra nükleilerin yüzey üzerinde yayılarak kristal tabakasını oluşturma şekline göre

farklılaştırılmaktadır. Bu teorilerden en basiti, yüzey nükleisinin oluşumundan sonra bunların yüzeyde sonsuz bir hız ile yayıldığını kabul eder. Bu kabule göre büyüme hızını belirleyen adım yüzey nükleisinin oluşumudur. Bu nedenle de bu modele göre kristalin lineer büyüme hızı G=dL/dt

$$G=hAI \tag{2.7}$$

$$G= C_1hA[\ln(S)^{1/2} \exp [-C_2/T^2\ln(S)] \tag{2.8}$$

eşitlikleri ile tanımlanır. "Mononükleer model" olarak adlandırılan bu modele göre, bir kristalin belli bir yüzeyinin büyüme hızı yüzeyin alanı ile doğru orantılıdır ve buna göre büyük yüzeyler daha hızlı büyürler. Deneysel çalışmalar küçük yüzeylerin daha hızlı büyüdüğünü gösterdiğinden, mononükleer model geçerli bir model olarak kabul edilmemektedir.

Eğer iki boyutlu nükleinin oluşumundan sonra yüzey üzerinde yayılma hızı sıfır olarak kabul edilirse, yüzey tabakalarının oluşumu yeterli nükleinin oluşumu ile tamamlanacaktır. Bu durumda yüzey büyüme hızı

$$G=h\pi r_C^2I \tag{2.9}$$

$$G= (C_3/T^2[\ln(S)]^{3/2})\exp [-C_2/T^2\ln(S)] \tag{2.10}$$

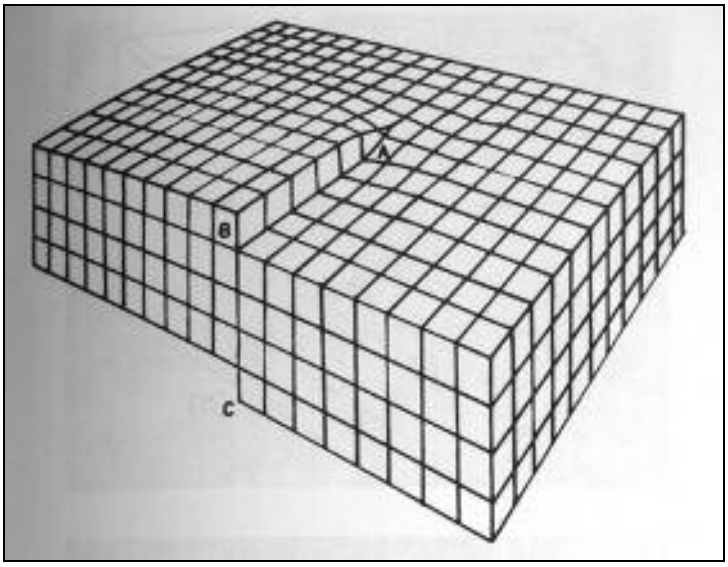
eşitlikleri ile tanımlanır ve bu model de "polinükleer model" olarak adlandırılır. Polinükleer modele göre büyüme hızı, belli bir aşırı doygunluk değerinde maksimum bir değer almakta, bu aşırı doygunluğun altında ve üstündeki değerlerde ise azalmaktadır. Bu, deneysel çalışmalarda gözlenmeyen ve olası olmayan bir sonuç olması nedeni ile, polinükleer modelin de tek başına kristal büyümesini açıklamaya yeterli olmadığını göstermektedir.

Polinükleer ve mononükleer modellerin arasında bir model, oluşan iki boyutlu yüzey nükleisinin yüzeyde nüklei boyutuna bağlı olmayan belli bir hızla yayıldığını kabul eden "doğma ve yayılma" modelidir. Büyüme hızının

$$R= C_4(S-1)^{2/3} [\ln(S)]^{1/6} \exp [-C_5/T^2\ln(S)] \tag{2.11}$$

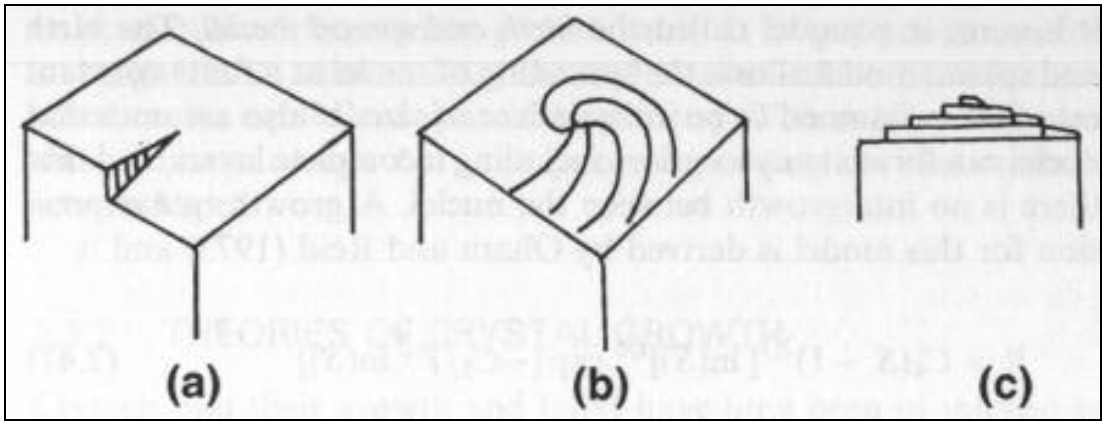
Eşitliği ile tanımlandığı bu modelin farklı modifikasyonları birçok araştırmacı tarafından deneysel verilerin korelasyonunda kullanılmıştır [6.7].

BCF Modeli: İlk kez Frank tarafından ortaya çıkarılan bu model, kristal yüzeyinde yeni steplerin oluşumunu, bu yüzeylerdeki dislokasyonlara dayandırmaktadır. Şekil 2.4'de gösterilen "burgu dislokasyonlar"ın kristal yüzeyinde yeni stepler oluşumunun ve büyümenin sürekli bir işlem olarak gerçekleşmesinin nedeni olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.4 Basit Kübik Bir Kristal Yüzeyinde Burgu Dislokasyonunun Görünüşü [7]

Frank tarafından açıklanan ve Şekil 3.5'de şematik olarak gösterilen bu modele göre moleküller kristal yüzeyine adsorblandıktan sonra, burgu dislokasyonundaki yüzeylerden üst stepe difüze olarak yüzeyin spiral basamaklı bir yapıda büyümesine neden olur.



Şekil 2.5 Burgu Dislokasyonunda Meydana Gelen Spiral Basamaklı Büyüme [7]

Frank'ın spiral büyüme modeline göre, bir kristal yüzeyinin büyümesi için yüzey nükleasyonunun olması gerekli olmadığından ve yüzeydeki bir tabakanın tamamen tamamlanmasından sonra da bu yüzeyde hala burgu dislokasyonu mevcut olduğundan, büyüme düşük aşırı doygunluk değerlerinde de belli bir hızla meydana gelecektir.

Burton ve Cabrera tarafından da geliştirilen bu model üzerinde daha sonra birçok araştırmacı çalışmış, ve bu çalışmalar sonucunda kristal büyüme hızı, K_1 ve K_2 sisteme bağlı sabitler olmak üzere

$$G = K_1 T(S-1)\ln(S) \tan h[K_2/t\ln(S)] \qquad (2.12)$$

eşitliği ile verilmiştir.

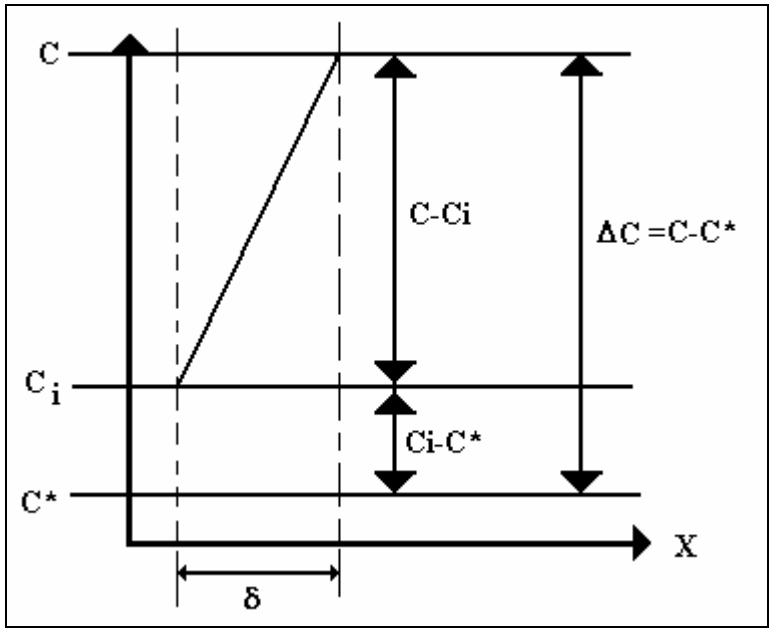
Kristal yüzeyindeki difüzyonun hız belirleyici adım olması nedeniyle "BCF yüzey difüzyonu modeli" olarak da bilinen bu model, çözeltilerdeki kristalizasyon olaylarında, bir çok durumda moleküllerin çözelti içinde kristal-çözelti ara yüzeyine difüzyonunun sınırlayıcı adım olması nedeniyle çözelti kristalizasyonuna tam olarak uygulanamamıştır. Model üzerinde bu yönde yapılan geliştirmeler sonucunda, moleküllerin kristal ile çözelti ara yüzeyindeki bir sınır tabakada difüzyonu hız sınırlayıcı adım olarak alınıp, büyüme hızı

$$G = \frac{V_m \xi C^* (S-1)^2 h}{S_{cr}\delta\{1 + (h/D)\ln[S_{cr}\delta/((S-1)h)\sinh(S-1)/S_{cr})]\}} \qquad (2.13)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır. Eşitlikte ξ: kink yoğunluğu sabiti, δ: sınır tabaka kalınlığı, $S_{cr}=4V_m\sigma/kT\delta$ şeklinde tanımlanan kritik transizyon aşırı doygunluğudur. Chernov tarafından geliştirilen bu difüzyon modeli, difüzyon tabakası modelinin de temeli olmuştur [6,7].

Difüzyon Tabakası Modeli: Çözelti içindeki moleküllerin kristal yüzeyine bir sınır tabakadan difüzlenerek ulaşması üzerine odaklanan bu basit model, endüstriyel kristalizasyona yönelik verilerin korelasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu modele göre aşırı doygun bir çözeltide meydana gelen kristal büyümesi sırasında, çözünmüş maddenin molekülleri ya da iyonları, kristal–çözelti ara yüzeyinde çözeltiden ayrılarak kristal yapısına geçtikleri için, bu ara yüzeyde çözelti konsantrasyonu azalmaktadır. Ara yüzeyden uzaklaştıkça çözelti konsantrasyonunun artması nedeni ile, moleküller sürekli olarak ara yüzeye doğru difüze olurlar. Çözelti konsantrasyonunun ara yüzeydeki düşük değerinden, çözelti içindeki yüksek değerine doğru değişim gösterdiği bu bölge "konsantrasyon sınır tabakası" olarak adlandırılır.



Şekil 2.6 Büyüyen Kristal Yüzeyinde Konsantrasyon Profilinin Şematik Görünüşü

Şekil 2.6'da basitçe gösterilen konsantrasyon sınır tabakasında, birim uzunlukta meydana gelen konsantrasyon değişimi

$$\frac{dC}{dX} = \frac{C - C_i}{\delta} \qquad (2.14)$$

Bu modele göre, kristalde meydana gelen kütlesel artış hızı, sınır tabakada meydana gelen difüzyon hızına eşittir.

$$\frac{dm}{dt} = DA\frac{dC}{dX} = \frac{D}{\delta}A(C - C_i) = k_d A(C - C_i) \qquad (2.15)$$

Moleküllerin kristal yapısına entegrasyon hızı da

$$\frac{dm}{dt} = k_r A(C_i - C^*)^r \qquad (2.16)$$

eşitliği ile tanımlanır. Moleküllerin kristal yapısına entegrasyon hızının mertebesi r'nin değeri 1 ile 2 arasında değişir. r=1 olması durumunda, deneysel olarak belirlenmesi çok güç olan C_i'nin 2.15 ve 2.16 eşitlikleri arasında elimine edilmesi sonucunda büyüme hızı eşitliği toplam konsantrasyon farkına bağlı olarak:

$$\frac{dm}{dt} = K_g A \Delta C = K_g A(C_b - C^*) \qquad (2.17)$$

eşitliği ile bulunabilir. Eşitlikte K_G toplam büyüme hız sabiti olup, $K_g=(k_d.k_r) /(k_d+k_r)$ olarak tanımlanmaktadır. r'nin değerinin 1'den farklı olması durumunda ise büyüme hız eşitliği

$$\frac{dm}{dt} = K_g A \Delta C^g = K_g A(C_b - C^*)^g \qquad (2.18)$$

olarak genel bir bağıntı ile verilmekte ve eşitlikteki sabitler K_g ve g deneysel verilerden belirlenmektedir [6.7].

2.2.2 Kristal Büyüme Kinetiği

Toplam lineer ve kütlesel büyüme hızlarının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi sırasıyla 2.19 ve 2.20 eşitlikleri kullanılarak tanımlanmaktadır.

$$G = k_g \Delta C^g \qquad (2.19)$$

$$R_G = K_g \Delta C^g \qquad (2.20)$$

Difüzyon tabakası modeline göre, kristal büyümesi sırasında birbirini izleyen iki temel adımdan ilki kristali oluşturacak moleküler ya da iyonik birimlerin çözelti

içinde kristal-çözelti ara yüzeyine difüzyonu, ikincisi ara yüzeye gelen bu birimlerin kristal kafes yapısı içine entegrasyonudur.

Kütle transferi kademesinde itici güç, çözünmüş maddenin çözelti içindeki konsantrasyonu, C_b, ile ara yüzeydeki konsantrasyonu, Ci, arasındaki farktır. Difüzyon kademesinde meydana gelen büyümenin bu itici güç ile lineer olarak değiştiği kabul edilerek, kütlesel büyüme hızı 2.15 eşitliğinin yeniden düzenlenmesi ile elde edilen 2.21 eşitliği ile tanımlanır.

$$R_G = k_d(C_b - C_i) \qquad (2.21)$$

Diğer taraftan, entegrasyon kademesi için itici güç, ara yüzeydeki konsantrasyon ile çözeltinin o şartlardaki doygunluk konsantrasyonu arasındaki farktır. Yüzey entegrasyonu kademesinde büyümenin bu itici güç ile lineer olarak değiştiği varsayımı her madde sistemi için geçerli değildir. Bu nedenle, integrasyon kademesi için hız eşitliği aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanır.

$$R_G = k_r(C_i - C^*)^r \qquad (2.22)$$

Ara yüzeye kütle transfer hızının, integrasyon kademesindekinden çok daha büyük olması durumunda kristal büyümesini kontrol eden kademe yüzey entegrasyonudur. Ara yüzeyde çözelti konsantrasyonunun deneysel olarak belirlenmesindeki zorluklar nedeni ile, bu değerin 2.21 ve 2.22 eşitliklerinin birleştirilmesi ile elimine edilmesi sonucu elde edilen 2.23 numaralı eşitlik, deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin endüstriyel kristalizasyon proseslerine yönelik olarak değerlendirilmesinde kullanılmaktadır.

$$R_G = k_r\left[(C_b - C^*) - \frac{R_G}{k_d}\right]^r \qquad (2.23)$$

2.23 eşitliğindeki integrasyon mertebesinin, r, ve integrasyon hız sabitinin, k_r, farklı aşırı doygunluk, (C_b-C*), değerleri için deneysel olarak belirlenen büyüme hızı değerlerinin korelasyonu ile belirlenebilmesi, difüzyon kademesi hız sabitinin, k_d, bilinmesini gerektirmektedir. Genel bir kabul olarak, çözünmenin sadece difüzyon

kontrollü olduğu ve yüzey olaylarının büyümedeki kadar etkin olmadığı dikkate alınarak, çözünme hızı 2.24 eşitliği ile ifade edilebilir.

$$R_D = k_d \rho_L \ln\left(1 + \frac{(w^* - w_b)}{(1 - w^*)}\right) \qquad (2.24)$$

Eşitlikte, ρ_L çözelti yoğunluğu, w* doygunluk konsantrasyonunun ağırlık fraksiyonu olarak değeri, w_b ise çözelti konsantrasyonunun ağırlık fraksiyonu olarak değeridir. Deneysel olarak elde edilen çözünme hızı verilerinin 2.24 numaralı eşitliğe göre korelasyonu ile difüzyon hız sabitinin, k_d, belirlenmesi mümkündür [6-12].

Kristal büyümesini kontrol eden kademenin belirlenmesinde kullanılan yararlı bir kavram, reaksiyon mühendisliğinde kullanılan etkinlik faktörü tanımına benzer olarak tanımlanan, kristal büyümesi etkinlik faktörüdür. Kristal büyümesi etkinlik faktörü, η, ara yüzey koşullarındaki, diğer bir değişle itici gücün (C_i-C_b) olması durumundaki kristal büyüme hızının, ara yüzeydeki konsantrasyonun çözelti konsantrasyonuna eşit olması, yani itici gücün (C_b-C*) olması durumundaki büyüme hızına oranı olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre, etkinlik faktörünün, 1'e yakın değerlerinde kristal büyümesini kontrol eden adım yüzey entegrasyonu iken, 0'a yakın değerlerinde ara yüzeye difüzyon kademesidir. İzotermal koşullar için, kristal büyümesi etkinlik faktörü 2.25 numaralı eşitlik ile hesaplanır.

$$\eta = (1 - \eta Da)^r \qquad (2.25)$$

Verilen eşitlikte, Da Damköhler sayısı olup,

$$Da = \frac{k_r}{k_d} \Delta C^{r-1} \qquad (2.26)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır [6].

2.2.3 Kristal Büyümesinde Partikül Boyutunun Etkisi

Hemen hemen tüm kristallerin büyüme hızlarının, başlangıç partikül boyutuna bağlı olarak değiştiği kabul edilmektedir. Bu etki makro kristaller için ihmal edilebilecek düzeyde iken, mikroskopik ve sub-mikroskopik kristaller için ise çok daha önemlidir.

Akışkan yataklı bir ölçüm sisteminde, deneysel tekniklerin getirdiği sınırlamalara bağlı olarak incelenen kristal boyut aralıkları genellikle 200 μm ile 2 mm arasında değişir. Büyük partiküllerin akışkanlaştırma hızları küçük partiküllere göre daha büyük olacağından, belirtilen partikül boyut aralıklarında ve özellikle büyümenin difüzyon kontrollü olması durumunda, kristal büyüme hızında boyuta bağlı olarak meydana gelebilecek bir değişme, büyük ölçüde çözelti akış hızındaki değişme nedeni ile meydana gelecek ve aynı akışkanlaştırma seviyelerinde, büyük kristallerin büyüme hızı daha yüksek olacaktır. Boyuta bağlı büyümede dikkate alınması gereken bir diğer nokta, büyümenin yüzey entegrasyonu kontrollü olması durumunda, bu adımın partikül boyutuna bağlı olarak değişmesi olasılığıdır. Büyük partikül boyutuna sahip kristallerde, mekanik gerilimler nedeniyle yüzey dislokasyonları daha fazla olabilir. Ayrıca kristal kafesine safsızlıkların integrasyonu daha kolay olabilir. Bu etkiler yüzey integrasyonu kademesini hızlandırarak, yine büyük kristallerin daha hızlı büyümesine neden olabilir.

Mullin ve Garside tarafından, ortalama boyutları 0.53 mm ile 1.96 mm arasında değişen, $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ kristalleri ile akışkan yataklı ölçüm sisteminde yürütülen büyüme hızı ölçümlerinde, $R_G = K_g \Delta C^g$ ifadesinde ΔC kg hidrat/kg çözelti ve RG kg/m^2.s olmak üzere, 0.5 mm partikül boyutu için K_g=0.115, g=1.54 ve 1.5 mm partikül boyutu için K_g=0.218, g=1.6 bulunmuştur. Buna bağlı olarak boyuta bağlı büyüme $R_G = 16\overline{L}^{0.63} \Delta C^g$ şeklinde tanımlanmıştır.

Mikroskopik ve sub-mikroskopik kristallerde ise, küçük kristallerin büyük kristallere göre çok daha yüksek çözünürlüğe sahip olması nedeniyle, konsantrasyon itici gücünün azalmasına bağlı olarak partikül boyutunun küçülmesi ile büyüme hızı azalacaktır [6].

Boyuta bağlı büyüme sadece farklı boyutlardaki kristallerin, yukarıda açıklanan olası nedenlerden dolayı, aynı şartlarda farklı hızlarla büyümesi şeklinde tanımlanırken, büyümedeki saçılım olayı aynı büyüklükteki kristallerin aynı koşullar altında farklı hızlarla büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Büyümede saçılım olayı, bazı durumlarda bazı safsızlıkların kristallerin yüzeyine rastlantısal adsorbsiyonuna bağlanmaktadır., Ancak, literatürde bazı karşıt görüşler olmasına rağmen, asıl nedeninin tek tek kristallerin yüzeyindeki farklı dislokasyon yapıları olduğu genel olarak kabul edilmektedir [6]

2.2.4 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 ölçüm yöntemleri, sabitleştirilmiş tek kristal ile ya da çözelti içinde akışkanlaştırılmış tek kristal ile yapılabilir. Tek kristal ile yapılan ölçümler kristal yüzeyindeki değişimlerin, örneğin step hızlarının, step yüksekliklerinin ya da belli bir yüzeyin büyüme hızının belirlenmesi amacıyla kullanılır ve kristaller ölçümler sırasında optik mikroskop ile izlenerek zamana bağlı olarak oluşan değişikler sürekli olarak kaydedilir. Tek kristal ölçüm yöntemlerinde, tek bir kristalin büyüme davranışının sabit aşırı doygunlukta ve nükleasyon olmadan ölçülmesi hedeflendiğinden, oldukça küçük aşırı doygunluklarda çalışılır. Bu nedenle de aşırı doygunluğun tam olarak ayarlanması ve kontrol edilmesi çok önemlidir.
Endüstriyel kristalizasyon prosesleri açısından önemli olan ölçüm yöntemleri, çok sayıda kristalin bir süspansiyon ortamında büyütülmesine dayanan yöntemler olup, bu yöntemler ya akışkan yataklı ölçüm hücrelerinde ya da sürekli karıştırmalı-sürekli ürün çekişli MSMPR tipi kristalizörlerde uygulanmaktadır [6,7,13]. Bu çalışmada, potasyum pentaborat oktahidratın kristal büyüme ve çözünme hızları, akışkan yataklı ölçüm sisteminde yapıldığı için burada sadece bu yöntemin ayrıntıları verilecektir.

2.2.4.1 Akışkan Yataklı Kristal Büyüme Hızı Ölçüm Sistemleri

Bu yöntemde elde edilen büyüme hızı, çok sayıdaki kristallerin büyüme hızlarının ortalaması olan toplam büyüme hızını verdiğinden, büyüme hızı teorilerinin kontrol edilmesi amacıyla kullanılmaz. Toplam büyüme hızının belirlenmesi için belli bir boyut aralığında ve bilinen miktardaki kristaller, akışkanlaştırma hücresi içinden yukarıdan aşağıya doğru beslenen ve belli bir aşırı doygunluk verilmiş çözelti içinde belirli bir süre akışkanlaştırılarak büyümeleri sağlanır.

Aşı kristali kütlesinde meydana gelen değişimlerin ölçülmesine dayanan deneysel yöntemlerde doğru sonuç elde edilmesi için önemli faktörler:

1. Aşı kristallerinin seçimi: 2.1 numaralı eşitlikten görüldüğü gibi aşı kristali yüzey alanı kristal büyüme hızı hesaplarında kullanılan önemli bir parametredir. 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.

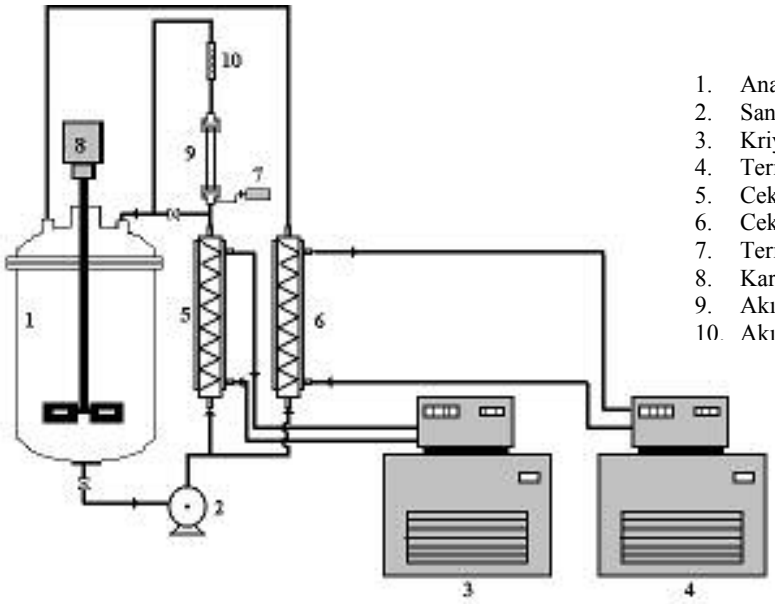
2. Hacim ve yüzey şekil faktörlerinin belirlenmesi: Yine 2.1 numaralı eşitliğe göre, yapılan hesaplamalarda kristallerin hacim ve yüzey şekil faktörlerinin büyüme sırasında değişmediği kabulü yapılmaktadır. Ancak bu varsayımın doğruluğunun aşı kristallerinde ve büyüyen kristallerde şekil faktörlerinin 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.

Büyüme sonunda kristal kütlesinde meydana gelen artıştan (dm), her bir aşırı doygunluk değerindeki (ΔC) toplam kütlesel büyüme hızı (G), $R_G = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} = 3\frac{\alpha}{\beta}\rho_C\frac{dL}{dt}$ eşitliğinden belirlenir. Elde edilen deneysel değerlerin $R_G = K_g \Delta C^g$ eşitliğine göre korelasyonundan ise toplam büyüme hızı sabiti K_g ve büyüme hızı mertebesi g hesaplanır [6,7,13].

3.DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Deney Sistemi



1. Ana Çözelti Deposu
2. Santrifüj Pompa
3. Kriyostat
4. Termostat
5. Ceketli Spiral Isı Değiştirici
6. Ceketli Spiral Isı Değiştirici
7. Termometre
8. Karıştırıcı
9. Akışkan Yatak Ölçüm Hücresi
10. Akış Ölçer

Şekil 3.1 Akışkan Yataklı Ölçüm Sistemi Şematik Görünüşü

Potasyum pentaborat oktahidrat ($K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$) kristallerinin büyüme ve çözünme hızları, tamamı camdan yapılmış olan laboratuar tipi akışkan yataklı bir ölçüm sisteminde ölçülmüştür. Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen deney düzeneği mekanik bir karıştırıcı (8) ile karıştırılan 50 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, 6), bunlara bağlı bir kriyostat (3) ile bir termostat (4) ve yüksekliği 20 cm, çapı 1.5 cm olup 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, hücredeki çözelti akış hızı hücre çıkışına yerleştirilen bir akış ölçer ile belirlenmektedir.

3.2. Deneylerin Yürütülüşü

Çalışmada, çözelti doygunluk sıcaklığı, buharlaşma kayıplarına bağlı olarak meydana gelebilecek kontrolsüz kristalizasyonun engellenmesi amacı ile 30 °C olarak seçilmiş ve deneylerde analitik saflıkta borik asit (H_3BO_3) ve potasyum hidroksitin (KOH) gerekli miktarlarının deiyonize suda çözülmesi ile hazırlanan saf potasyum pentaborat çözeltisi kullanılmıştır. Deneylerde yaklaşık 15 litre çözelti kullanılmıştır. Akışkan yataklı deney sisteminde bulunan iki kısa devre 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, ölçümler sırasında nükleasyonun meydana gelmesi önlenmektedir. Aşırı doygunluk, çözeltinin kriyostata bağlı ısı değiştiricisinden geçirilerek soğutulmasıyla sağlanmaktadır.

Deneylerde kullanılan belli boyut aralıklarındaki aşı kristalleri, yine analitik saflıktaki borik asit ve potasyum hidroksitin deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanan yüksek sıcaklıkta (60°C) doygun potasyum pentaborat çözeltisinin kontrollü bir soğutma hızı ile soğutulup, çözeltisinden ayrılmasından sonra 35 °C'de kurutulması ile hazırlanmıştır. Hazırlanan kristaller elenerek farklı boyut aralıklarına ayrılmış ve aşı kristali boyutunun büyüme ve çözünme hızları üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla deneylerde -1000 +850 μm, -600 +500 μm, -500 +425 μm ve -425 +355 μm aralıklarındaki kristaller kullanılmıştır. Tüm deneylerde yaklaşık 3 g aşı kristali kullanılmış, aşı kristallerinin akışkan yatak hücresine beslenmesinden sonra, sıcaklığı doygunluk sıcaklığının altına ya da üstüne ayarlanarak belli bir aşırı doygunluk ya da doymamışlık kazandırılan çözelti akışkan yataktan sabit bir akış hızı ile geçirilerek 20 dakika süreyle aşı kristallerinin büyümesi ya da çözünmesi sağlanmıştır. Deney sonunda akışkan yatak hücresi altındaki vana ayarlanarak çözeltinin boşalması ve kısa devre 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. Büyüme ve çözünme hızı üzerinde, çözeltiye uygulanan elektriksel potansiyelin etkisinin araştırıldığı deneyler sadece -1000 +850 μm ve -600 +500 μm boyut aralıklarındaki kristaller ile gerçekleştirilmiştir. 1V ve 2V olmak üzere iki farklı değerde incelenen dış potansiyel, hücrenin alt ve üst kısmındaki eleklere paslanmaz çelik teller ile bağlanan bir voltaj jeneratörü ile uygulanmıştır.

Aşı kristali boyutunun ve çözeltiye uygulanan dış potansiyelin kristallerin büyüme ve çözünme hızları üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde uygulanan deney koşulları Tablo 3.1'de özet halinde verilmektedir. Büyüme ve çözünme hızı ölçümleri her aşırı doygunluk ve doymamışlık değerinde iki kez yinelenmiştir.

Tablo 3.1 Deney Koşulları

Deney Grubu	**Aşı Kristali Boyutu μm**	***Çözelti Hızı m/s**	**Doygunluk Sıcaklığı ºC**	**Deney Sıcaklık Aralığı ºC**	**Aşı Kristali Miktarı g**	**Süre s**	**Dış Potansiyel V**
I	-1000 +850	0.078	31.3	26.0-34.0			---
II	-600 +500	0.049	32.0	26.5-34.0			---
III	-500 +425	0.036	32.5	27.0-34.0			---
IV	-425 +355	0.030	31.9	28.0-34.0	~3	1200	---
V	-1000 +850	0.078	29.8	28.0-32.5			1
VI	-1000 +850	0.078	29.4	28.0-32.5			2
VII	-600 +500	0.049	30.3	27.5-32.5			1
VII	-600 +500	0.049	30.6	27.5-32.5			2

* Akışkanlaştırma hücresinde kristal yatağı yüksekliği ≅6 cm

Deney sıcaklık aralıkları, çözeltiye verilebilecek maksimum aşırı soğuma miktarlarının belirlenmesini gerektirdiğinden, deneylerden önce çözeltinin metastabil bölge genişliği politermal yöntem ile belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda 30 °C'de doygun çözeltilerin metastabil bölge genişliğinin 20 K/h soğutma hızı için yaklaşık olarak 10.5 °C ve 10 K/h soğuma hızı için 5.2 °C olduğu belirlendiğinden, akışkan yatakta kristal büyüme hızlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde 4-5

°C'lik aşırı soğuma değerlerine kadar inilebileceği görülmüştür. Dış potansiyel uygulanan deneylerde ise nükleasyon olmadan verilebilen aşırı soğuma değerinin en fazla 3 °C olduğu görülmüştür.

3.3 Sonuçlar ve Tartışma

Akışkan yataklı kristalizör sisteminde yürütülen deneylerde, büyüme ve çözünme hızlarının belirlenmesi, aşı kristallerinin belli bir aşırı doygunluk veya doymamışlık verilen çözelti içinde belirli bir süre akışkanlaştırılmasından sonra, kristallerin ağırlığında meydana gelen değişimin belirlenmesine dayanmaktadır. Sistemde kullanılan çözelti miktarının kullanılan aşı kristali miktarına göre çok fazla 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:

- Nükleasyon, kırılma ve aglomerasyon olmamaktadır
- Hücre altında ve üstünde bulunan elekler ile kristal kaybı önlenmektedir.
- Deney süresince hücrede bulunan kristal sayısı sabit kalmaktadır.
- Etkin çözelti sirkülasyonu nedeniyle hücrede çözelti konsantrasyonu dağılımı homojendir. Bu nedenle bir deneyde tüm kristaller aynı aşırı doygunlukta veya doymamışlık derecesindeki 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

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

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

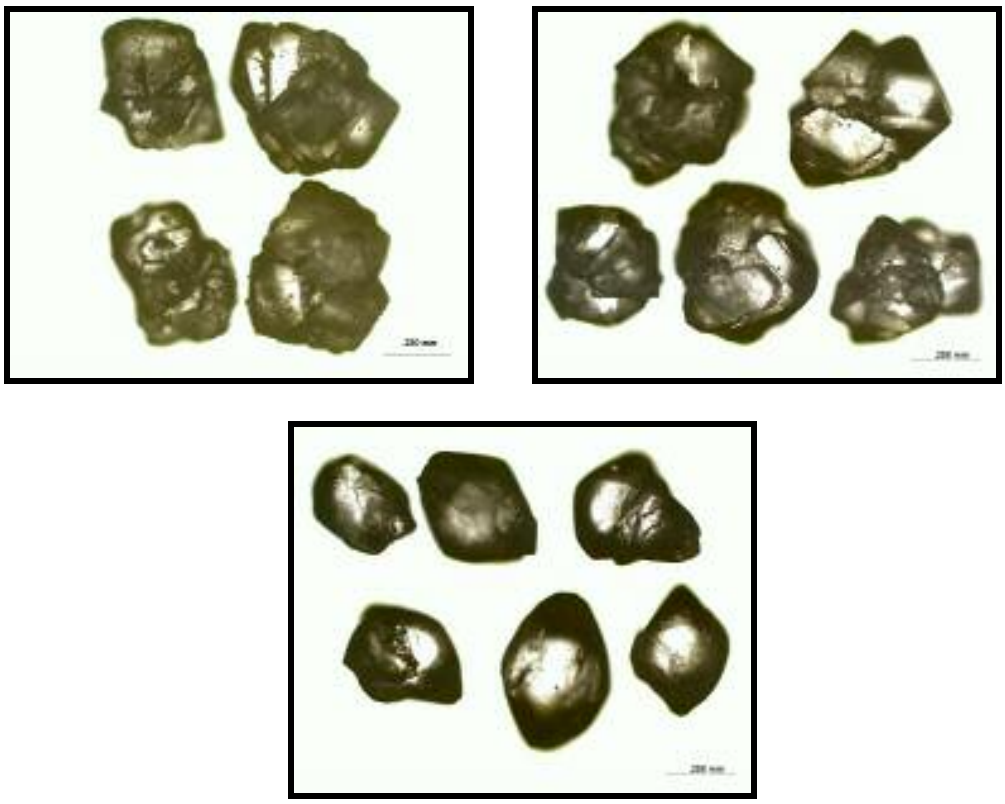
eşitlikleri ile tanımlanır.

3.1, 3.2 ve 3.3 eşitliklerinden elde edilen

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

eşitliği lineer büyüme hızlarının belirlenmesinde kullanılmış, 2.1 numaralı eşitlikten ise kütlesel büyüme hızları belirlenmiştir.

Deneylerde kullanılan aşı kristallerinin ve büyüme ve çözünme sonrası elde edilen kristallerin mikroskopik incelemesi, aşı kristallerinin şekillerinde önemli bir değişme olmadığını göstermiştir.



Şekil 3.2 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Mikroskopik Resimleri (a: başlangıç, b: ΔC=6.033 kg/m^3'te büyüme sonrası, c: ΔC=-2.385 kg/m^3'te çözünme sonrası)

Örnek olarak seçilen kristal fotoğrafları Şekil 3.2'de verilmektedir. Tüm deney grupları için aşı kristallerinin başlangıçtaki, en yüksek aşırı doygunlukta büyüme sonrası ve en yüksek doymamışlık derecesinde çözünme sonrası mikroskopik resimleri Ek 1'de verilmektedir.

3.3.1 $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızlarının Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişiminin İncelenmesi

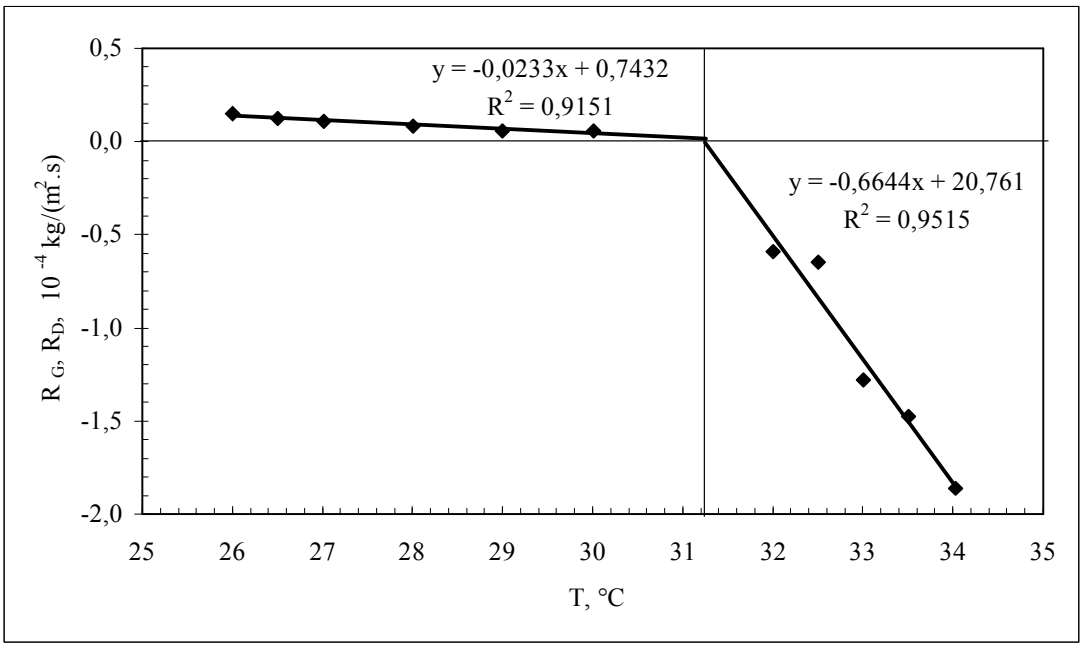
Şekil 3.3'de, Tablo 3.2'deki deney sonuçlarından hesaplanan büyüme ve çözünme hızları deney sıcaklığının fonksiyonu olarak gösterilmektedir

Tablo 3.2 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristalleri ile Yürütülen Deneylerin Koşulları

Deney No	Deney Sıcaklığı °C	Deney Süresi s	Aşı Kristali Miktarı g	Büyüme Sonrası Kristal Miktarı g
1	26.00	1080	3.0000	3.2119
2	26.00	1045	3.0001	3.1590
3	26.50	1200	3.0002	3.1614
4	26.50	1201	3.0003	3.1782
5	27.01	1200	3.0003	3.1458
6	28.00	1200	3.0002	3.1113
7	28.01	1200	3.0001	3.1132
8	28.99	836	3.0006	3.0639
9	29.01	1800	3.0001	3.1063
10	30.01	1200	3.0002	3.0745
11	30.01	1200	3.0001	3.0821
12	32.00	1201	3.0003	2.2436
13	32.00	1200	3.0002	2.3015
14	32.51	1200	3.0001	2.2234
15	32.50	1200	3.0002	2.2021
16	33.00	1200	3.0001	1.5623
17	33.01	1201	3.0001	1.6158
18	33.52	1201	3.0000	1.4165
19	33.50	1201	3.0001	1.4303
20	34.03	1200	3.0002	1.1410
21	34.03	1200	3.0000	1.1204

Büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluğun fonksiyonu olarak belirlenebilmesi için, kullanılan çözeltinin deney koşullarındaki doygunluk sıcaklığının bilinmesi gereklidir. Kristallerin çözelti ile denge halinde bulunduğu, yani büyüme ve çözünme hızlarının sıfır olduğu sıcaklık değeri çözeltinin doygunluk sıcaklığıdır. Her ölçüm iki kez tekrarlandığı için büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklık ve aşırı doygunluğa bağlı olarak değişiminin belirlenmesinde iki ölçümün ortalama değeri kullanılmıştır.

Şekil 3.3'de büyüme hızlarını birleştiren doğru ile çözünme hızlarını birleştiren doğrunun kesim noktasından -1000 +850 μm boyut aralığındaki aşı kristalleri ile yürütülen deneylerde kullanılan potasyum pentaborat çözeltisinin doygunluk sıcaklığı 31.25 ºC olarak belirlenmektedir.



Şekil 3.3 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi

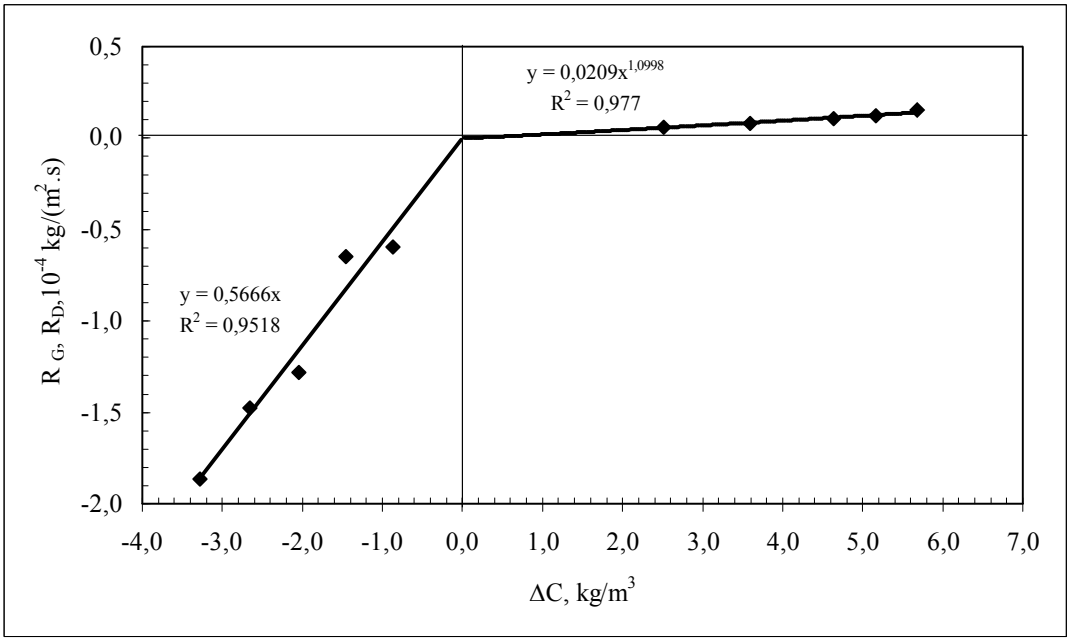
Literatürde verilen çözünürlük verilerine [5] göre, potasyum pentaborat oktahidratın çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini tanımlayan korelasyon

$$C=1.2\times10^{-3}\ T^2+3.63\times10^{-2}\ T+1.61 \qquad (3.5)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır. Bu deney grubu için T=31.25 ºC değerine karşılık gelen çözelti konsantrasyonu (C_b) ve deney sıcaklığı T^*'a karşılık gelen doygunluk konsantrasyonu (C^*), 3.5 numaralı eşitlikten hesaplanmış ve bu değerlerin

$$\Delta C=C_b-C^* \qquad (3.6)$$

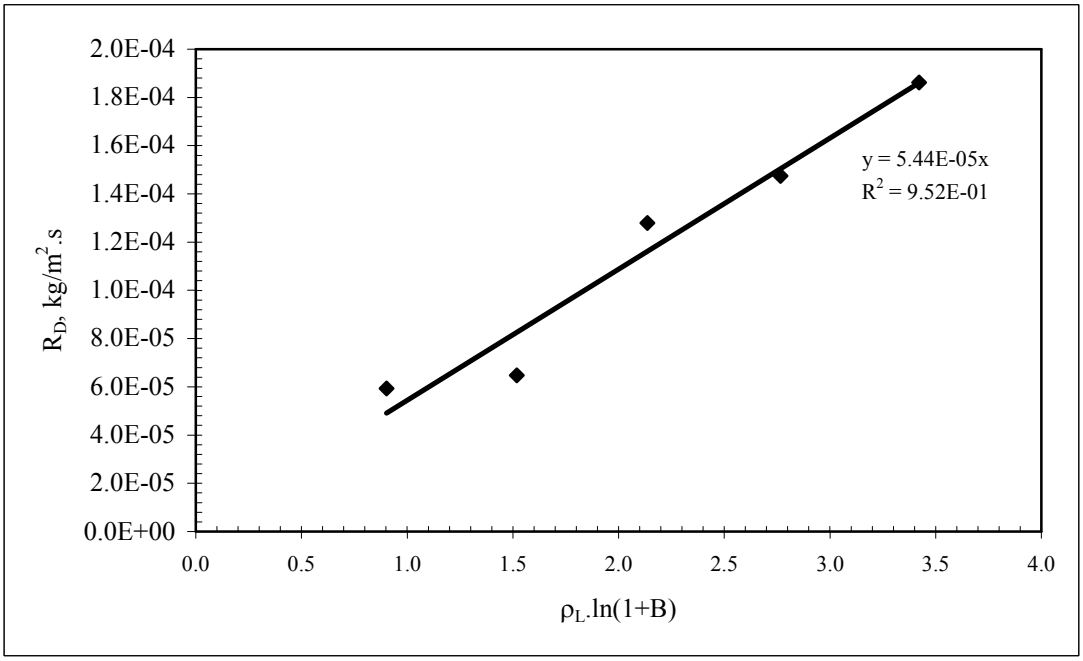
eşitliğinde kullanılmasıyla her bir deneyde uygulanan aşırı doygunluk değerleri belirlenmiştir. Şekil 3.4'de, -1000 +850 μm boyut aralığındaki potasyum pentaborat oktahidrat kristallerinin saf boraks çözeltisindeki büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk ile değişimi gösterilmektedir.



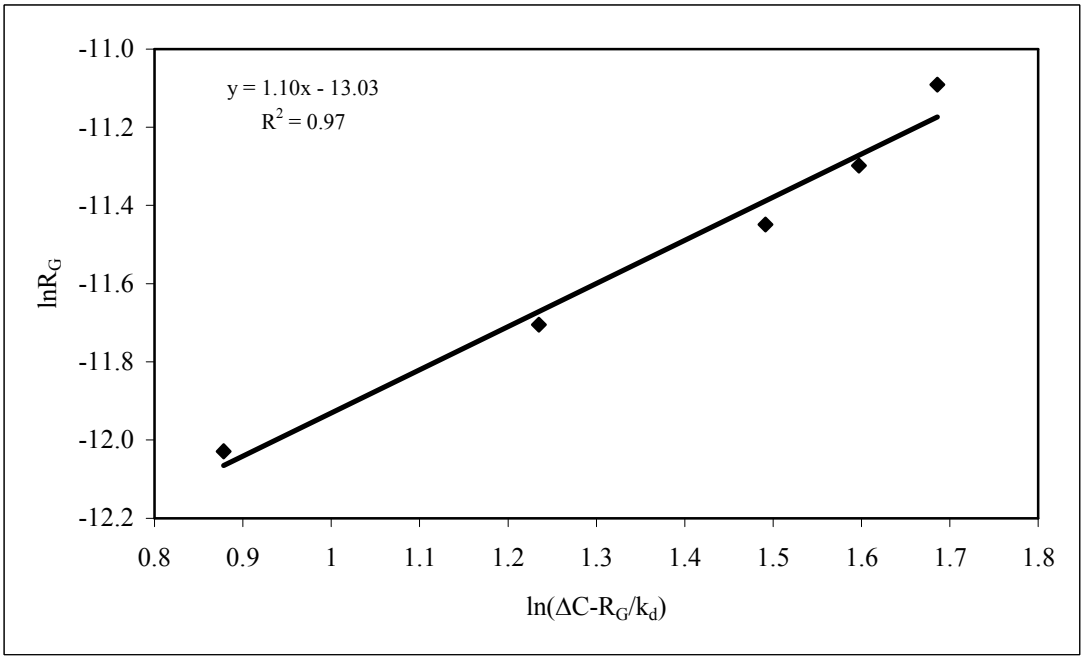
Şekil 3.4 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi

Toplam kütlesel büyüme hızı Tablo 3.2'de verilen verilerden, aşırı doygunluğun fonksiyonu olarak $R_G = 2.09\times10^{-6}\Delta C^{1.10}$ şeklinde elde edilmektedir. Buna göre -1000 +850 μm boyutlu potasyum pentaborat oktahidrat kristallerinin çalışma koşullarındaki toplam büyüme hız sabiti $K_g=2.09\times10^{-6}$ (kg/m^2.s)(kg/m^3 doy. çöz)$^{-1.10}$, büyüme mertebesi g=1.10 olarak bulunmaktadır. Görüldüğü gibi, bu durumda toplam büyüme hız mertebesi $g \cong 1$ alınabilir.

Tablo 3.2'de verilen verilerden belirlenen çözünme hızı değerlerinin 2.24 numaralı eşitliğe göre değerlendirilmesinden elde edilen ve Şekil 3.5'de verilen doğrudan, difüzyon kademesi hız sabiti, $k_d = 5.44\times10^{-5}$ m/s olarak belirlenmektedir.



Şekil 3.5 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi [X ekseninde verilen B değeri 2.24 numaralı eşitliğe göre B=(w*-wb)/(1-w*)]



Şekil 3.6 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu

k_d= 5.44×10^{-5} m/s değerini kullanılarak, büyüme hızı deneysel verilerinin 2.23 numaralı eşitliğe göre korelasyonundan ise Şekil 3.6'da görüldüğü gibi integrasyon

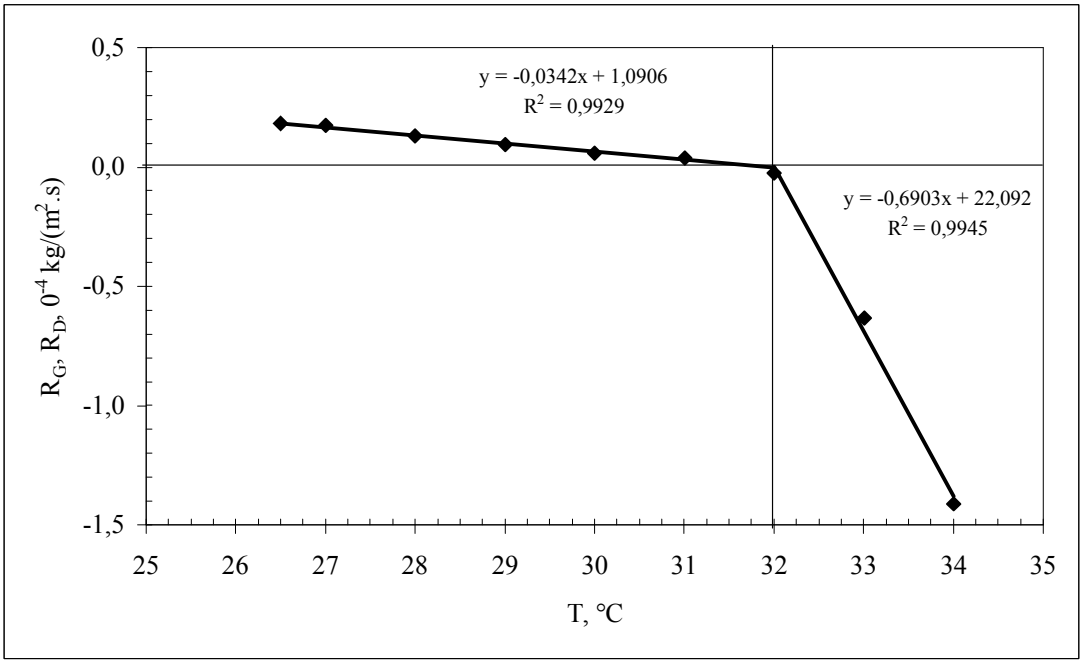
mertebesi, r=1.10, ve integrasyon hız sabiti, k_r= 2.18×10^{-6} kg/m^2. s. $(kg/m^3)^{-1.10}$ olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.3'te -600 +500 μm boyut aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ aşı kristalleri ile yürütülen büyüme ve çözünme deneylerinin deney koşulları ve deney sonrası elde edilen kristallerin ağırlıkları verilmektedir.

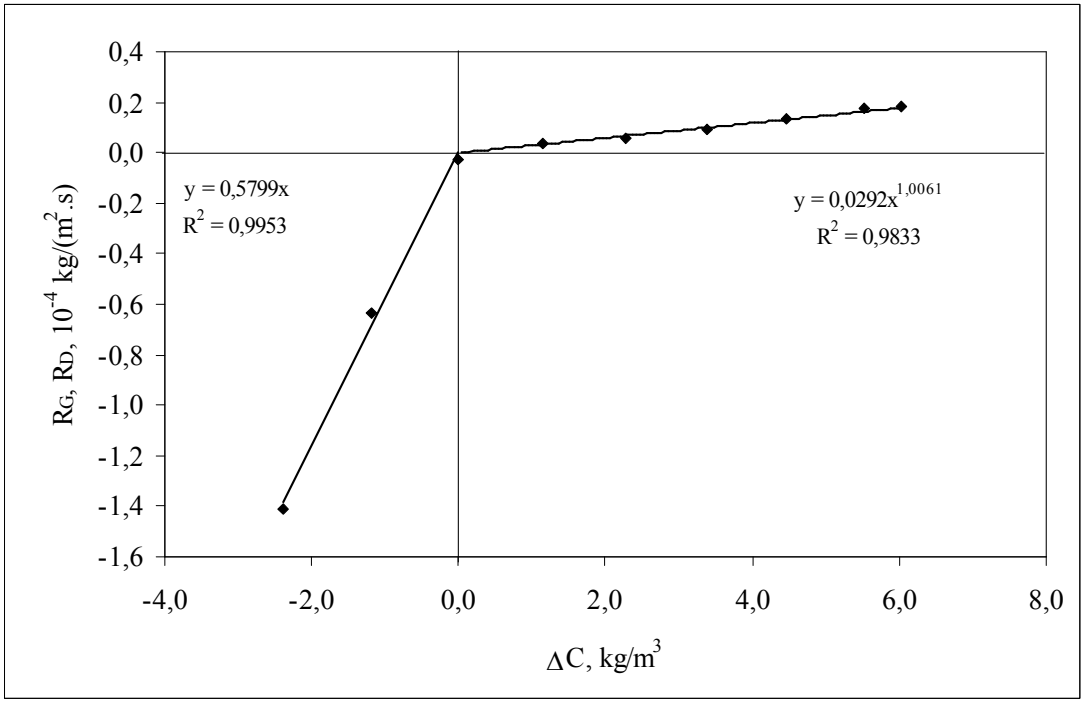
Tablo 3.3 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristalleri ile Yürütülen Deney Koşulları

Deney No	**Deney Sıcaklığı °C**	**Deney Süresi S**	**Aşı Kristali Miktarı g**	**Büyüme Sonrası Kristal Miktarı g**
22	26.50	1200	3.0002	3.4275
23	26.50	1200	3.0001	3.4379
24	27.00	1200	3.0002	3.3942
25	27.00	1201	3.0002	3.4209
26	28.00	1200	3.0001	3.3060
27	28.00	1200	3.0002	3.3083
28	29.00	1200	3.0002	3.2323
29	29.00	1200	3.0001	3.2108
30	30.00	1200	3.0001	3.1376
31	30.00	1200	3.0002	3.1293
32	31.00	1200	3.0000	3.0892
33	31.01	1200	3.0003	3.0787
34	32.00	1201	3.0000	2.9563
35	32.00	1200	3.0001	2.9251
36	33.01	1200	3.0000	1.8108
37	33.01	1201	3.0001	1.7562
38	34.01	1200	3.0001	0.8277
39	34.00	1200	3.0001	0.7914

Şekil 3.7'de verilen, büyüme hızlarını birleştiren doğru ile çözünme hızlarını birleştiren doğrunun kesim noktasından -600 +500 μm boyut aralığındaki aşı kristalleri ile yürütülen deneylerde kullanılan potasyum pentaborat çözeltisinin doygunluk sıcaklığı 32.00 °C olarak belirlenmektedir. Şekil 3.8'de ise büyüme ve çözünme hızının aşırı doygunluk ile değişimi verilmektedir.



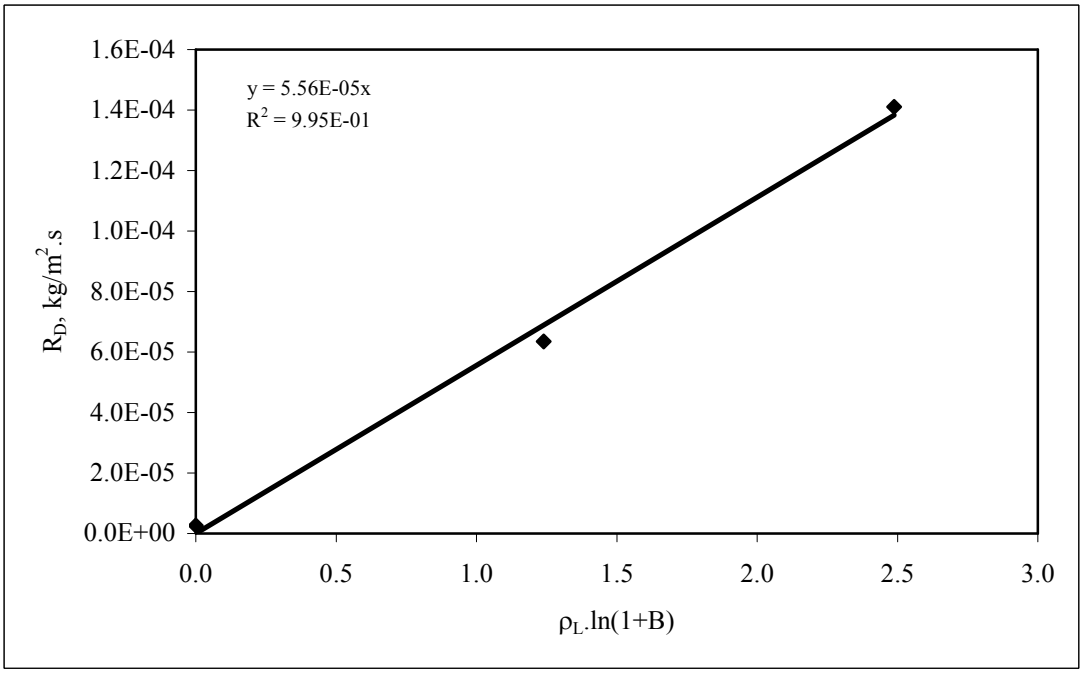
Şekil 3.7 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi



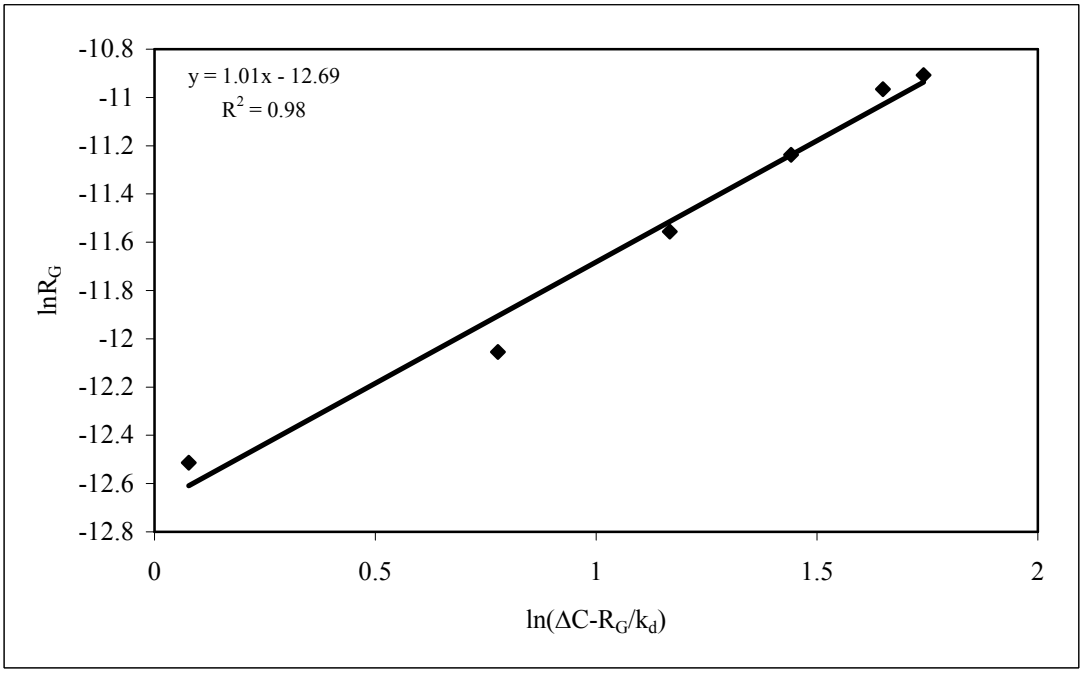
Şekil 3.8 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi

Toplam kütlesel büyüme hızı Tablo 3.2'de verilen deneysel değerlerin korelasyonundan, aşırı doygunluğun fonksiyonu olarak $R_G = 2.92\times10^{-6}\Delta C^{1.01}$ şeklinde elde edilmektedir. Çözünme hızı değerlerinin 2.24 numaralı eşitliğe göre

değerlendirilmesinden elde edilen ve Şekil 3.9'de verilen doğrudan, -600 +500 mm boyutlu aşı kristalleri için difüzyon kademesi hız sabiti, k_d= 5.56×10^{-5} m/s olarak belirlenmektedir.



Şekil 3.9 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi [X ekseninde verilen B değeri 2.24 numaralı eşitliğe göre B=(w*-wb)/(1-w*)]



Şekil 3.10 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu

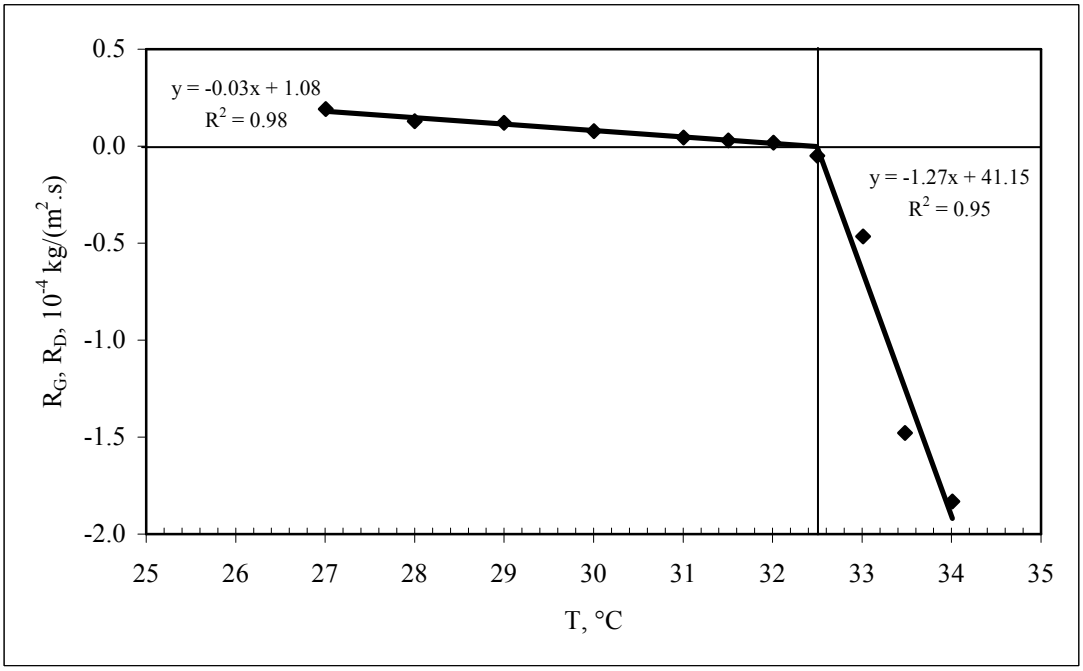
Difüzyon kademesi hız sabiti için belirlenen değerin kullanılması sonucunda ise, Şekil 3.10'dan görüldüğü gibi, integrasyon mertebesi, r=1.01 ve integrasyon hız sabiti, $k_r = 3.09\times10^{-6}$ kg/m^2. s. (kg/m^3)$^{-1.01}$ olarak belirlenmiştir.

-500 + 425 μm boyutlu aşı kristalleri ile deneylerde uygulanan koşulları ve deney sonrası kristal ağırlıkları Tablo 3.4'te verilmektedir.

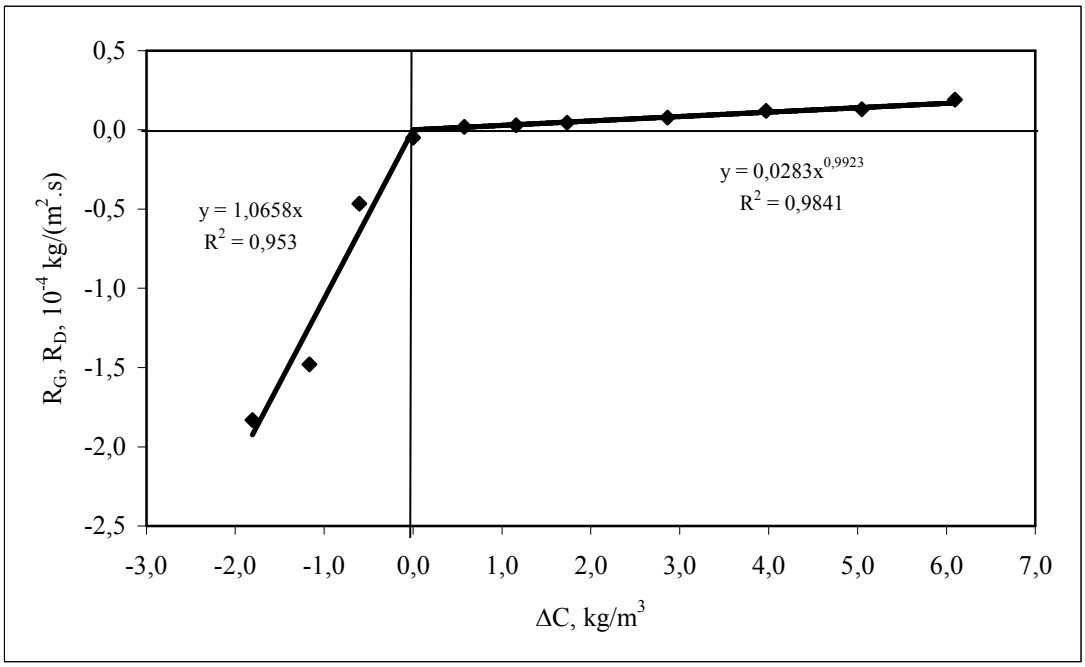
Tablo 3.4 -500 +425 μm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristalleri ile Yürütülen Deney Koşulları

Deney No	**Deney Sıcaklığı °C**	**Deney Süresi s**	**Aşı Kristali Miktarı G**	**Büyüme Sonrası Kristal Miktarı g**
40	27.01	1200	3.0000	3.5400
41	27.00	1200	3.0002	3.5433
42	28.00	1200	3.0001	3.3596
43	28.00	1200	3.0000	3.3630
44	29.00	1200	3.0002	3.3389
45	29.00	1200	3.0001	3.3306
46	30.00	1200	3.0000	3.2186
47	30.01	1200	3.0002	3.2084
48	31.01	1200	3.0001	3.1229
49	31.00	1201	3.0002	3.1192
50	31.50	1200	3.0001	3.0724
51	31.51	1200	3.0001	3.0850
52	32.01	1200	3.0002	3.0397
53	32.01	1200	3.0001	3.0616
54	32.50	1200	3.0000	2.8426
55	32.50	1200	3.0001	2.8986
56	33.01	1200	3.0000	1.8520
57	33.01	1200	3.0002	1.9820
58	33.48	1200	3.0000	0.5176
59	33.48	1200	3.0002	0.5301
60	34.01	1200	3.0002	0.2939
61	34.01	1200	3.0000	0.2672

-500 +425 μm boyut aralığındaki aşı kristalleri ile yürütülen deneylerde kullanılan potasyum pentaborat çözeltisinin doygunluk sıcaklığı Şekil 3.11'den 32.50 ºC olarak belirlenmektedir. Büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluğun fonksiyonu olarak değişimi ise Şekil 3.12'de verilmektedir. Sonuçlardan, toplam kütlesel büyüme hızı aşırı doygunluğun fonksiyonu olarak $R_G = 2.83\times10^{-6}\Delta C^{0.99}$ şeklinde elde edilmektedir.

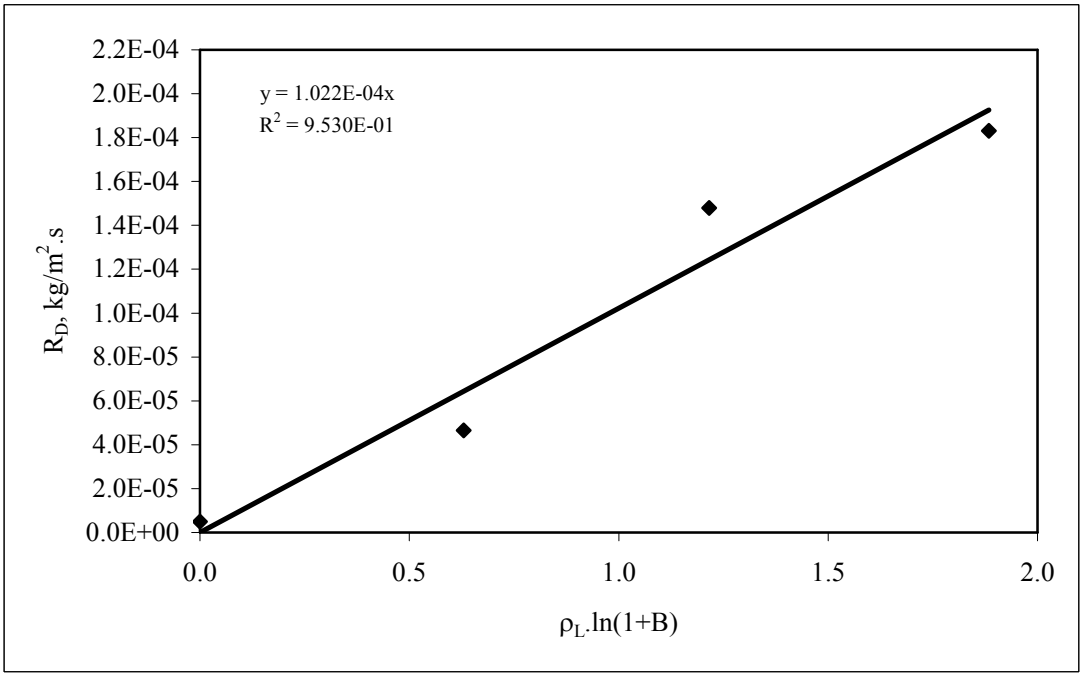


Şekil 3.11 -500 +425 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi



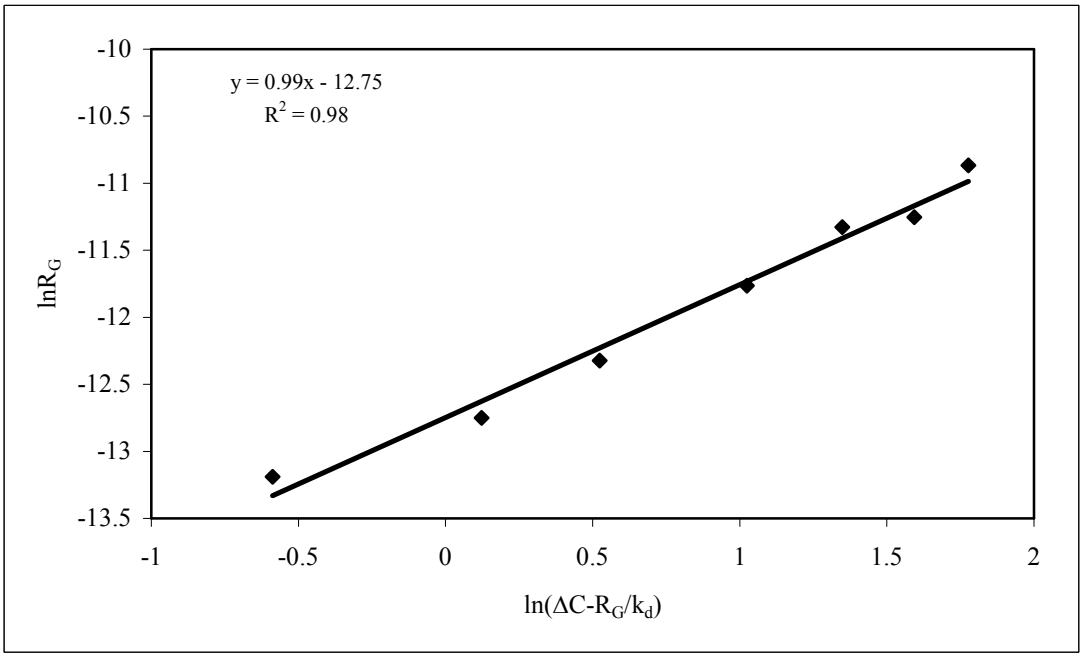
Şekil 3.12 -500 +425 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi

-500 +425 μm boyutlu aşı kristallerinin çözünme hızı değerlerinin 2.24 numaralı eşitliğe göre değerlendirilmesinden, difüzyon kademesi hız sabiti, $k_d = 10.22 \times 10^{-5}$ m/s olarak belirlenmektedir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 -500 +425 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi [X ekseninde verilen B değeri 2.24 numaralı eşitliğe göre B=(w*-wb)/(1-w*)]

Büyüme hızı verilerinin 2.23 numaralı eşitliğe göre korelasyonundan ise Şekil 3.14'te görüldüğü gibi integrasyon mertebesi, r=0.99 ve integrasyon hız sabiti, $k_r = 2.91 \times 10^{-6}$ kg/m^2. s. (kg/m^3)$^{-0.99}$ olarak belirlenmiştir.

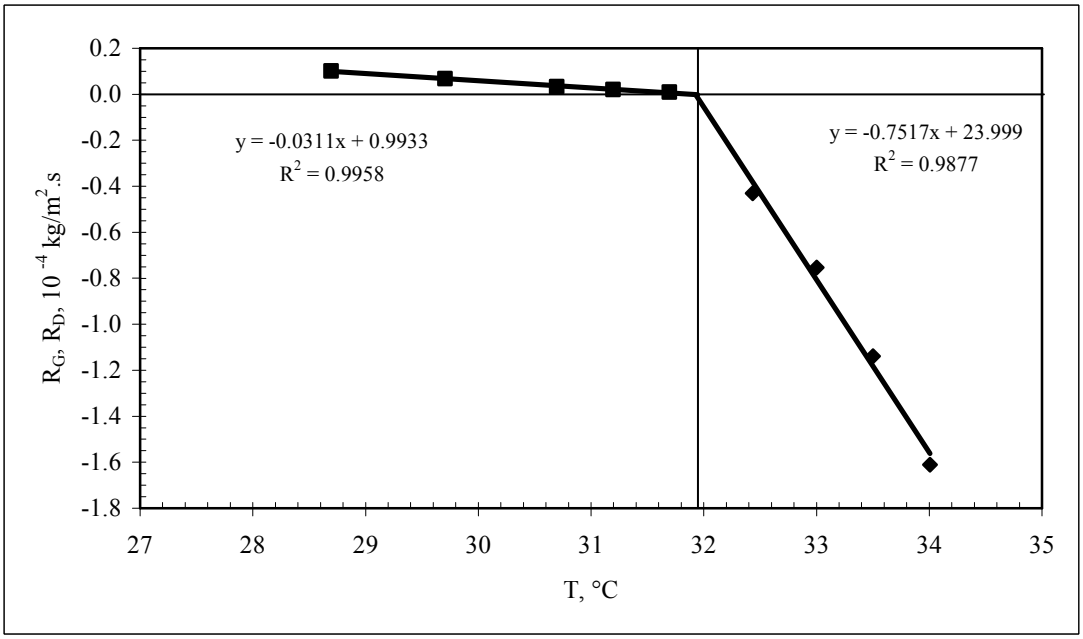


Şekil 3.14 -500 +425 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu

Tablo 3.5 -425 +355μm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristalleri ile Yürütülen Deney Koşulları

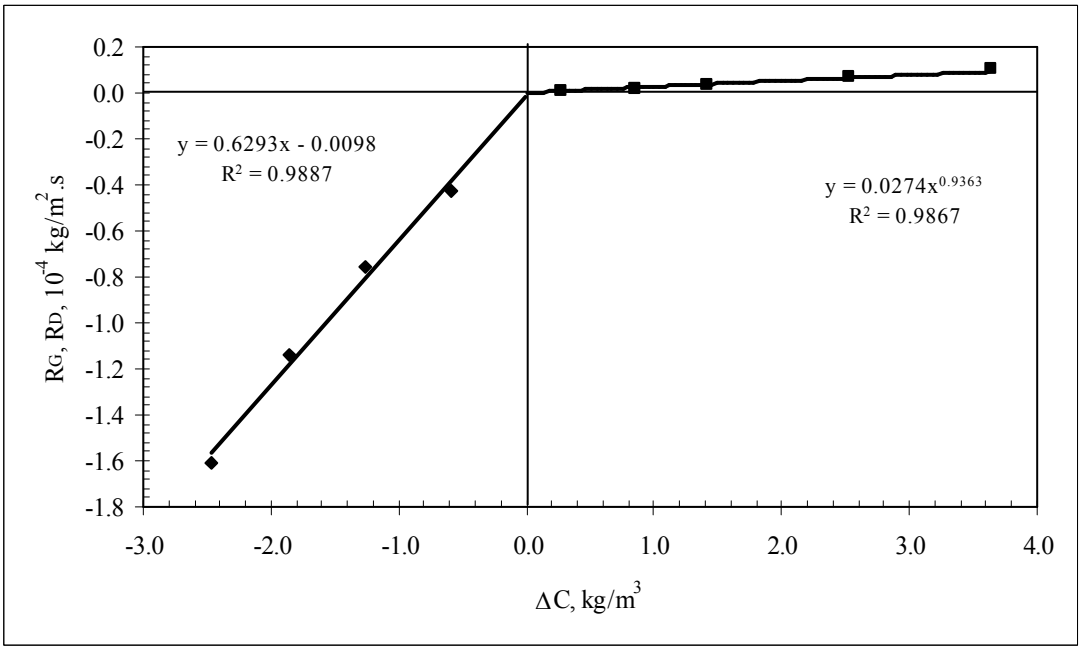
Deney No	Deney Sıcaklığı °C	Deney Süresi s	Aşı Kristali Miktarı g	Büyüme Sonrası Kristal Miktarı g
62	29.02	1200	3.0001	3.2240
63	29.01	1200	3.0000	3.2203
64	30.00	1200	3.0000	3.1031
65	30.01	1200	3.0002	3.1135
66	30.50	1200	3.0002	3.0639
67	30.51	1200	3.0000	3.0713
68	31.00	1200	3.0001	3.0300
69	31.01	1201	3.0000	3.0276
70	31.51	1200	3.0000	3.0503
71	31.52	1200	3.0000	3.0308
72	32.43	1200	3.0000	1.8416
73	32.44	1200	3.0001	1.8147
74	33.00	1200	3.0000	1.1736
75	33.00	1200	3.0001	1.1960
76	33.50	1200	3.0000	0.6024
77	33.50	1200	3.0003	0.6783
78	34.00	1200	3.0001	0.2057
79	34.01	1200	3.0001	0.2753

Şekil 3.15'te verilen büyüme ve çözünme hızı değerlerine göre, büyümenin ve çözünmenin sıfır olduğu sıcaklık değeri, yani kullanılan çözeltinin doygunluk sıcaklığı 31.93 °C'dir.

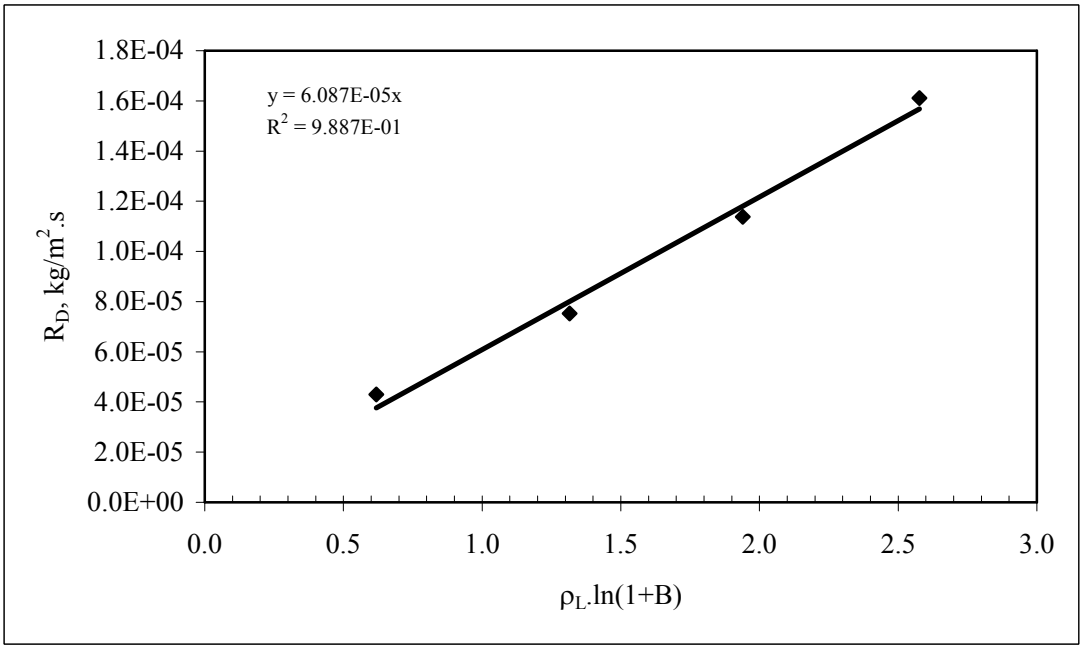


Şekil 3.15 -425 +355 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi

-425 +355 μm boyut aralığındaki aşı kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk veya doymamışlık derecesi ile değişimi Şekil 3.16'da verilmektedir. Toplam kütlesel çözünme hızının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi, $R_G = 2.74\times10^{-6}\Delta C^{0.94}$ şeklinde elde edilmektedir.

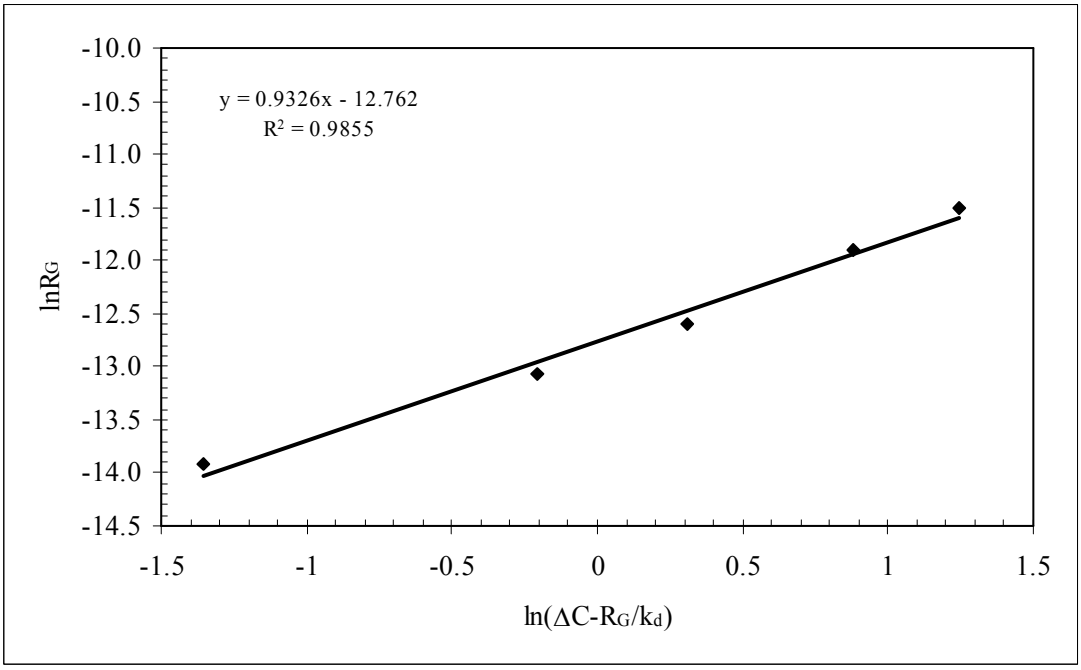


Şekil 3.16 -425 +355 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi



Şekil 3.17 -425 +355 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi [X ekseninde verilen B değeri 2.24 numaralı eşitliğe göre B=(w*-wb)/(1-w*)]

Önceki boyutlara benzer şekilde, 2.24 numaralı eşitliğe göre değerlendirilen çözünme hızı verilerinden, difüzyon kademesi hız sabiti, k_d= 6.09×10^{-5}m/s olarak belirlenmektedir (Şekil 3.17). Şekil 3.18'de verilen korelasyondan da integrasyon mertebesi, r=0.93 ve integrasyon hız sabiti, k_r= 2.88×10^{-6} kg/m^2. s. (kg/m^3)$^{-0.93}$ olarak elde edilmektedir.



Şekil 3.18 -425 +355 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu

Tablo 3.6'da incelenen aşı kristali boyutları için, çözünme ve büyüme kinetiği ile ilgili sonuçlar toplu olarak verilmektedir.

Tablo 3.6. $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Kinetiğinin Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişimi Toplu Sonuçları

Aşı Kristali Boyut Aralığı [μm]	Diffüzyon Hız Sabiti k_d [m/s]	Toplam Kütlesel Büyüme Hızı [kg/m^2.s]	İntegrasyon Kademesi Mertebesi r, [-]	Integrasyon Kademesi Hız sabiti, k_r, [kg/m^2. s. (kg/m^3)$^{-r}$]
-1000 +850	5.44×10^{-5}	$R_G=2.09\times10^{-6}\Delta C^{1.10}$	1.10	2.18×10^{-6}
-600 +500	5.56×10^{-5}	$R_G=2.92\times10^{-6}\Delta C^{1.01}$	1.01	3.09×10^{-6}
-500 +425	10.22×10^{-5}	$R_G=2.83\times10^{-6}\Delta C^{0.99}$	0.99	2.91×10^{-6}
-425 +355	6.09×10^{-5}	$R_G=2.74\times10^{-6}\Delta C^{0.94}$	0.93	2.88×10^{-6}

Sonuçlar, potasyum pentaborat oktahidratın çözünme hızının difüzyon kontrollü olduğunu ve incelenen boyut aralıklarında partikül boyutundan hemen hemen bağımsız olduğunu göstermektedir. Toplam kristal büyüme hızının, yine incelenen partikül boyutları için, aşırı doygunluğa lineer olarak bağlı olduğunu ve büyümenin yüzey integrasyonu kontrollü olduğunu göstermektedir.

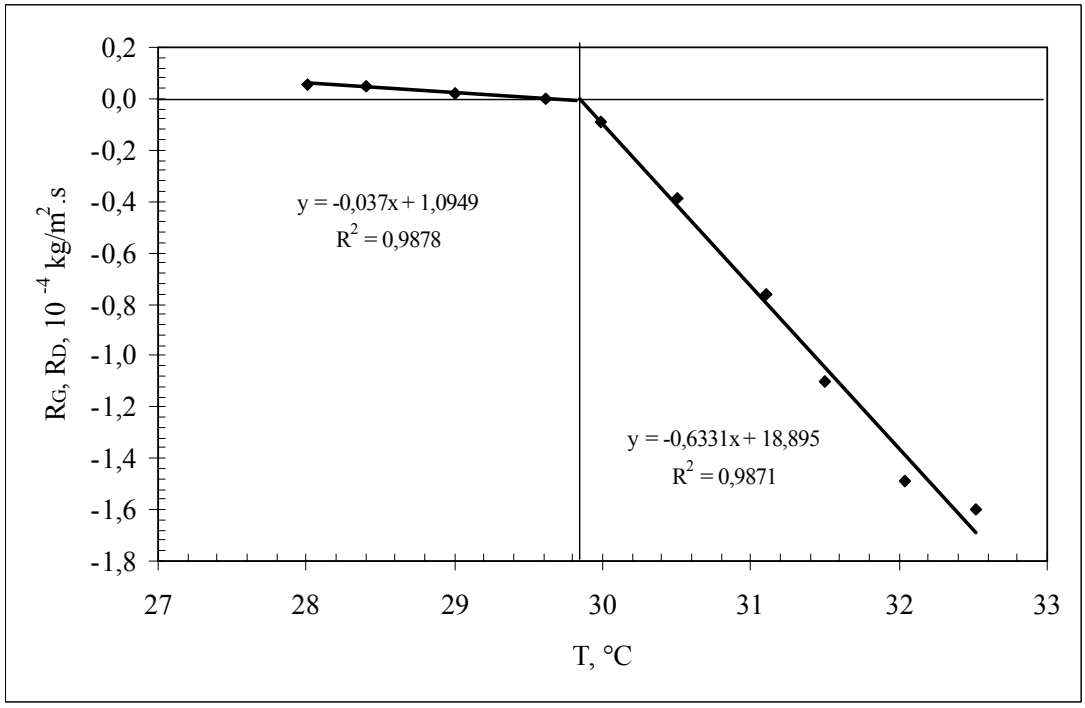
3.3.2 $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızlarının Partikül Çözeltiye Uygulanan Dış Elektriksel Potansiyele Bağlı Olarak Değişiminin İncelenmesi

Çözeltiye uygulanan 1 V değerindeki dış elektriksel potansiyelin, -1000 + 850 μm boyut aralığındaki aşı kristallerinin büyüme ve çözünme hızları üzerindeki etkisinin incelendiği deneylere ilişkin koşullar Tablo 3.7'de verilmektedir.

Tablo 3.7 -1000 +850μm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Yürütülen Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Koşulları

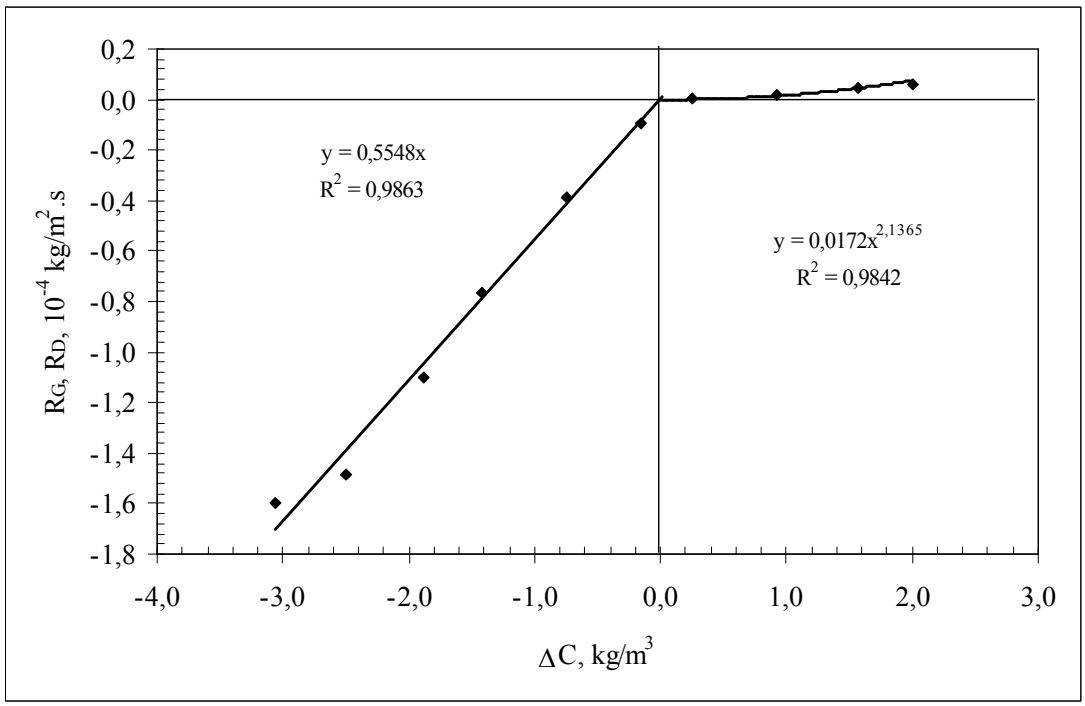
Deney No	Deney Sıcaklığı °C	Deney Süresi s	Aşı Kristali Miktarı g	Büyüme Sonrası Kristal Miktarı g
80	28.00	1200	3.0002	3.0743
81	28.01	1200	3.0002	3.0829
82	28.40	1200	3.0000	3.0664
83	28.41	1200	3.0003	3.0651
84	29.00	1200	3.0003	3.0159
85	29.01	1200	3.0002	3.0380
86	29.62	1200	3.0003	3.0013
93	29.63	1200	3.0001	2.9973
87	29.98	1200	3.0003	2.8601
88	29.99	1200	3.0003	2.8967
89	30.48	1200	3.0002	2.5160
90	30.53	1200	3.0001	2.5084
91	31.06	1200	3.0000	2.1665
92	31.14	1200	3.0003	2.0089
93	31.50	1200	3.0003	1.7759
94	31.50	1200	3.0003	1.7265
95	32.00	1200	3.0002	1.3520
96	32.07	1200	3.0002	1.4798
97	32.54	1200	3.0002	1.3235
98	32.49	1200	3.0003	1.3274

Büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklığa bağlı olarak verildiği Şekil 3.19'dan ana çözeltinin doygunluk sıcaklığı 29.84 °C olarak belirlenmiştir.



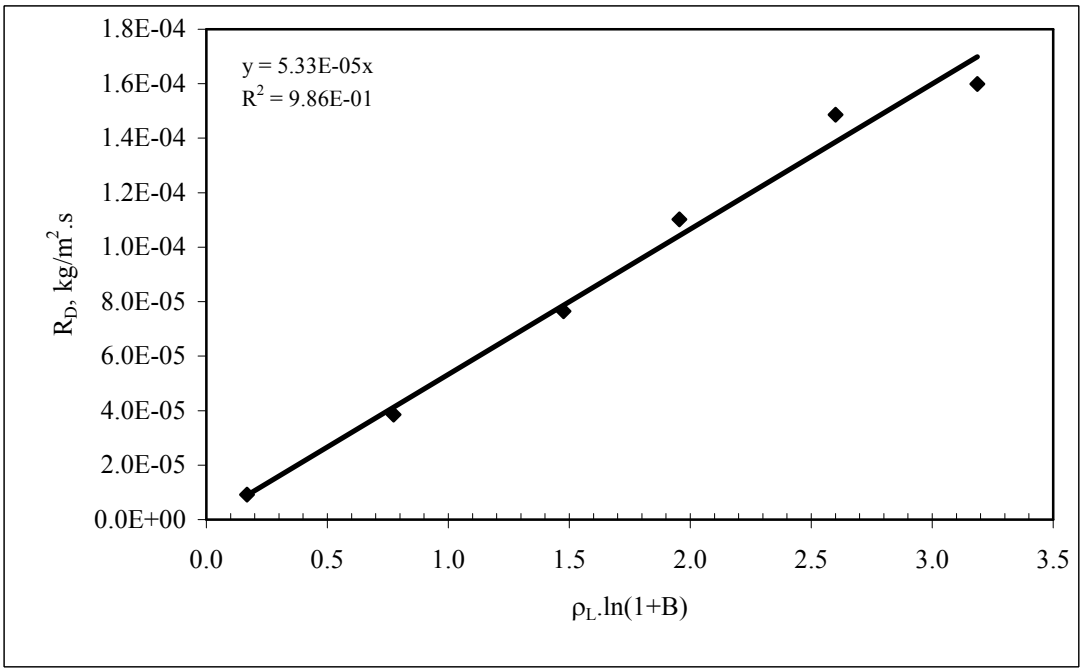
Şekil 3.19 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi

Şekil 3.20'de, büyüme ve çözünme hızlarının uygulanan konsantrasyon farkı (itici güç) ile değişimi verilmektedir.

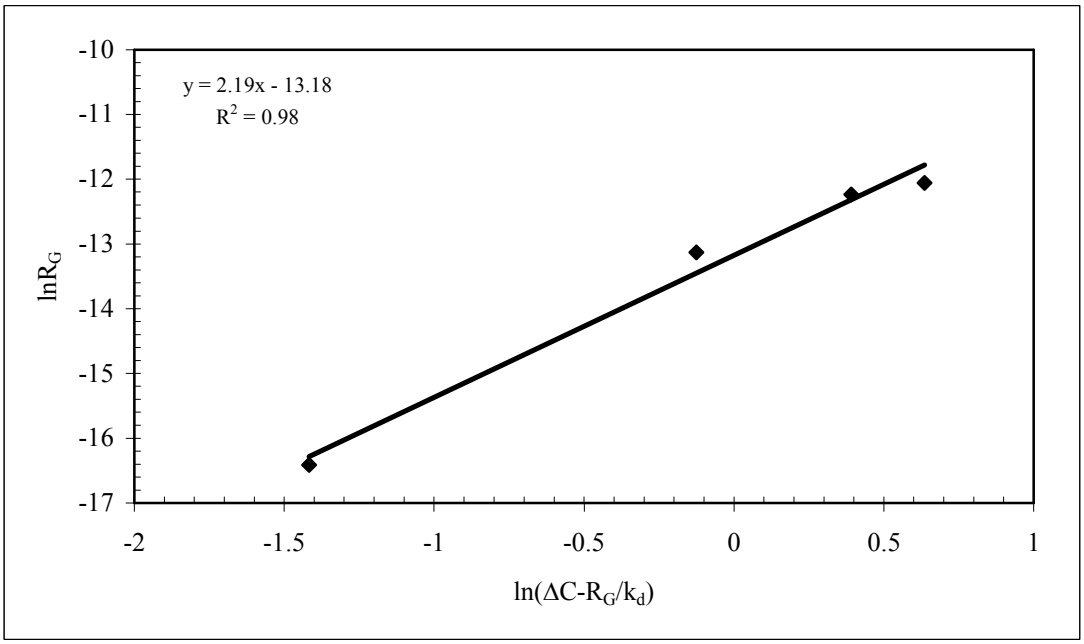


Şekil 3.20 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi

Elde edilen sonuçlar, 1V elektriksel potansiyel uygulandığında toplam kütlesel büyüme hızının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişiminin $R_G=1.72\times10^{-6}\Delta C^{2.14}$ eşitliği ile ifade edilebileceğini ve dış potansiyel uygulanmadığında değeri 1 olan toplam büyüme hız mertebesininin, yaklaşık olarak 2'ye çıktığını göstermektedir.



Şekil 3.21 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi [X ekseninde verilen B değeri 2.24 numaralı eşitliğe göre B=(w*-wb)/(1-w*)]



Şekil 3.22 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu

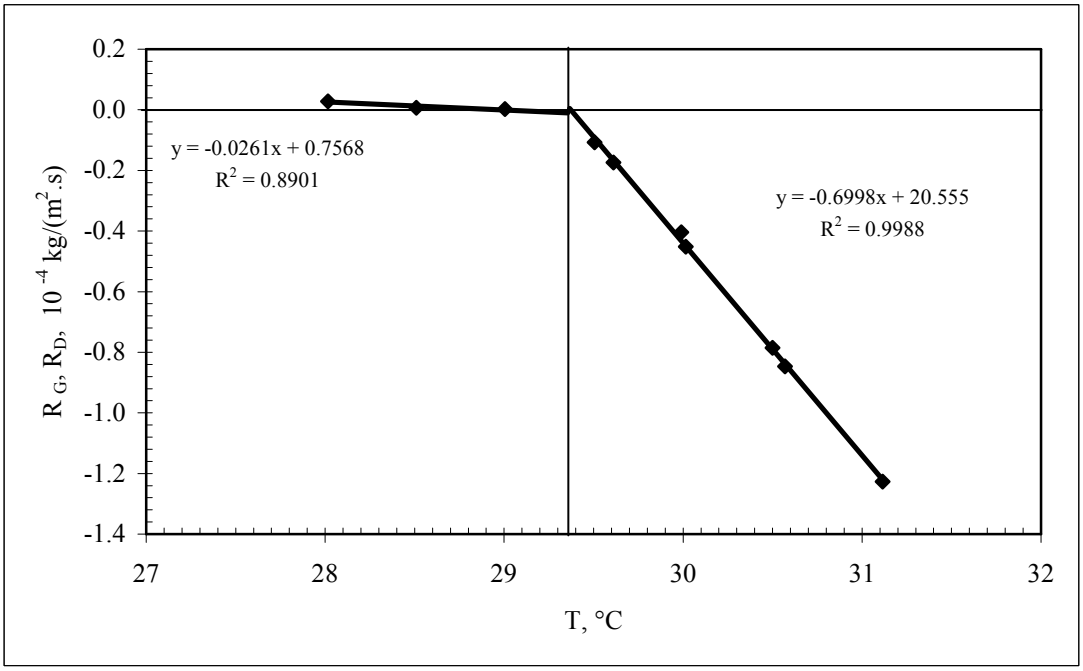
1V potansiyel altında elde edilen çözünme hızlarının 2.24 numaralı eşitliğe göre korelasyonu Şekil 3.21'de verilmektedir. k_d= 5.33×10^{-5}m/s olarak belirlenen difüzyon kademesi hız sabitinin kullanılarak, büyüme hızı verilerinin 2.23 numaralı eşitliğe göre korelasyonu da Şekil 3.22'de verilmektedir. Sonuçlardan, integrasyon mertebesi, r=2.19 ve integrasyon hız sabiti, k_r= 1.89×10^{-6} kg/m^2. s. (kg/m^3)$^{-2.19}$ olarak elde edilmektedir.

Başlangıç partikül boyutu aralığı -1000 +850 μm olarak sabit tutulup, uygulanan dış elektriksel potansiyel 2 V'a çıkarıldığında uygulanan deney koşulları ve deney sonrası kristal ağırlıkları Tablo 3.8'de verilmektedir.

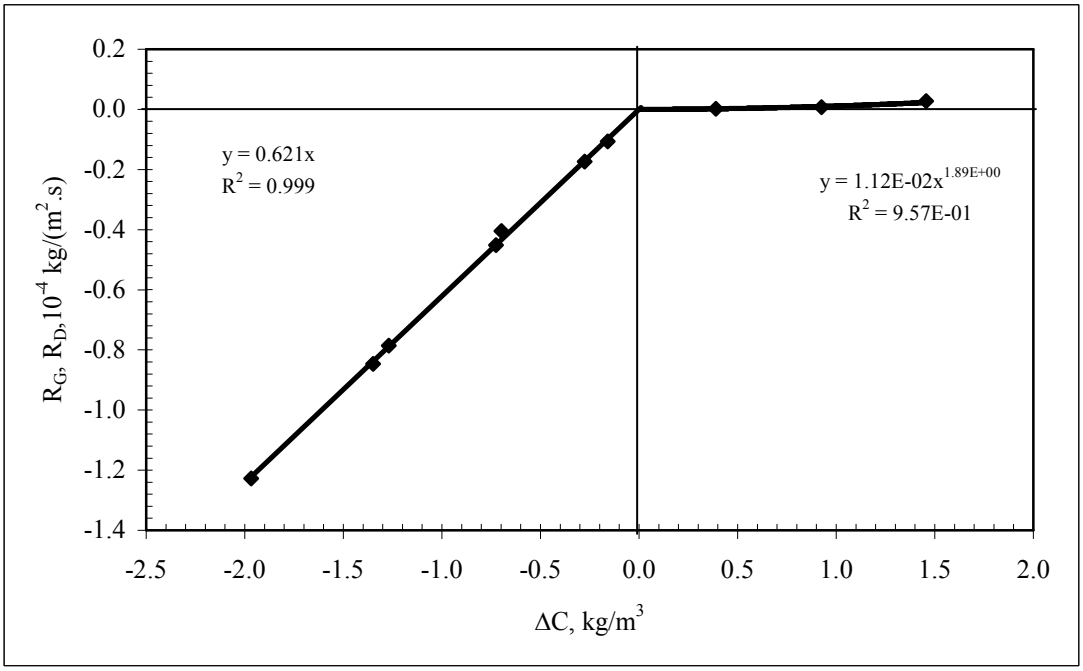
Tablo 3.8 -1000 +850μm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin 2V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Yürütülen Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Koşulları

Deney No	**Deney Sıcaklığı °C**	**Deney Süresi s**	**Aşı Kristali Miktarı g**	**Büyüme Sonrası Kristal Miktarı G**
99	28.01	1200	3.0003	3.0361
100	28.02	1200	3.0002	3.0397
101	28.51	1200	3.0003	3.0087
102	28.51	1200	3.0001	3.0109
103	29.00	1200	3.0000	2.9956
104	29.01	1200	3.0001	3.0029
105	29.50	1200	3.0003	2.8606
106	29.51	1200	3.0002	2.8577
107	29.99	1200	3.0002	2.4863
108	29.99	1200	3.0003	2.4926
109	30.50	1200	3.0003	2.0522
110	30.50	1200	3.0003	2.0776
111	29.62	1200	3.0002	2.7675
112	29.60	1200	3.0003	2.7781
113	30.02	1200	3.0001	2.4292
114	30.01	1200	3.0001	2.4386
115	30.55	1200	3.0000	2.0035
116	30.59	1200	3.0003	2.0002
117	31.00	1200	3.0002	1.6826
118	31.23	1200	3.0003	1.5909

Şekil 3.23'te verilen büyüme/çözünme hızlarının sıcaklığa bağlı değişiminden, kullanılan çözeltinin doygunluk sıcaklığı 29.36 °C olarak belirlenmektedir.

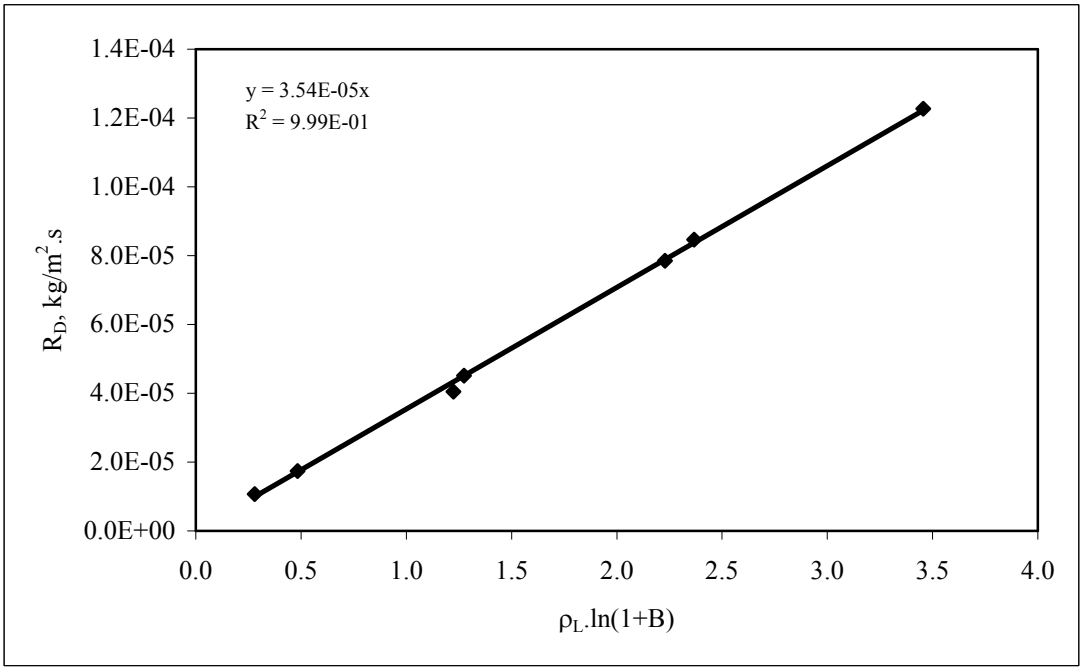


Şekil 3.23 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi

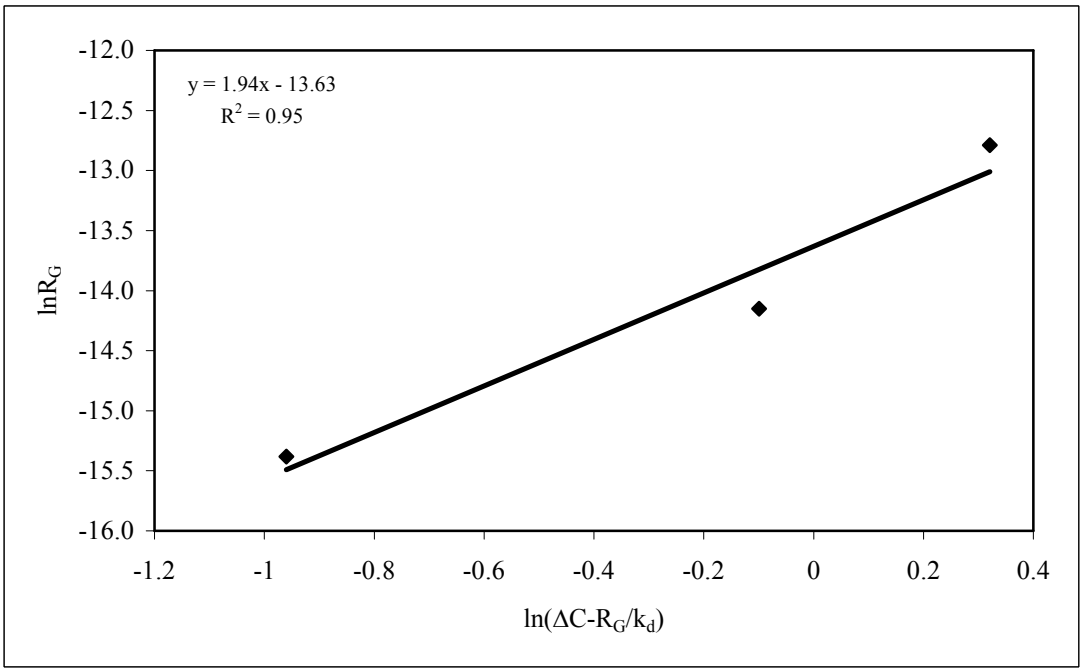


Şekil 3.24 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi

Şekil 3.24'te verilen sonuçlardan, toplam kütlesel büyüme hızının aşırı doygunluğa bağlı olarak değişimi $R_G=1.12\times10^{-6}\Delta C^{1.89}$ bağıntısı ile tanımlanmakta ve 1V potansiyel uygulamasında elde edilen sonuçlara benzer şekilde toplam büyüme hızı mertebesinin yine yaklaşık olarak 2 civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 3.25 -1000 +850 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi [X ekseninde verilen B değeri 2.24 numaralı eşitliğe göre B=(w*-wb)/(1-w*)]



Şekil 3.26 -1000 +850 µm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu

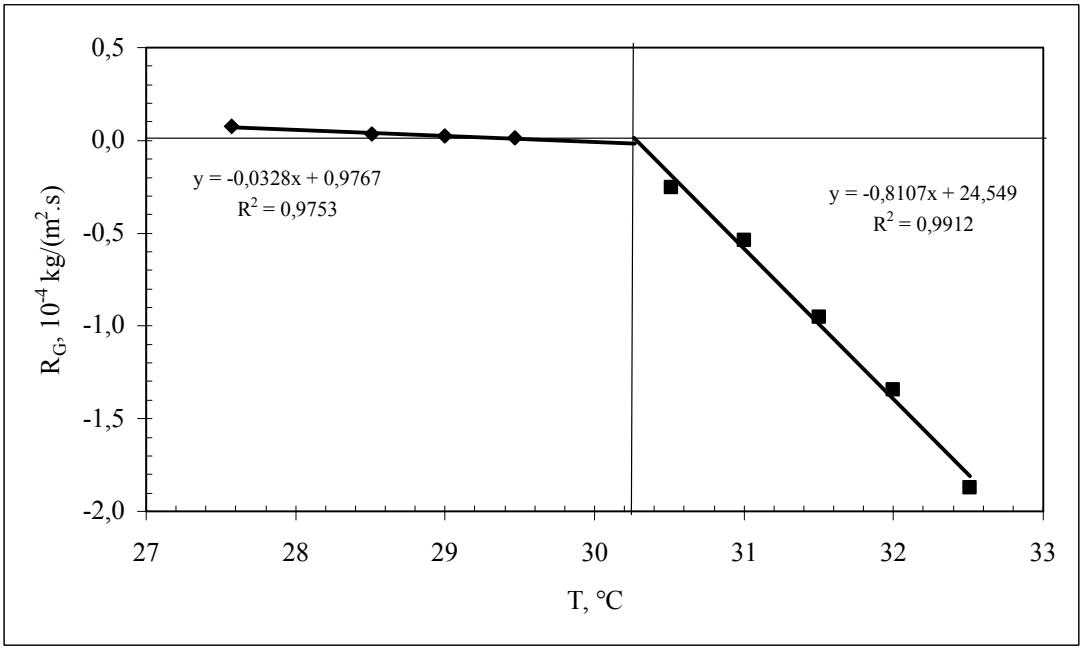
Çözünme hızlarının 2.24 numaralı eşitliğe göre korelasyonu Şekil 3.25'de verilmektedir. Bu korelasyondan, difüzyon kademesi için hız sabiti k_d= 3.54×10^{-5}m/s olarak belirlenmektedir. Büyüme hızı verilerinin 2.23 numaralı eşitliğe göre korelasyonundan ise Şekil 3.26'da görüldüğü gibi integrasyon mertebesi, r=1.94 ve integrasyon hız sabiti, k_r= 1.20×10^{-6} kg/m^2. s. (kg/m^3)$^{-1.94}$ olarak belirlenmiştir.

Çözeltiye uygulanan dış elektriksel potansiyelin, büyüme ve çözünme hızları üzerindeki etkisinin incelendiği son deney grubunda, başlangıç partikül boyut aralığı -600 +500 μm olarak seçilmiş, uygulanan voltaj değeri yine 1 ve 2 V olarak değiştirilmiştir.

1V potansiyel uygulanan deneylere ilişkin koşullar Tablo 3.9, büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklık ile değişimi Şekil 3.27'de verilmektedir.

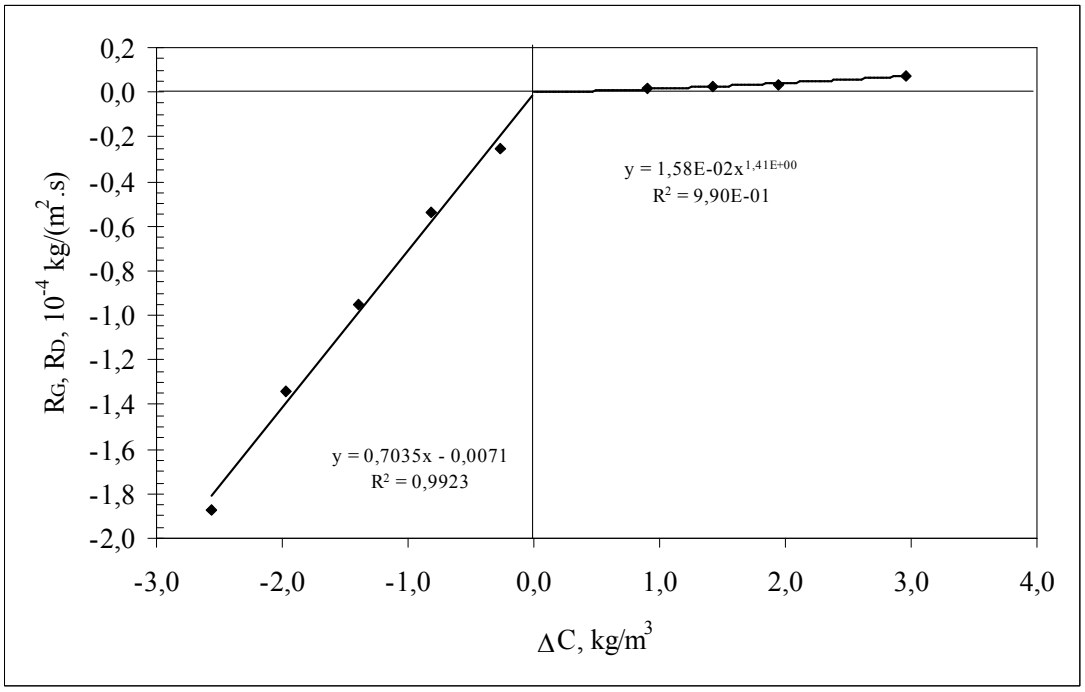
Tablo 3.9 -600 +500μm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Yürütülen Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Koşulları

Deney No	**Deney Sıcaklığı °C**	**Deney Süresi s**	**Aşı Kristali Miktarı g**	**Büyüme Sonrası Kristal Miktarı G**
119	27.58	1200	3.0003	3.1731
120	27.56	1200	3.0001	3.1785
121	28.51	1200	3.0002	3.0848
122	28.51	1200	3.0002	3.0813
123	29.00	1200	3.0003	3.0577
124	29.00	1200	3.0002	3.0643
125	29.45	1200	3.0003	3.0338
126	29.49	1200	3.0003	3.0292
127	30.02	1200	3.0002	3.1376
128	30.52	1200	3.0002	2.4644
129	31.01	1200	3.0000	1.9476
130	31.00	1200	3.0001	1.9315
131	31.50	1200	3.0003	1.3160
132	31.50	1200	3.0000	1.3299
133	32.00	1200	3.0002	0.8790
134	32.00	1200	3.0003	0.8685
135	32.51	1200	3.0000	0.4471
136	32.51	1200	3.0000	0.4487



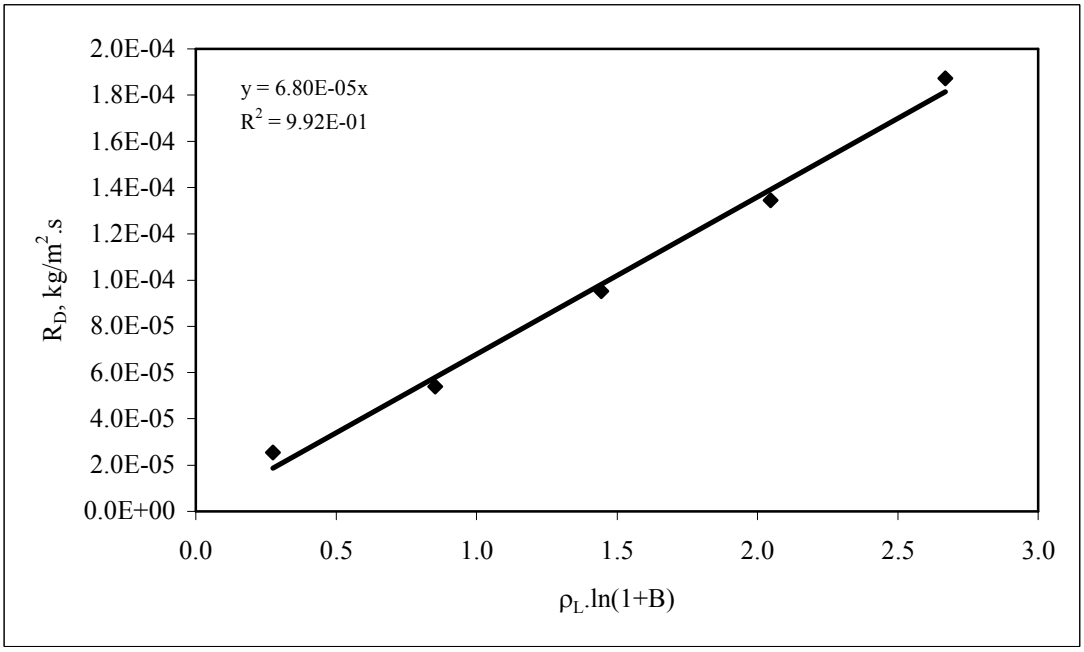
Şekil 3.27 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi

Şekil 3.27'te verilen büyüme/çözünme hızlarının sıcaklığa bağlı değişiminden, çözeltinin doygunluk sıcaklığı 30.28 °C olarak belirlenmektedir. Büyüme ve çözünme hızlarının, konsantrasyon farklarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.28'de verilmektedir



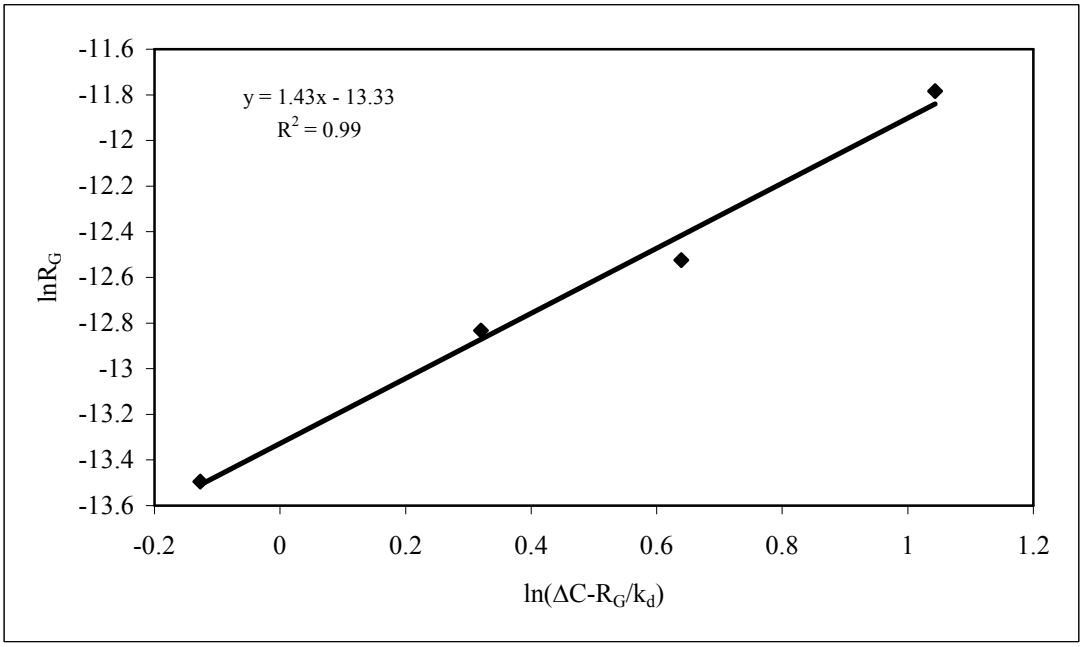
Şekil 3.28 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi

Toplam kütlesel büyüme hızı için elde edilen $R_G=1.58\times10^{-6}\Delta C^{1.41}$ bağıntısından, dış elektriksel potansiyel uygulanmadığında değeri yaklaşık olarak g=1 olan toplam mertebenin yine arttığı, ancak bu artışın -1000 +850 μm boyut aralığındaki kristallerle yapılan deneylerde belirlenen artıştan daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 3.29 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi [X ekseninde verilen B değeri 2.24 numaralı eşitliğe göre B=(w*-wb)/(1-w*)]

Çözünme hızlarının 2.24 numaralı eşitliğe göre korelasyonundan, difüzyon kademesi için hız sabiti $k_d= 6.80\times10^{-5}$m/s olarak belirlenmektedir (Şekil 3.29). Büyüme hızlarının verilerinin 2.23 numaralı eşitliğe göre korelasyonundan integrasyon mertebesi, r=1.43 ve integrasyon hız sabiti, $k_r= 1.63\times10^{-6}$ kg/m^2. s. (kg/m^3)$^{-1.43}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 3.30).

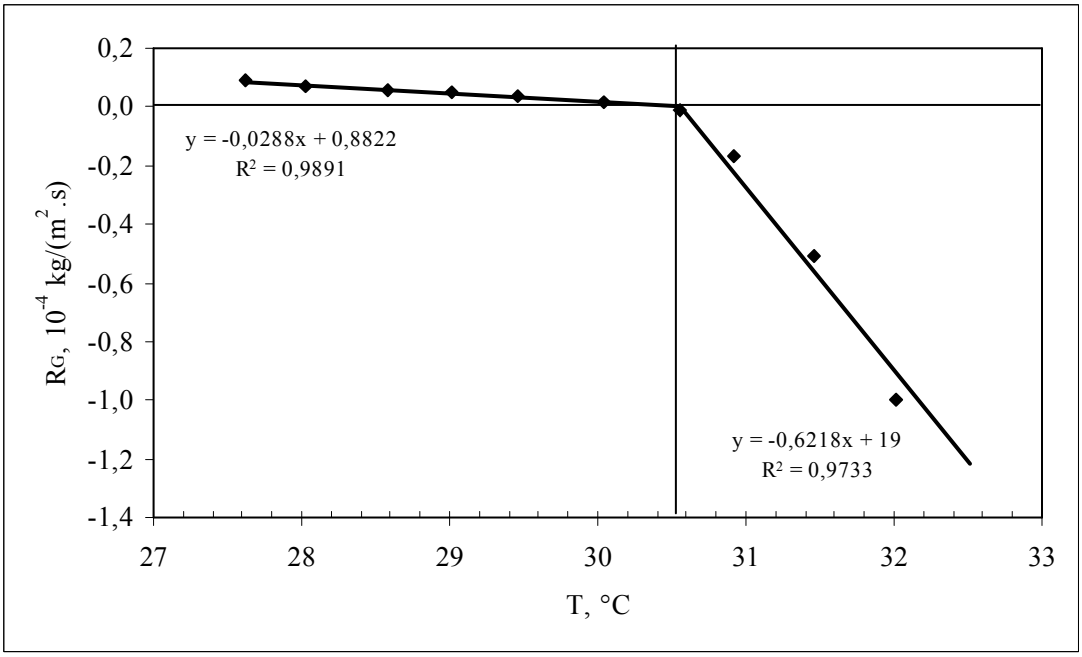


Şekil 3.30 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 1V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu

Tablo 3.10 -600 +500μm Boyut Aralığındaki $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin 2V Elektriksel Potansiyel Altında Yürütülen Büyüme ve Çözünme Deneylerinin Koşulları

Deney No	**Deney Sıcaklığı °C**	**Deney Süresi s**	**Aşı Kristali Miktarı g**	**Büyüme Sonrası Kristal Miktarı G**
137	27.62	1200	3.0002	3.2069
138	27.61	1200	3.0003	3.2111
139	28.04	1200	3.0001	3.1593
140	28.02	1200	3.0001	3.1623
141	28.58	1200	3.0002	3.1357
142	28.57	1200	3.0002	3.1345
143	29.03	1200	3.0003	3.1087
144	29.01	1200	3.0002	3.1069
145	29.44	1200	3.0003	3.0752
146	29.47	1200	3.0000	3.0776
147	30.04	1200	3.0000	3.0383
148	30.04	1200	3.0001	3.0401
149	30.55	1200	3.0000	2.9853
150	30.55	1200	3.0001	2.9798
151	30.92	1200	3.0003	2.6372
152	30.92	1200	3.0002	2.6304
153	31.47	1200	3.0002	1.9962
154	31.45	1200	3.0003	2.0011
155	32.02	1200	3.0001	1.2688
156	32.00	1200	3.0003	1.2605

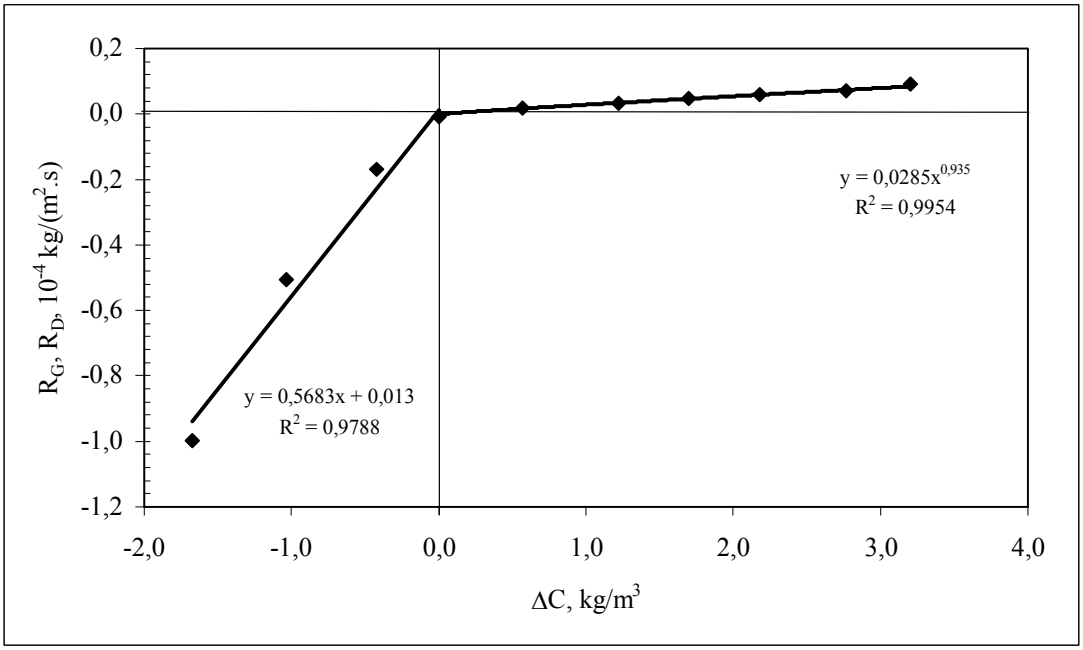
-600 +500 μm boyut aralığındaki kristallerin, 2 V dış potansiyel altındaki büyüme ve çözünme hızlarının belirlenmesinde uygulanan deney koşulları Tablo 3.10'da ve hızların sıcaklık ile değişimi Şekil 3.31'de verilmektedir.



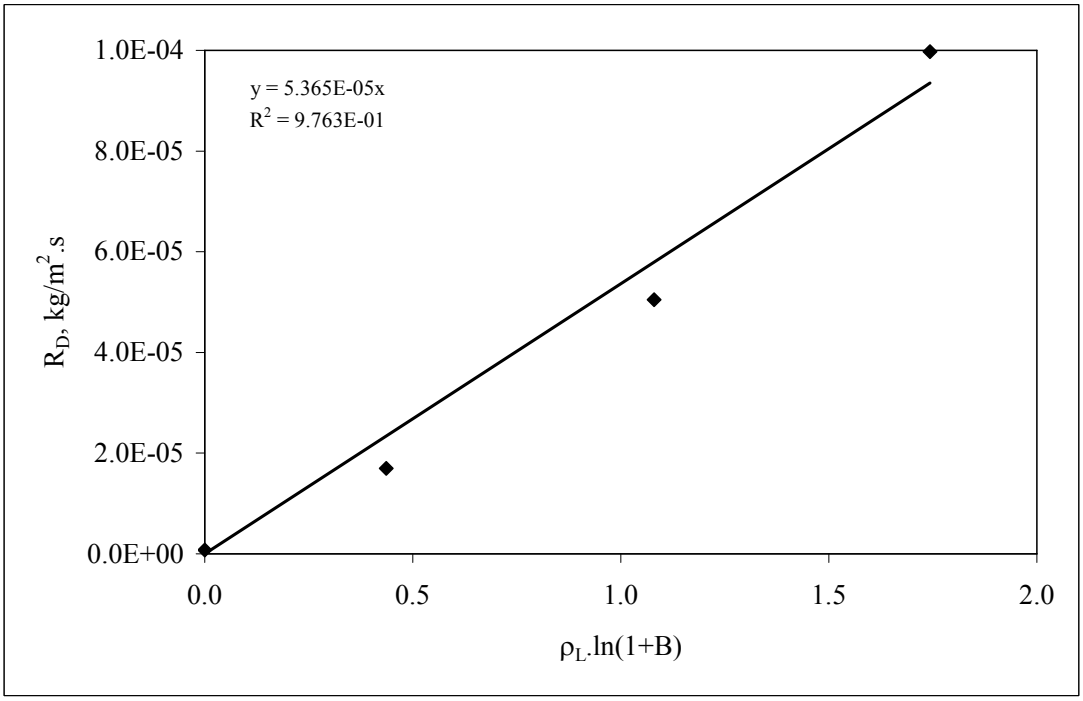
Şekil 3.31 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Sıcaklık ile Değişimi

Şekil 3.31'den çözeltinin doygunluk sıcaklığı 30.55 °C olarak belirlenmiştir. Etkin konsantrasyon farklarına bağlı olarak büyüme ve çözünme hızlarının değişiminin verildiği Şekil 3.32'ye göre, toplam kütlesel büyüme hızı belirtilen koşullar için $R_G=2.85\times10^{-6}\Delta C^{0.94}$ bağıntısı ile tanımlanmaktadır. Buna göre, 2V potansiyel altında büyüme hızı mertebesinde ve hız sabitinde, dış potansiyel uygulanmayan koşullardakine kıyasla hemen hemen hiç değişiklik olmamaktadır.

Çözünme hızının konsantrasyon itici gücüne bağlı olarak 2.24 eşitliğine göre korelasyonu, difüzyon hız sabiti için, yine dış potansiyel uygulanmayan duruma benzer olarak, $k_d= 5.36\times10^{-5}$m/s değerini vermektedir (Şekil 3.33).

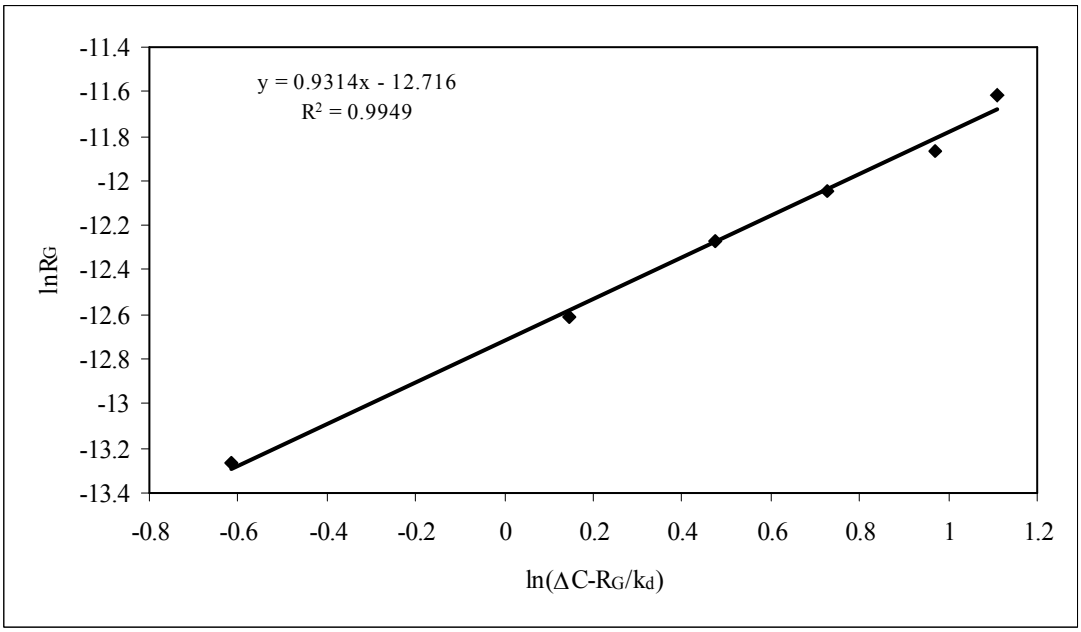


Şekil 3.32 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme/Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi



Şekil 3.33 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Çözünme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişimi [X ekseninde verilen B değeri 2.24 numaralı eşitliğe göre B=(w*-wb)/(1-w*)]

Şekil 3.34'te verilen ve büyüme hızlarının 2.23 numaralı eşitliğe göre korelasyonunu gösteren sonuçlardan, 2V dış potansiyel altında -600 +500 mm boyut aralığındaki kristaller için integrasyon mertebesi, r=0.93 ve integrasyon hız sabiti, k_r= 3.00×10^{-6} kg/m^2. s. $(kg/m^3)^{-0.93}$ olarak belirlenmiştir



Şekil 3.34 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Aşı Kristallerinin 2V Dış Elektriksel Potansiyel Altında Büyüme Hızının Aşırı Doygunluk ile Değişiminin 2.23 Eşitliğine Göre Korelasyonu

Tablo 3.11'de, dış potansiyel altındaki çözünme ve büyüme kinetiği ile ilgili sonuçlar, dış potansiyel uygulanmayan deneylerde elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılarak, toplu olarak verilmektedir.

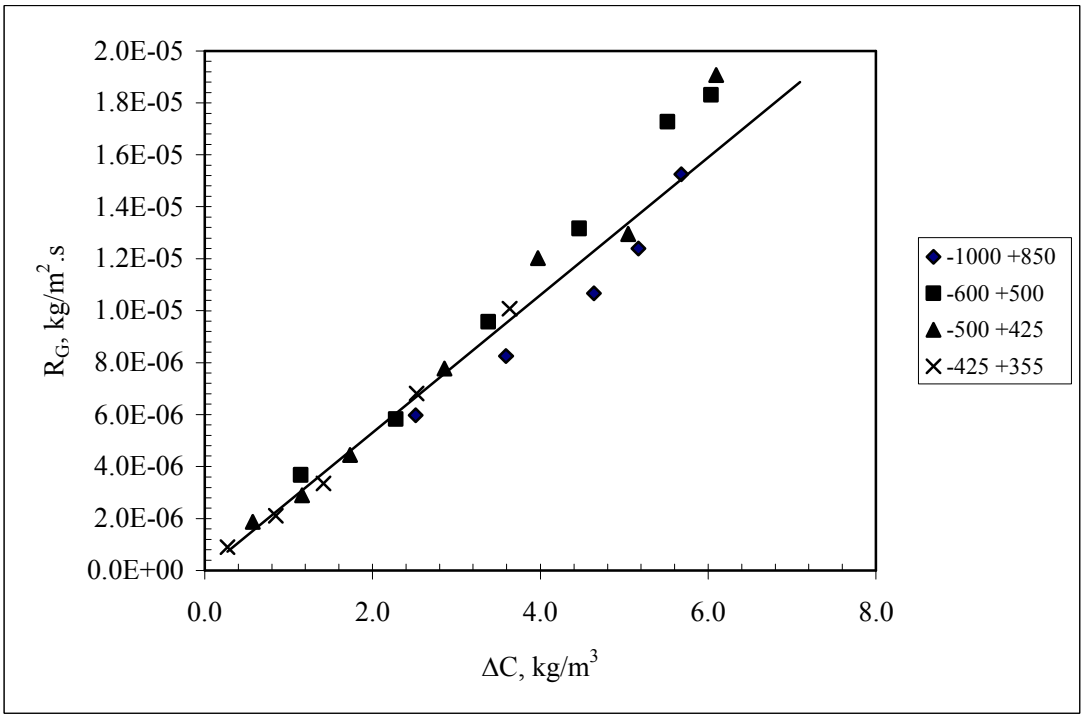
Tablo 3.11. $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Kinetiğinin Dış Potansiyele Bağlı Olarak Değişimi Toplu Sonuçları

Aşı Kristali Boyut Aralığı [μm]	Dış Potansiyel [V]	Diffüzyon Hız Sabiti k_d [m/s]	Toplam Kütlesel Büyüme Hızı R_G [kg/m^2.s]	İntegrasyon Kademesi Mertebesi r [-]	Integrasyon Kademesi Hız sabiti k_r kg/m^2. s. $(kg/m^3)^{-r}$]
-1000 +850	0	5.44×10^{-5}	$R_G=2.09\times10^{-6}\Delta C^{1.10}$	1.10	2.18×10^{-6}
-1000 +850	1	5.33×10^{-5}	$R_G=1.72\times10^{-6}\Delta C^{2.14}$	2.19	1.89×10^{-6}
-1000 +850	2	3.54×10^{-5}	$R_G=1.12\times10^{-6}\Delta C^{1.89}$	1.94	1.20×10^{-6}
-600 +500	0	5.56×10^{-5}	$R_G=2.92\times10^{-6}\Delta C^{1.01}$	1.01	3.09×10^{-6}
-600 +500	1	6.80×10^{-5}	$R_G=1.58\times10^{-6}\Delta C^{1.41}$	1.43	1.63×10^{-6}
-600 +500	2	5.36×10^{-5}	$R_G=2.85\times10^{-6}\Delta C^{0.94}$	0.93	3.00×10^{-6}

-1000 +850 μm boyut aralığındaki kristallerin çözünme hızı dış potansiyel uygulamasından hemen hemen etkilenmemekte, büyüme hızı mertebesinin değeri ise ise potansiyelin artmasıyla artmakta ve yaklaşık olarak 1'den 2'ye çıkmaktadır. Benzer sonuçlar -600 +500 μm boyut aralığındaki kristaller için de elde edilmekte, ancak dış potansiyel etkisi ile büyüme hızı mertebesinde meydana gelen artış (1 $\rightarrow$1.4) daha düşük olmaktadır. -600 +500 μm boyut aralığındaki kristallerin 2V dış potansiyel etkisindeki büyüme ve çözünme hızları ise, potansiyel uygulanmayan durumdaki ile hemen hemen aynı olduğundan, bu sonuçların deneyler sırasında elektriksel potansiyel uygulanmasındaki bir deneysel hatadan kaynaklanabileceği olasılığı göz önüne alınmalıdır.

4. VARGILAR

Sonuçlar, potasyum pentaborat oktahidrat kristallerinin büyüme hızlarının incelenen kristal boyut aralığında boyuta bağlı olarak değişmediğini ve tüm boyutlar için aşırı doygunluğun lineer fonksiyonu olduğunu göstermektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme Hızının Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişimi

Kristal büyümesini kontrol eden kademenin belirlenmesi için 2.25 ve 2.26 numaralı eşitliklere göre hesaplanan kristal büyüme etkinlik faktörleri, incelen her boyut aralığı için Tablo 4.1'de verilmektedir. Sonuçlardan görüldüğü gibi incelenen her kristal boyutu için, büyüme etkinlik faktörü 0.95 ile 0.97 arasında hemen hemen sabit kalmaktadır. 1.00'e yakın olan bu değer, kristal büyümesini kontrol eden adımın yüzey entegrasyonu kademesi olduğunu göstermektedir. Büyümenin yüzey entegrasyonu kontrollü olması, kristal-ana çözelti ara yüzeyindeki elektriksel çift tabakanın büyüme hızı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Bölüm 3.3.2'de

verilen ve uygulanan dış potansiyel sonucu büyüme hızı mertebesinin 1'den 2'ye doğru değiştiğini gösteren sonuçlar da bunu doğrulamaktadır.

Tablo 4.1 $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Büyüme Etkinlik Faktörlerinin Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişimi

Boyut Aralığı, [μm]	**Aşırı Doygunluk ΔC [kg/m^3]**	**Da [-]**	**η [–]**
-1000 +850	5.678	0.0477	0.950
	5.166	0.0473	0.951
	4.638	0.0468	0.951
	3.590	0.0456	0.953
	2.517	0.0440	0.954
-600 +500	6.033	0.0566	0.945
	5.516	0.0565	0.946
	4.462	0.0564	0.946
	3.384	0.0563	0.946
	2.280	0.0560	0.946
	1.147	0.0557	0.947
-500 +425	6.096	0.0280	0.973
	5.048	0.0280	0.973
	3.969	0.0281	0.973
	2.860	0.0282	0.973
	1.732	0.0283	0.973
	1.159	0.0284	0.973
	0.574	0.0286	0.972
-425 +355	3.634	0.0431	0.961
	2.527	0.0442	0.960
	1.418	0.0460	0.959
	0.848	0.0477	0.957
	0.273	0.0516	0.954

Dış potansiyel etki altında gerçekleştirilen kristal büyümesine ilişkin etkinlik faktörleri Tablo 4.2'de verilmektedir. -1000 +850 μm boyutlu kristaller için, 2.5 kg/m^3 aşırı doygunluk değerinde 0 V altında büyüme etkinlik faktörü 0.95 iken, 1.99 kg/m^3 aşırı doygunluk değerinde 1V altında büyüyen aynı boyutlu kristaller için etkinlik faktörünün 0.85 olduğunu görülmektedir. Sonuçlar, -1000 +850 μm boyutlu kristallerin büyümesinin, 1V dış potansiyel altında yine büyük ölçüde integrasyon kontrollü olduğunu, ancak 0 V altındaki büyümeye kıyasla bu etkinin biraz azaldığını göstermektedir. Herhangi bir dış potansiyel uygulanmadığında büyüme etkinlik faktörü aşırı doygunluk ile değişmemektedir. 1V potansiyel uygulandığında ise, aşırı doygunluk değerinin artması ile yüzey integrasyonu etkisi azalmaktadır. Benzer

sonuçlar, -1000 +850 μm boyutlu kristallerin 2V altında büyümesinde de görülmektedir.

-600 +500 μm boyutlu kristallerin 0 V ve 1V altındaki büyüme etkinlik faktörleri, hemen hemen aynı değerlerde ve 0.95-0.97 seviyelerinde olup, büyümenin yine yüzey integrasyonu ile kontrol edildiğini göstermektedir. Bu boyut aralığındaki kristallerin 1V altındaki büyüme etkinlik faktörü de yine aşırı doygunluğun artması ile azalmaktadır.

Tablo 4.2 $K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ Kristallerinin Dış Elektriksel Potansiyel Altındaki Büyüme Etkinlik Faktörlerinin Partikül Boyutuna Bağlı Olarak Değişimi

Boyut Aralığı, [μm]	**Dış Potansiyel [V]**	**Aşırı Doygunluk ΔC [kg/m^3]**	**Da [-]**	**η [–]**
-1000 +850	1	1.998	0.081	0.855
		1.570	0.061	0.886
		0.920	0.032	0.935
		0.244	0.007	0.986
-1000 +850	2	1.457	0.048	0.916
		0.926	0.032	0.943
		0.389	0.014	0.974
-600 +500	1	2.951	0.038	0.948
		1.948	0.032	0.957
		1.416	0.028	0.962
		0.901	0.023	0.968
-600 +500	2	3.207	0.052	0.954
		2.767	0.052	0.954
		2.182	0.053	0.953
		1.699	0.054	0.952
		1.222	0.055	0.951
		0.573	0.058	0.949

Sonuç olarak, potasyum pentaborat oktahidratın kristal büyüme kinetiği, partikül boyutundan bağımsız olarak yüzey integrasyonu ile kontrol edilmektedir. Bu nedenle, elektriksel çift tabaka yapısını etkileyecek bir dış potansiyel uygulaması, büyüme hızı mertebesini artırmakta, kontrol edici adım olan integrasyonun etkisini biraz azaltmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **Smith, R.A, McBroom, R.B,** 1994. Boron Compounds, in Kirk-Othmer Encylopedia of Chemical Technology, 4th. Ed. Vol.4, John Wiley&Sons

[2] **Thamizharasan, K., Raja, S.X.J, Xavier, F.P, Sagayaraj, P.,** 2000. Growth, Thermal and Microhardness Studies of Single Crystals of potassium Penta Borate (KB5), Journal of Crystal Growth, **218**, 323-326

[3] **Rajasekar, S.A., Thamizharasan, K., Pragasam, A.J.A, Julius, J.P., Sagayaraj, P.,** 2003. Growth and Characterization of Pure and Doped Potassium Pentaborate (KB5) Single Crystals, Journal of Crystal Growth, **247**, 199-206

[4] **Tyurikov, V.I., Tsevetkov, E.,G.,** Study of Voltage Changes at Interface during Growth of β-BaB2O4 Crystals and Possibilities for Improving Their Quality by an External Potential, Journal of Crystal Growth, **237**, 403-407

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

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

[7] **Myerson, A.S., Ginde, R.,** 2002. Crystals, Crystal Growth, and Nucleation, Handbook of Industrial Crystallization, 2nd Ed., Myerson, A.S., (ed.), Butterworth-Heinemann, Boston

[8] **Tanrikulu, S.Ü, Eroğlu, I., Bulutcu, A.N., Özkar, S.,** The Growth and Dissolution of Ammonium Perchlorate in a Fluidized Bed Crystallizer, Journal of Crystal Growth, **194**, 220-227

[9] **Şahin, Ö., Özdemir M., Kendirci, H., Bulutcu, A.N.,** Determination of Growth and Dissolution Mass Rate of Boric Acid Crystals by a Simple Computer Program, Journal of Crystal Growth, **219**, 75-82

[10] **Al-Jibbouri, S., Ulrich, J.,** The Growth and Dissolution of Sodium Chloride in a Fluidized Bed Crystallizer, Journal of Crystal Growth, **234**, 237-246

[11] **Şahin, Ö., Genli, N, Özdemir M.,** The Role of Transport Processes in Crystallization Kinetics of Ammonium Pentaborate, Journal of Crystal Growth, **253**, 488-495

[12] **Şahin, Ö., Özdemir M., Genli, N,** Effect of Impurities on Crystal Growth Rate of Ammonium Pentaborate, Journal of Crystal Growth, **260**, 223-231

[13] **Garside, J., Mersmann, A., Nyvlt, J.,** 2002. Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, 2nd Ed., Institution of Chemical Engineers (IChemE), MPG Books, Bodmin

EKLER

EK 1. Kristallerin Mikroskopik Resimleri



a: aşı kristalleri

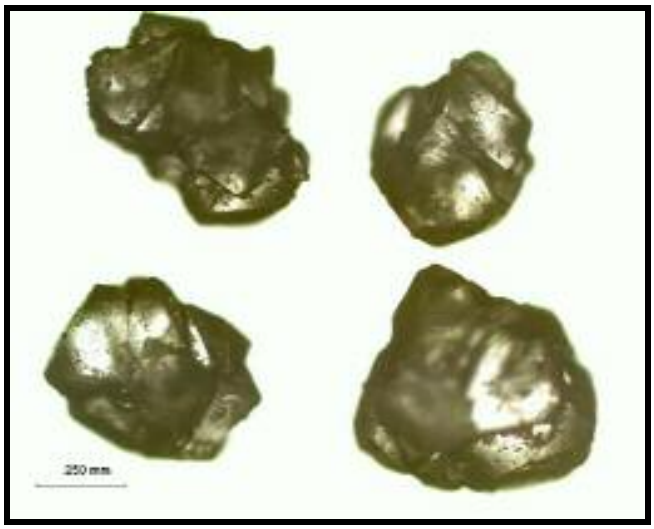


b: ΔC=5.678 kg/m^3 ve V=0 için büy. sonrası

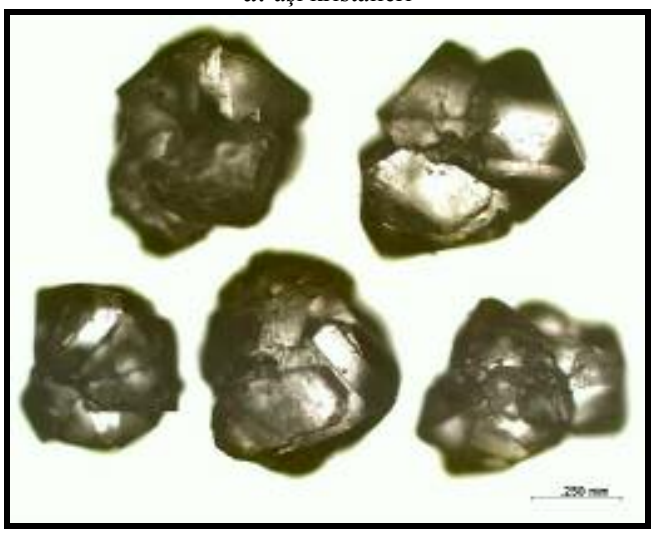


c: ΔC=-3.282 kg/m^3 ve V=0 için çöz. sonrası

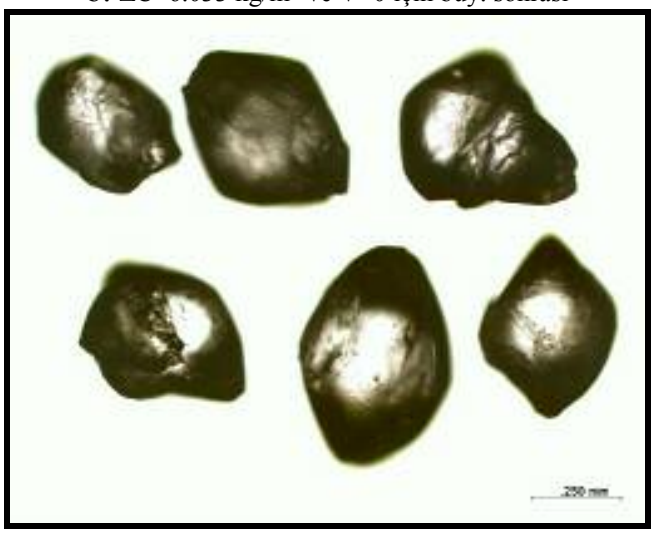
Şekil E1.1 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Dış Potansiyel Uygulanmayan Koşullar İçin Başlangıç, Büyüme Sonrası ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri



a: aşı kristalleri

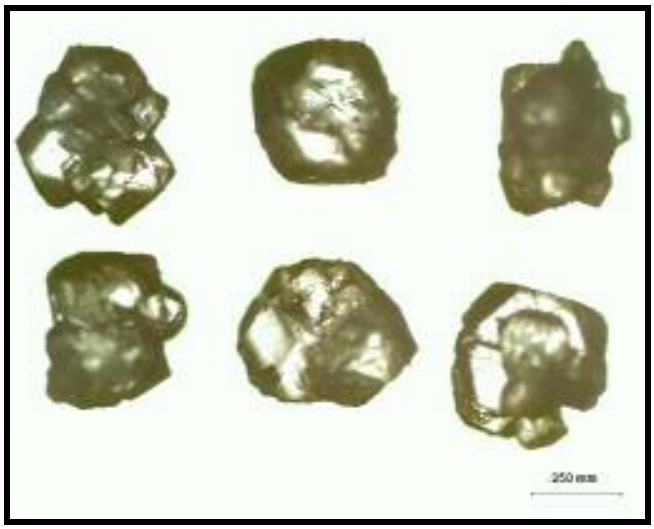


b: $\Delta C=6.033$ kg/m^3 ve V=0 için büy. sonrası



c: $\Delta C=-2.385$ kg/m^3 ve V=0 için çöz. sonrası

Şekil E1.2 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Dış Potansiyel Uygulanmayan Koşullar İçin Başlangıç, Büyüme Sonrası ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri



a: aşı kristalleri



b: ΔC=6.096 kg/m^3 ve V=0 için büy. sonrası



c: ΔC=-1.806 kg/m^3 ve V=0 için çöz. sonrası

Şekil E1.3 -500 +425 μm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Dış Potansiyel Uygulanmayan Koşullar İçin Başlangıç, Büyüme Sonrası ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri



a: aşı kristalleri



b: ΔC=4.3751 kg/m^3 ve V=0 için büy. sonrası



c: ΔC=-2.4703 kg/m^3 ve V=0 için çöz. sonrası

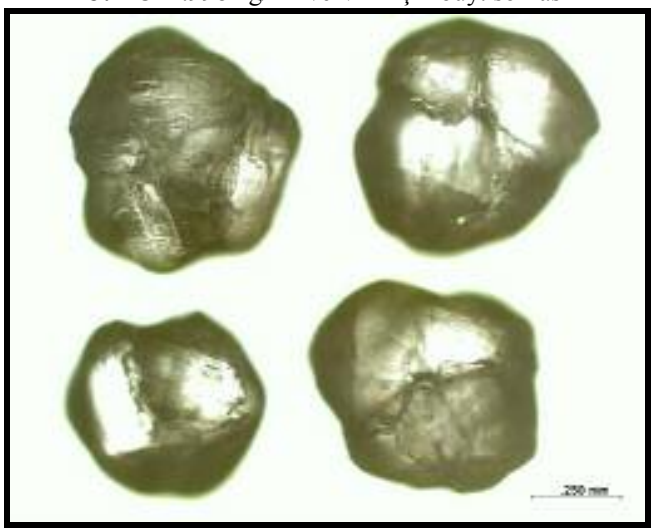
Şekil E1.4 -425 +355 μm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Dış Potansiyel Uygulanmayan Koşullar İçin Başlangıç, Büyüme Sonrası ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri



a: aşı kristalleri



b: ΔC=1.998 kg/m^3 ve V=1 için büy. sonrası



c: ΔC=-3.062 kg/m^3 ve V=1 için çöz. sonrası

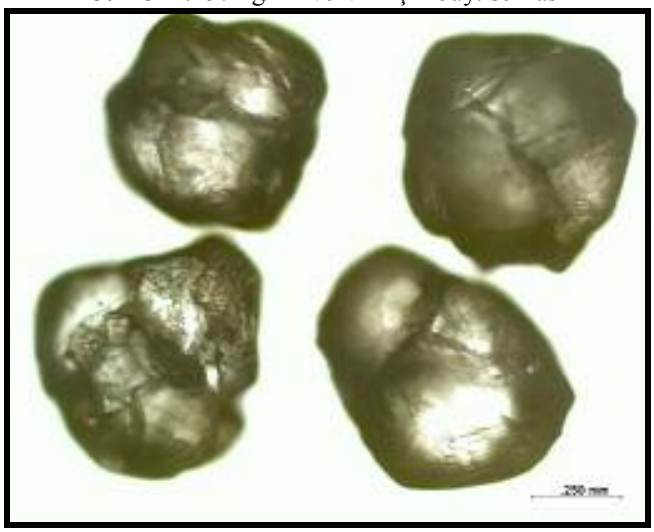
Şekil E1.5 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Başlangıç ve 1V Dış Potansiyel Altında Büyüme ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri



a: aşı kristalleri

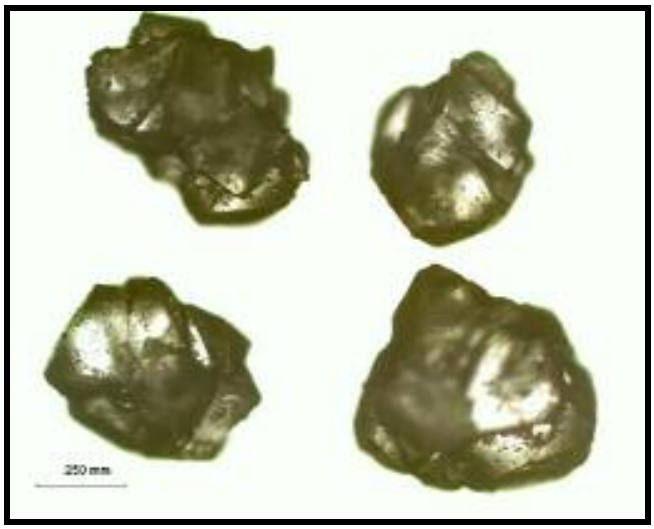


b: ΔC=1.457 kg/m^3 ve V=2için büy. sonrası

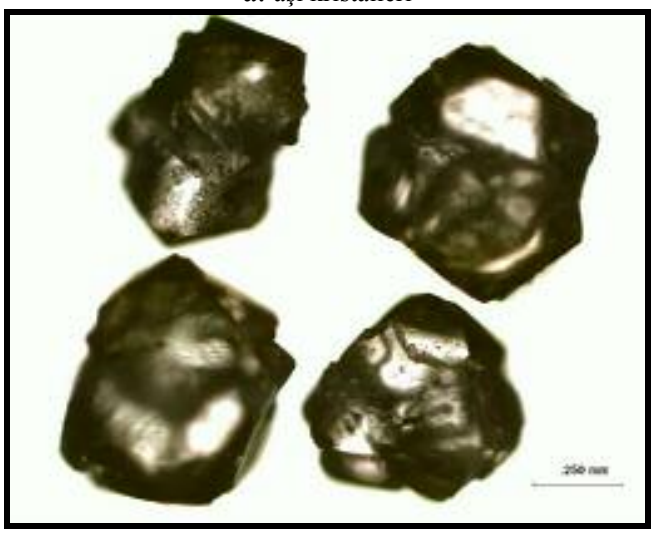


c: ΔC=-1.968 kg/m^3 ve V=2 için çöz. sonrası

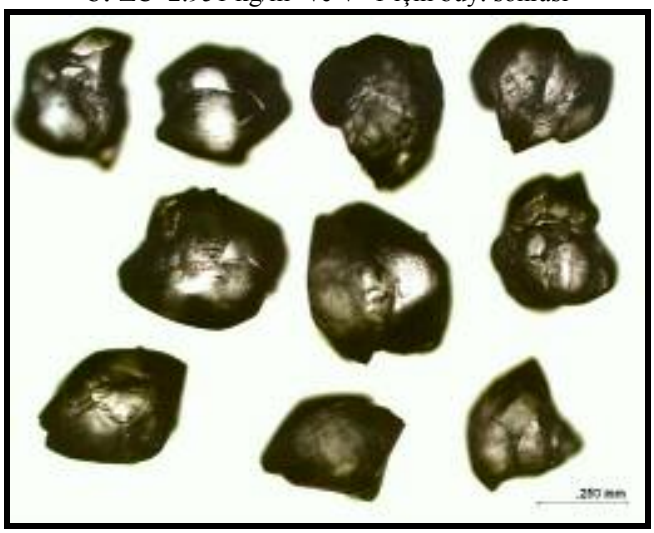
Şekil E1.6 -1000 +850 μm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Başlangıç ve 2V Dış Potansiyel Altında Büyüme ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri



a: aşı kristalleri

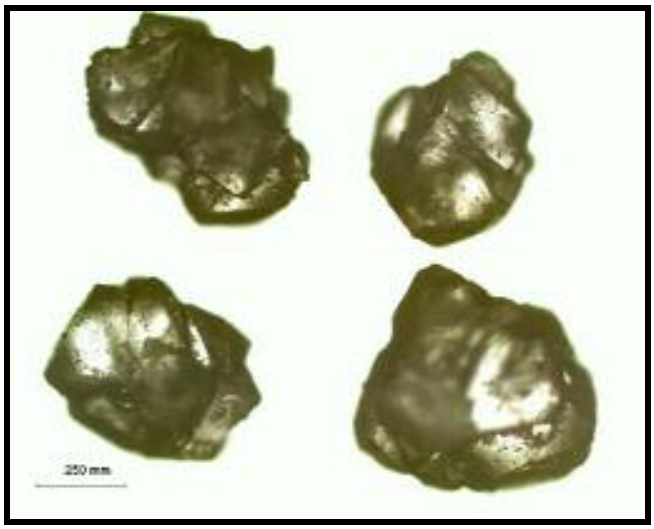


b: $\Delta C=2.951$ kg/m^3 ve V=1 için büy. sonrası



c: $\Delta C=-2.564$ kg/m^3 ve V=1 için çöz. sonrası

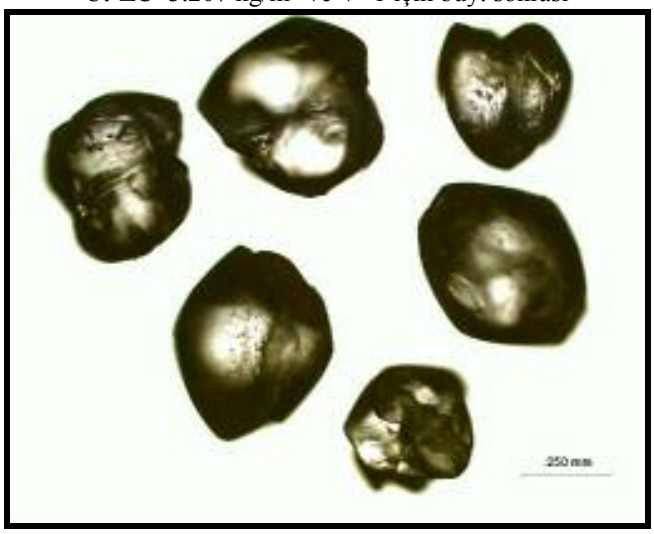
Şekil E1.7 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Başlangıç ve 1V Dış Potansiyel Altında Büyüme ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri



a: aşı kristalleri



b: ΔC=3.207 kg/m^3 ve V=1 için büy. sonrası



c: ΔC=-2.225 kg/m^3 ve V=2 için çöz. sonrası

Şekil E1.8 -600 +500 μm Boyut Aralığındaki Potasyum Pentaborat Oktahidrat Kristallerinin Başlangıç ve 2V Dış Potansiyel Altında Büyüme ve Çözünme Sonrası Mikroskopik Resimleri

ÖZGEÇMİŞ

Gülhan Badem 15 Haziran 1979 tarihinde Kiel – Almanya'da doğdu. İlk, Orta ve Lise eğitimini Çanakkale'nin Gelibolu ilçesinde tamamladı. 1996 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 1996 – 1997 döneminde İngilizce Hazırlık okuduktan sonra bölümden 2001 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans programına girmeye hak kazandı.Yüksek Lisans eğitimi sırasında eğitimine ara vererek askerlik görevini de yerine getirdi.