



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



BORİK ASİDİN METASTABİL BÖLGE
GENİŞLİĞİ ÜZERİNE Al^{3+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+}
SAFSIZLIKLARININ ETKİSİ

Aylin REŞİTOĞLU

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Aylin REŞİTOĞLU tarafından hazırlanan “Borik Asidin Metastabil Bölge Genişliği Üzerine Al^{3+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} Safsızlıklarının Etkisi ” adlı tez çalışması 28/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Şerife Parlayıcı

Danışman

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Üye

Doç. Dr ORHAN BAYTAR

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması KTUN BAP tarafından 201016004 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



İmza
Aylin REŞİTOĞLU

06.01.2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

BORİK ASİDİN METASTABİL BÖLGE GENİŞLİĞİ ÜZERİNE Al^{3+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} SAFSIZLIKLARININ ETKİSİ

Aylin REŞİTOĞLU

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

1. Danışman: Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2. Danışman: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

2021, 58 Sayfa

Jüri

Doç.Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Doç. Dr. Şerife PARLAYICI
Doç. Dr. Orhan BAYTAR

Kristalizasyon ortamında bulunan safsızlıklar, metastabil bölge genişliği, indüksiyon zamanı, kristal büyüme hızı, nükleasyon hızı, nem çekme özelliği, kristal habiti, aglomerasyon ve akıcılık özelliklerini etkilemektedir. Metastabil bölge genişliği, endüstriyel kristalizasyon için kilit öneme sahiptir. Bu sebeple safsızlıkların metastabil bölge genişliği üzerine etkisinin belirlenmesi gerekmektedir. Borik asit bor bileşiklerinin üretiminde kullanılan temel reaktiflerden birisidir. Borik asidin kristal özellikleri ürün kalitesine doğrudan etki etmektedir. Bu çalışmada borik asidin metastabil bölge genişliği üzerine Al^{3+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} safsızlıklarının etkisi metastabil bölge ölçüm sisteminde incelenmiştir. Saf çözeltiye kıyasla, 10 ppm Zn^{2+} varlığında metastabil bölge genişliği artmaktadır. Ayrıca, artan Zn^{2+} konsantrasyonu ile metastabil bölge genişliği daralmaktadır. 10 ppm Al^{3+} konsantrasyonu için metastabil bölge genişliği artarken, yüksek Al^{3+} konsantrasyonlarında metastabil bölge genişliği üzerine olan etki sınırlı seviyede kalmaktadır. 25-75 ppm konsantrasyon aralığındaki Pb^{2+} katkısı, metastabil bölge genişliğini artırmaktadır. 100 ppm Pb^{2+} katkısı varlığında metastabil bölge genişliği saf çözelti ile aynıdır. Katkısız ve katkılı durumda borik asidin çözünme davranışı endotermik yapıdadır. Katkısız borik asit çözeltisinin bekleme zamanı 50-60 dk. aralığındadır. Yüksek aşırı doyumluk değerleri için 20 dk' ya kadar düşmektedir. 100 ppm Zn^{2+} varlığında bekleme zamanı, saf ortama kıyasla iki kat artış göstermektedir. 500 ppm Zn^{2+} varlığında bekleme zamanı düşük değerde de olsa artmaktadır. 1000 ppm Zn^{2+} varlığında, saf ortama kıyasla, düşük aşırı doyumluk değerlerinde bekleme zamanı yüksek iken, yüksek aşırı doyumluk değerlerinde bekleme zamanı düşük değerdedir. Saf borik asit çözeltisi için, homojen nükleasyonda, nüklei oluşum için gerekli hacim enerjisi artan aşırı doyumluk ile birlikte azalmaktadır. Ayrıca, heterojen nükleasyon için de artan aşırı doyumluk değeri için azalmaktadır. Aynı aşırı doyumluk değerleri için, saf çözeltiye kıyasla, 100 ve 500 ppm Zn^{2+} katkıları için homojen nükleasyon durumunda, gerekli hacim oluşum enerjisi yüksektir. 1000 ppm Zn^{2+} varlığında, düşük aşırı doyumluk değerleri için saf çözeltiye yakın değerlerde iken, yüksek aşırı doyumluk değerlerinde düşük değerdedir. Aynı aşırı doyumluk değerleri için, 1000 ve 500 ppm Zn^{2+} katkısı için nükleasyon hızları, saf çözeltiye kıyasla düşük değerdedir.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum borik asit, çinko, kurşun, metastabil bölge genişliği, nükleasyon, safsızlık

ABSTRACT

MS THESIS

EFFECT OF Al^{3+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} IMPURITIES UPON METASTABLE ZONE WIDTH OF BORIC ACID

Aylin REŞİTOĞLU

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

1st Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2nd Advisor: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

2021, 58 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Assoc. Prof. Dr. Şerife PARLAYICI

Assoc. Prof. Dr. Orhan BAYTAR

Impurities in the crystallization medium affect the metastable zone width, induction time, crystal growth rate, nucleation rate, hygroscopic properties, crystal habit, agglomeration and flowability. The metastable zone width is key to industrial crystallization. Therefore, the effect of impurities on the metastable zone width should be determined. Boric acid is one of the main reagents used in the production of boron compounds. The crystal properties of boric acid directly affect the product quality. In this study, the effect of Al^{3+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} impurities on the metastable zone width of boric acid has been examined in the metastable zone width measurement system. In comparison with pure solution, the metastable zone width increased with Zn^{2+} additive at 10 ppm concentration. Also, with increasing Zn^{2+} concentration, metastable zone width narrowed. For 10 ppm Al^{3+} concentration, metastable zone width narrower, while the effect of increasing Al^{3+} concentration upon the metastable zone width more limited. At the presence Pb^{2+} additive at 25-75 ppm concentration, metastable zone width increased. for 100 ppm Pb^{2+} addition, metastable zone width values are about the same to the pure solution. For the pure and additive-doped solution, the dissolution of boric acid in aqueous solution is in the endothermic structure. The induction time of the pure boric acid solution is 50-60 minutes at low supersaturation values. it drops up to 20 minutes for high supersaturation values. In the presence of 100 ppm Zn^{2+} additive, the induction time increases more than twice as compared to the pure solution. In the presence of 500 ppm Zn^{2+} , the induction time increases, although it is low value. Compared to the pure solution, in the presence of 1000 ppm Zn^{2+} additive, there are high induction times at low supersaturation values and lower induction times in high supersaturation values. For pure boric acid solution, the volume formation energy required for nuclei formation, in homogeneous nucleation, is decreases with the increase of supersaturation and also, in heterogeneous nucleation, it decreases with increasing supersaturation. In the same supersaturation values, the volume formation energy required for homogeneous nucleation is high in the presence of 100 and 500 ppm Zn^{2+} additives compared to the pure solution. In the presence of 1000 ppm Zn^{2+} additive, it is close to the value of the pure solution at low supersaturation, and lower at high supersaturation. The nucleation rates calculated in the presence of 100 and 500 ppm Zn^{2+} additive lower than the pure solution for the same supersaturation values.

Keywords: Aluminum, boric acid, impurity, lead, metastable zone width, nucleation, zinc

ÖNSÖZ

Meslek hayatımdaki ilk hedeflerimden biri olan yüksek lisans eğitimini tamamlamamdaki büyük yardımlarını, değerli bilgilerini ve zamanını benim için harcayan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN' a tüm katkısı ve sabrı için en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bilgi ve ilgileri için Konya Teknik Üniversitesi değerli bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Hayallerimi gerçeğe dönüştürmede sağladıkları tüm manevi ve maddi desteklerinden, bu günlere gelmemi sağlayan çabalarından dolayı sevgili aileme teşekkür ederim.

Aylin REŞİTOĞLU
KONYA-2021



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Bor Elementi	3
2.1.1. Dünya’da bor madeni.....	4
2.1.2. Türkiye’de bor madeni.....	5
2.1.3. Borun sektörlere göre kullanım alanları	6
2.2. Borik Asit.....	8
2.2.1. Borik Asit Üretim Yöntemleri	8
2.2.1.1. Tinkalden Borik Asit Üretimi	9
2.2.1.2. Elektrolitik Yöntemle Borik Asit Üretimi	9
2.2.1.3. Kolemanitten Borik Asit Üretimi	10
2.2.1.4. Üleksitten Borik Asit Üretimi.....	10
2.2.1.5. Borik Asidin Diğer Üretim Yöntemleri	11
2.3. Kristalizasyon	11
2.3.1. Nükleasyon ölçüm yöntemleri	12
2.3.2. Nükleasyon çeşitleri.....	13
2.3.3.1. Birincil nükleasyon	13
2.3.3.2. İkincil nükleasyon.....	14
2.3.4. Nükleasyon Teorileri	15
2.3.5. Kristal Büyümesi Teorileri	15
2.4. Safsızlıkların kristalizasyon işlemi üzerine etkisi.....	17
2.5. Borik Asit Kristalizasyonu İle İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	28
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	49

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Kinetik parametre
c	: Mevcut doymunluk değeri, (% Ağırlıkça), (g/100g çözücü)
c^*	: Denge doymunluk değeri, (% Ağırlıkça), (g/100g çözücü)
i^*	: Kritik nükleide yer alan molekül sayısı
J	: Nükleasyon hızı, (1 m ⁻³ min ⁻¹)
k	: Boltzmann sabiti, (1,38.10 ⁻²³ J K ⁻¹)
k_n	: Nükleasyon hız sabiti, (1 m ⁻³ min ⁻¹)
n	: Nükleasyon görünür hız mertebesi, (boyutsuz)
r	: Nüklei çapı, m
r^*	: Kritik nüklei çapı, m
R	: İdeal gaz sabiti, 8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
S	: Aşırı doymunluk oranı, (boyutsuz)
γ	: Ara yüzey gerilimi, mJ m ⁻²
$\Delta c_{maks.}$	: Maksimum aşırı doymunluk, (% Ağırlıkça), (g/100g çözücü)
ΔG	: Serbest enerji değişimi, J mol ⁻¹
ΔG^*	: Kritik serbest enerji değişimi, J mol ⁻¹
ΔG_s	: Birim alan oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi, J mol ⁻¹
ΔG_v	: Birim hacim oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi, J mol ⁻¹
ΔH_s	: Çözünme entalpisi, J mol ⁻¹
$\Delta T_{maks.}$	: Maksimum aşırı soğutma, °C
τ	: Bekleme zamanı, dk.
ρ	: Yoğunluk, kg m ⁻³
ϑ	: Molar hacim, m ³ kmol ⁻¹

Kısaltmalar

FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
IR	: İnfrared (Kızılötesi) spektroskopisi
PSD	: Parçacık boyutu dağılımı
MSMPR	: Mixed Suspension Mixed Product Removal

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa	
Şekil 2.1.	Dünya’da bor rezervleri bulunma oranları	5
Şekil 2.2.	Türkiye’de bulunan bor madenlerinin bulunduğu şehirler	6
Şekil 2.3.	Bor çeşitlerinin kullanıldığı sektörler	6
Şekil 2.4.	Bor çeşitlerinin kullanıldığı sektörlerin yüzde oranları	8
Şekil 2.5.	Çözünürlük-sıcaklık grafiğine göre labil, stabil ve metastabil bölge	12
Şekil 2.6.	Nükleasyon Çeşitleri	13
Şekil 2.7.	Difüzyon ve yüzey entegrasyonu (reaksiyon) için konsantrasyon itici güçleri	16
Şekil 3.1.	Nükleasyon Davranışı Ölçüm Sistemi	24
Şekil 4.1.	Borik Asidin Çözünürlük- Sıcaklık Değişimi	28
Şekil 4.2.	Katkısız Borik Asit Çözeltisi İçin Soğutma Hızı İle Maksimum Aşırı Soğutma Değişimi	30
Şekil 4.3.	Farklı Derişimlerde Zn^{2+} Katkısı İçin Soğutma Hızı İle Maksimum Aşırı Soğutma Değişimi	30
Şekil 4.4.	Farklı Derişimlerde Al^{3+} Katkısı İçin Soğutma Hızı İle Maksimum Aşırı Soğutma Değişimi	31
Şekil 4.5.	Farklı Derişimlerde Pb^{2+} Katkısı İçin Soğutma Hızı İle Maksimum Aşırı Soğutma Değişimi	32
Şekil 4.6.	Katkısız Borik Asit Çözeltisinin Bekleme Zamanının a) Sıcaklık Farkı b) Aşırı Doygunluk İle Değişimi	34
Şekil 4.7.	Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltisinin Bekleme Zamanının Sıcaklık Farkı İle Değişimi a) 100 ppm Zn^{2+} b) 500 ppm Zn^{2+} c) 1000 ppm Zn^{2+}	35
Şekil 4.8.	Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltisinin Bekleme Zamanının Aşırı Doygunluk İle Değişimi a) 100 ppm Zn^{2+} b) 500 ppm Zn^{2+} c) 1000 ppm Zn^{2+}	36
Şekil 4.9.	Katkısız ve Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltileri için Bekleme Zamanının Sıcaklık Farkı İle Değişimleri	37
Şekil 4.10.	Katkısız borik asit çözeltisi için $\ln(\tau)$ İle $(\ln S)^{-2}$ değişimi	38
Şekil 4.11.	Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltisi İçin $\ln(\tau)$ İle $(\ln S)^{-2}$ Değişimi a) 100 ppm Zn^{2+} b) 500 ppm Zn^{2+} c) 1000 ppm Zn^{2+}	39
Şekil 4.12.	Katkısız Borik Asit Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Aşırı Doygunluk ile Değişimi	40
Şekil 4.13.	Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Aşırı Doygunluk ile Değişimi a) 100 ppm Zn^{2+} b) 500 ppm Zn^{2+} c) 1000 ppm Zn^{2+}	41
Şekil 4.14.	Katkısız ve Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltileri İçin Bağlı Aşırı Doygunluk ile Kritik Nükleide Yer Alan Molekül Sayısının (i^*) Değişimi	42
Şekil 4.15.	Katkısız ve Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltileri İçin Bağlı Aşırı Doygunluk ile Kritik Nüklei Yarıçapının (r^*) Değişimi	43
Şekil 4.16.	Katkısız ve Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltileri İçin Bağlı Aşırı Doygunluk ile Nükleasyon Hızının (J) Değişimi	43

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
Çizelge 3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	22
Çizelge 4.1. Borik Asit Çözeltisinin Katkısız ve Katkılı Ortamda Maksimum Aşırı Soğutma Değerlerinin Soğutma Hızları İle Değişimleri	29
Çizelge 4.2. Borik Asit Çözeltisinin Katkısız ve Zn^{2+} ile Al^{3+} Katkılı Ortamda Çözünme Entalpilerinin Değişimleri	33
Çizelge 4.3. Katkısız ve Katkılı Borik Asit Çözeltilerinin Ara yüzey Gerilimlerinin Değişimleri	37

1. GİRİŞ

Bor elementi doğada metal veya ametallerle bileşikleri halinde 200'den fazla bileşik halinde bulunmaktadır. Uzay/Hava araçları, nükleer ve askeri uygulamalar ile cam/cam elyaf ve deterjan sanayi başta olmak üzere farklı pek çok sektörde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Rafine bor bileşiklerinin başında gelen borik asit, ileri uç ürünlerin üretiminde kullanılan temel bor bileşiklerinden birisidir. Borik asit, kolemanit cevherinin sülfürik asit ile reaksiyonu ile üretilmektedir. Reaksiyon sonrası ele geçen süspansiyonun filtre edilmesinin ardından ele geçen borik asit çözeltisi, üretimin en önemli basamağı olan kristalizasyon basamağına alınmaktadır. Çözeltiye verilen aşırı soğuma sonrası borik asit kristalleri elde edilmektedir.

Kristalizasyon ortamında bulunan maddeler; kristalize olan madde, çözücü, çözeltide bulunan safsızlıklar olarak sınıflandırılmaktadır. Safsızlıklar ise, çözme ortamından gelen safsızlıklar, özellikle katılan safsızlıklar olarak sınıflandırılabilir.

Kristalizasyon ortamına ilave edilen/cevher yapısına bağlı olarak var olan katkıların/safsızlıkların miktarı ve cinsi ürün kristallerin habiti başta olmak üzere döküm yoğunluğu, kekleşme derecesi, aşınma derecesi, akıcılık gibi temel parametrelerini doğrudan etkilemektedir. Bu bakımdan ilave edilecek veya var olan katkı/safsızlığın etkisinin farklı kristalizasyon sistemleri kullanılarak belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Endüstriyel kristalizörlerde çözeltiye verilecek aşırı soğuma miktarı metastabil bölge genişliği dikkate alınarak belirlenmekte ve o değerin katları şeklinde uygulanmaktadır. Bu sebeple kristalizasyon ortamında bulunabilecek safsızlık varlığının metastabil bölgeyi ne şekilde etkilediğinin belirlenmesi gerekmektedir.

İleri uç bor ürünlerinin üretimlerinde temel hammadde olan borik asidin saf ortamdaki metastabil bölge genişliği yaklaşık 1-2 °C aralığında değişmektedir. Safsızlık/katkı varlığında metastabil bölge genişliğinde ortaya çıkacak değişim (azalma/artma), borik asit çözeltilerinin kristalizasyonunun kontrolünün zorlaşması ve nükleasyon patlamaları sonucu arzu edilmeyen kalitede ve boyutta ürün eldesine yol açabilmektedir. Bu durum ürünün albenisini azalmakta ve pazarlanmasını, diğer üreticilere kıyasla, zorlaştırmaktadır.

Bu çalışmada borik asit çözeltisinin metastabil bölge genişliği üzerine, Al^{3+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} varlığının etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Söz konusu katkıların etkileri, nükleasyon davranışı ölçüm sisteminde incelenmiştir. Politermal yöntem ile metastabil bölge genişliği ve izotermal yöntem ile bekleme zamanı değişimleri belirlenmiştir. Deney verileri yardımıyla, kristalizasyon için önemli parametreler olan kritik nüklei çapı, kritik nükleideki molekül sayısı, oluşum enerjisi, maksimum aşırı soğutma miktarı hesaplanmıştır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Elementi

Eski dönemlerde bazı bor tuzlarının Babiller tarafından Uzakdoğu'dan getirilerek kıymetli eşyaların ergitilmesinde kullanıldığı, Mısır'da borat mineralleri içeren bir maddenin mumyalama işlemlerinde kullanıldığı, Çin ve Roma İmparatorluklarında ise borun cam içerisinde kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde boraks olarak isimlendirilen mineral, Araplar tarafından yüzyıllardır burak olarak isimlendirilmiş ve bor tuzları ilaç yapımında kullanılmıştır. Boraks madeninin, 13. yy'da Marco Polo tarafından Moğolistan'dan İtalya'ya getirilmesinin ardından bor endüstrisi Avrupa'da hız kazanmıştır (Boren, 2020).

Bor elementi periyodik tabloda B simgesiyle gösterilmektedir. Atom numarası 5, molekül ağırlığı 10,8 g/mol, yoğunluğu 2,84 g/cm³, erime noktası 2200 °C ve kaynama noktası 3660 °C'dir. Metal ve ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu bulunmaktadır (Ateş, 2018). Toprakta 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01–1,5 ppm aralığında bulunmaktadır. Kristal haldeki bor genellikle siyah renkli ve serttir. Katı haldeki amorf yapılı bor ise toz şeklinde ve siyah renktedir.

Doğada serbest halde bulunmayan bor elementi genellikle minerallerin yapısı içinde yer almaktadır. Bugün 230 çeşit bor mineralinin varlığı bilinmektedir. Başlıca bor mineralleri; hidrojen boratlar (sasolit), sodyum boratlar (tinkal, tinkalkonit, kernit), sodyum-kalsiyum boratlar (üleksit, probertit), kalsiyum boratlar (kolemanit, pandemit, nobleit, inyoit, meyerhofferit), kalsiyum borosilikatlar (datolit, danburit, havlit), magnezyum boratlar (aşarit, borasit, inderit, kunakovit) ve diğer borat türleri (kahnit, vonsenit, bakerit, vd.) şeklinde sınıflandırılabilir. Farklı oranlarda bor oksit (B₂O₃) içeren bor bileşikleri arasında alkali ve toprak alkali bor mineralleri arasında yer alan tinkal, kolemanit ve üleksit, endüstride yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ülkemiz bu mineraller açısından en zengin maden yataklarına sahiptir (Boren, 2020).

- **Boraks**

Daha çok kurak-yarı kurak bölgelerdeki tuzlu göllerde oluşumu görülen boraks (Tinkal olarak da isimlendirilir) ülkemizde Eskişehir-Kırka bölgesindeki maden yataklarında yaygın biçimde bulunmaktadır. Dehidratasyon sonucu Na₂B₄O₇.5H₂O bileşik formülüne sahip tinkalkonite dönüşebilmektedir. NaCaB₅O₉.8H₂O bileşik

formülüne sahip üleksit ile bir arada bulunabilmektedir. Genellikle renksiz saydam yapıda bulunan boraks, içeriğindeki diğer mineral/bileşiklere bağlı olarak pembe, sarı, gri renklerde de bulunabilmektedir. Boraksın %36,5 B_2O_3 içerdiği bilinmektedir. (Demir, 2006; Boren, 2020)

- **Kolemanit**

Dünya kolemanit yataklarının tamamına yakını ülkemizde yer almakta olup maden yatakları Emet, Bigadiç ve Kestelek bölgesinde bulunmaktadır. Doğadaki oluşumunda termal kaynaklar etkilidir. Kuvvetli asitlerde hızlı biçimde çözünürken, sudaki çözünürlüğü düşüktür. Cevher yapısı parlak, saydam kristaller şeklindedir. Kolemanit minerali %50,8 B_2O_3 içeriğine sahiptir (Yiğitbaşoğlu, 2004; Boren, 2020).

- **Üleksit**

Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yataklarında yer almaktadır. Doğada saf hali beyaz renkte, masif, lifsi ve sütun şeklinde bulunmakla birlikte, gri renkte de olabilmektedir. Genellikle, kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), hidro boraksit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$) ve probertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$) ile birlikte bulunabilmektedir. Üleksitin % 43 B_2O_3 içerdiği bilinmektedir (Yiğitbaşoğlu, 2004; Boren, 2020)

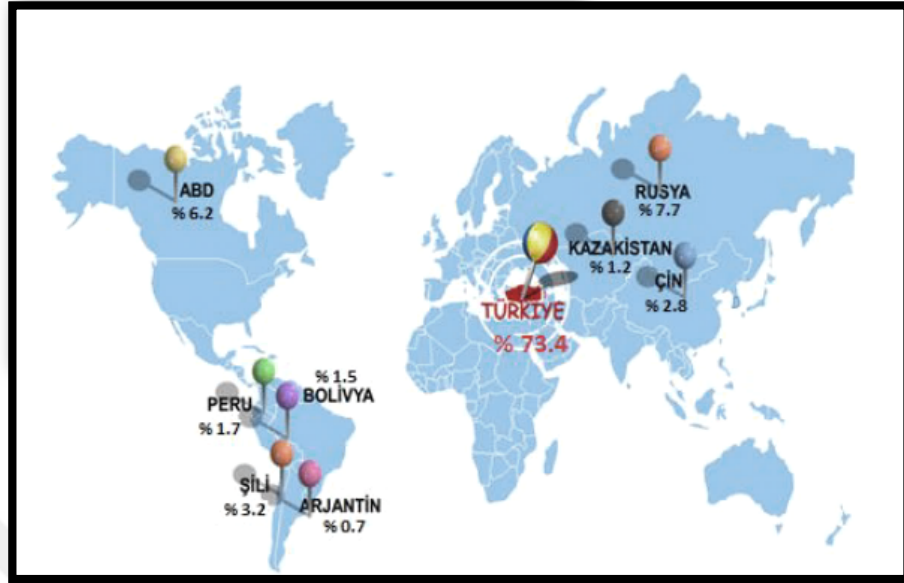
2.1.1. Dünya’da bor madeni

1800’lü yılların başında borik asit üretimi ilk kez İtalya’da yapılmıştır. 1800’lü yılların ikinci yarısında Şili’de ilk ticari bor madeni açılmıştır. Kaliforniya’da ise ilk borat mineralinin bulunmasıyla üretime başlanmıştır. 1882 yılında kolemanit minerali ilk kez Death Valley Bölgesi’nde bulunmuştur. İlk kristalize % 99 saflıktaki bor 1900’lü yıllarda bulunmuştur (Boren, 2020).

Dünya’daki en yüksek bor rezervine sahip ülkeler Türkiye, Rusya, Güney Amerika ve Amerika Birleşik Devletleridir. Dünya bulunan bor madeni verilerine göre B_2O_3 rezervleri 1,29 milyar tondur. Ülkemiz ilk sırada % 73,4’lük bor rezervine sahipken sırasıyla % 7,7 ile Rusya, % 6,2 ile ABD, % 3,2 ile Şili, % 2,8 ile Çin, % 1,7 ile Peru, % 1,5 ile Bolivya, % 1,2 Kazakistan ve %0,7 ile Arjantin takip etmektedir. Dünya bor rezervlerinin dağılımı Şekil 2.1’de gösterilmektedir.

Dünyada bor ürünleri tüketimi: 2000 yılında 3,1 milyon ton, 2014 yılında 4,3 milyon ton, 2015 yılında 3,8 milyon ton, 2016 yılında 3,77 milyon ton, 2017 yılında 3,87 milyon ton olarak bildirilmiştir. Dünya’da bor ürünlerinin tüketildiği sektörler % 47 cam,

% 16 tarım-gübre, % 15 seramik, % 2 temizlik malzemeleri ve % 20'si ise diğer sektörler olarak dağılım göstermektedir (Etimaden, 2020).



Şekil 2.1 Dünya’da bor rezervleri bulunma oranları (Atku, 2019)

2.1.2. Türkiye’de bor madeni

1800’lü yılların ikinci yarısında ilk Osmanlı Maden Yasası çıkarılmasının ardından Türkiye’de ilk bor madenciliği Susurluk Aziziye bölgesinde başlamıştır. Bu bölgede çıkarılan pandemit mineralinin işletme hakkı 50 yıl süreyle Compaigne Industrielle Desmazures şirketine verilmesiyle şirket madeni kullanarak Fransa’da bir boraks rafineri tesisi kurmuştur. Türkiye’de maden arama ve işletme faaliyetlerinin yapılması amacıyla 1935 yılında Etibank ve MTA (Maden Tetkik ve Arama Müdürlüğü) kurulmuştur. 1950’li yıllarda Bigadiç bölgesinde kolemanit yatakları bulunup rezervleri özel şirketler tarafından işletilmeye başlanmıştır. Sonrasında Balıkesir’in Mustafa Kemal Paşa bölgesinde ve Kütahya’da Emet bölgesinde kolemanit yatakları bulunmuş ve bu bölgelerde Etibank tarafından üretime başlanmıştır. Sonrasında ilk cevher ihracatı yapmıştır. Eskişehir Kırka’daki boraks yatakları 1960’lı yıllarda Türk Boraks Madencilik A.Ş. tarafından bulunmuş ve sonrasında işletilmeye başlanmıştır (Boren, 2020).

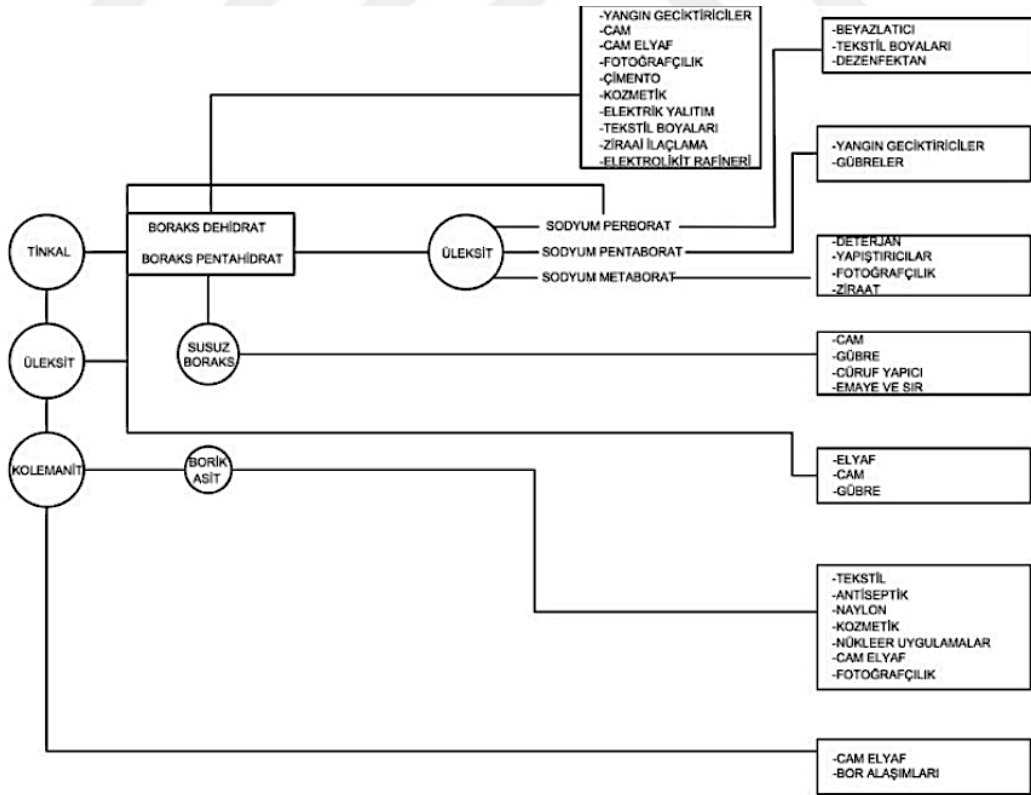
Günümüzde ülkemizde tespit edilen bor madeni yatakları Eskişehir’de Kırka, Kütahya’da Emet, Bursa’da Kestelek ve Balıkesir’de Bigadiç bölgesinde bulunmaktadır (Şekil 2.2). Ülkemizde işletilmekte olan başlıca bor mineralleri tinkal ve kolemanittir.



Şekil 2.2 Türkiye’de bulunan bor madenlerinin bulunduğu şehirler (Samuk, 2015)

2.1.3. Borun sektörlere göre kullanım alanları

Bor minerallerinden öncelikle borik asit ve boraks elde edilmektedir. Ardından, cam, emaye/seramik, temizlik, tarım, otomotiv ve savunma endüstrileri gibi farklı pek çok sektörde bor çeşitleri kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanıldığı sektörlere göre özetlenmiş hali Şekil 2.3’ de gösterilmektedir.

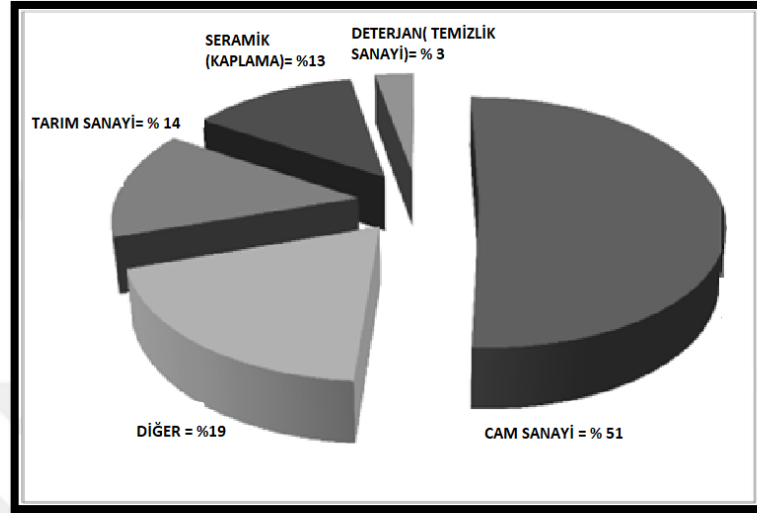


Şekil 2.3 Bor çeşitlerinin kullanıldığı sektörler (Etimaden, 2013)

Bor katkısının sektörlere göre kullanım amaçları aşağıda sıralanmaktadır:

- Cam sanayide ısıya karşı dayanıklılık, saydamlık, parlaklık vermesiyle laboratuvar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam, borosilikat cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe, diğer düz camlar, otomotiv camları vb. gibi ürünlerde kullanılmaktadır
- İlaç, kozmetik, temizlik sanayide bor katkısı ürünlere beyazlatıcı etki ve antibakteriyel özellik vermesi ile dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan gibi ürünlerde kullanılmaktadır (Yiğitbaşıoğlu, 2004; Atku, 2019).
- Seramik sanayide parlaklık ve saydamlık vermesinden dolayı emaye, sır, fayans, porselen boyalarında, ahşap malzemeler, ağaçlar ve boya/vernik kurutucularda korucu amaçlı kullanılmaktadır (Dırak, 2011).
- Tekstil sektöründe, sıcaklığa dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici veya önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri, tekstil boyaları, deri renklendiricileri ve yapay ipek parlatma malzemelerinde sağladıkları özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır (Yiğitbaşıoğlu, 2004).
- Tarım sektöründe, gübre olarak biyolojik gelişime katkı sağlamasıyla ve zararlı böcek ve istenmeyen bitkiler ile mücadelede kullanılmaktadır (Dırak, 2011).
- Metalurji ve savunma sanayisine, çeliğe sertlik vermesiyle, sürtünmeye karşı verdiği dayanıklılık ile katkı sağlamaktadır. Zırh plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları, fişek vb., uzay ve havacılık sanayinde sürtünmeye, aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, balonlar, radar dalgası soğurucular, vb., ürünlerde kullanılmaktadır (Özekmekci, 2015; Atku, 2019).
- Elektronik ve bilgisayar sektöründe işlemciler, LCD ekranları, CD sürücüler, akım levhaları, bilgisayar ağları; sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, yarı iletkenler, vakum tüpleri, dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, gecikmeli sigortalar ve bataryalar gibi ürünlerde kullanılmaktadır (Yiğitbaşıoğlu, 2004).
- Enerji sektöründe sık kullanılan yakıtlara katkı maddesi olarak katılabilmekte, çevreyi kirletecek atık ortaya çıkarmadığından yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak ve hücre yakıtlarında kullanılabilir (Yiğitbaşıoğlu, 2004).
- İnşaat sektöründe direnç artırma ve izolasyona katkısından dolayı çimentoda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Yiğitbaşıoğlu, 2004).

Dünya genelinde bor madeninin sektörlere göre oranları Şekil 2.4'te verilmiştir. Bor, kullanıldığı sektörlere göre sırasıyla %51'lik oranla en çok cam sanayisinde, %14 tarım sanayinde ve %13 seramik ya da kaplama amaçlı kullanılmaktadır (Atku, 2019).



Şekil 2.4 Bor çeşitlerinin kullanıldığı sektörlerin yüzde oranları (Atku, 2019)

2.2. Borik Asit

H_3BO_3 molekül formülüne sahip olup, ortoborik asit olarak da adlandırılır. Molekül ağırlığı 61,83 g/mol, özgül ağırlığı, 1,44 g/cm³, 25°C'de suda çözünürlüğü 5,74 g/100ml su'dur. Kokusuz, beyaz, kristal yapılı bir maddedir (Baloğlu, 2007)

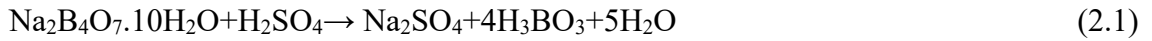
Endüstride, B_2O_3 elde edilmesinin yanı sıra, bor karbür, ferrobor, bor esterleri gibi bor kimyasallarının hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Ayrıca, antiseptikler, bor alaşımları, nükleer sanayi, yangın geciktirici, naylon ürünleri üretimi, fotoğrafçılık, tekstil ürünleri üretimi, gübre, katalizör, cam, cam elyafı, emaye, sır, süper kaydırıcı endüstrilerinde de kullanılmaktadır (Sarı, 2008) .

2.2.1. Borik Asit Üretim Yöntemleri

Borik asit üretimiyle ilgili farklı yöntemler bulunmaktadır. Bunların içerisinde en yaygın kullanılanları, bor minerallerinin kuvvetli asitlerle çözülmesine dayanan yöntemlerdir. Elde edilen çözeltinin kristalizasyonu ile borik asit elde edilmektedir.

2.2.1.1. Tinkalden Borik Asit Üretimi

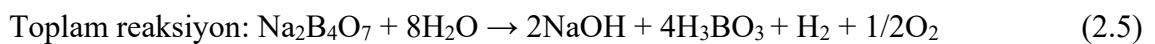
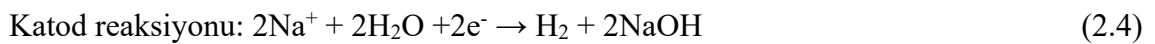
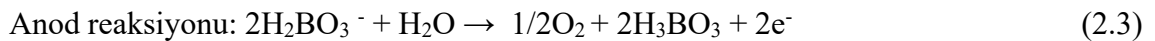
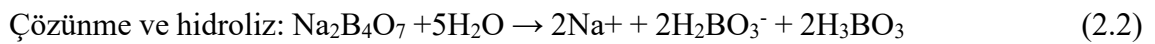
Tinkalden borik asit eldesi, nitrik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit gibi kuvvetli asitlerle tinkalin çözündürülmesine dayanmaktadır. Yöntemde, ortamda bulunan kuvvetli asitlerin kullanılan ekipmana zarar vermesinin önüne geçmek amacıyla, genellikle sülfürik asit tercih edilmektedir. Tinkalden sülfürik asit yardımıyla borik asit üretimi Eşitlik 2.1’de verildiği şekildedir. Reaksiyon sonucu oluşan sodyum sülfat ve borik asit kristallendirilerek çözelti ortamından alınmaktadır (Mergen ve ark., 2001).



Tinkalden borik asit üretim reaksiyonundan anlaşıldığı gibi 1 mol H_2SO_4 ’den 4 mol H_3BO_3 üretilmekte ve yan ürün olarak Na_2SO_4 oluşmaktadır. Sodyum sülfat deterjan ve kağıt gibi sanayilerde kullanılabilir değerli bir ürün olduğundan atık problemi ortaya çıkarmamaktadır. Fakat, çözünürlüğünün yüksek olması, borik asidin ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Borik asidin çözünürlüğü sıcaklık artışıyla önemli oranda artmaktadır. Sodyum sülfatın çözünürlüğünün ise yaklaşık 33°C ’ye kadar arttığı fakat sonrasında azalmaya başladığı bilinmektedir. Çözelti içerisinde borik asidin ayrılması için iki yöntem takip edilmektedir. Bunlardan ilki sodyum sülfatın kristallendirilme sıcaklığına ulaşılmadan, yüksek sıcaklıkta borik asidin kristallendirilerek ortamdan ayrıştırılması şeklindedir. İkinci yöntem ise, borik asidin kristallendirilmesi amacıyla çözeltinin soğutulması ve sonrasında ise kalan çözeltinin kaynatılarak doymun hale getirilmesi ile sodyum sülfatın kristallendirilmesi şeklindedir (Çelikoyan, 2008).

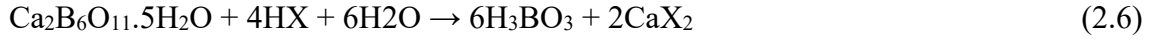
2.2.1.2. Elektrolitik Yöntemle Borik Asit Üretimi

Sodyum metaboratın suda çözünmesiyle Eşitlik 2.2-Eşitlik 2.5’de verilen reaksiyonlar sonucu borik asit elde edilmektedir. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlarda sodyum hidroksit de açığa çıkmaktadır. Böylece NaCl ’den NaOH eldesinde ortaya çıkan klor problemi yaşanmadan NaOH eldesi de gerçekleşmektedir (Bilal, 2003).



2.2.1.3. Kolemanitten Borik Asit Üretimi

Kolemanit cevherinin kuvvetli/zayıf bir asit ile reaksiyonu sonucu borik asit elde edilmektedir (Eşitlik 2.6).



Kolemanit cevherinin sülfürik asitte çözülmesi sonucu Eşitlik 2.7’de gösterildiği borik asit ve jips oluşmaktadır. Çözünürlüğü düşük olan jips çökerek ayrılmaktadır. Filtrasyon sonucu elde edilen 80-95 °C’de sıcaklığındaki çözelti soğutularak borik asit kristallendirilmektedir (Bilal, 2003).



Kolemanit cevherinin H_2SO_4 kullanılarak borik asit üretiminde çözelti verimini düşüren Mg safsızlığının önüne geçebilmek amacıyla, kalsiyum asetat ve propiyonik asit gibi zayıf asitler ile üretim yöntemlerinin araştırıldığı çalışmalar da yer almaktadır (Bay, 2002; Çelikoyan, 2008). Ayrıca, sülfürik asit yerine nitrik asit veya SO_2 gazı kullanımı ile üretimin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır (Yeşilyurt, 2004; Dağ, 2019).

2.2.1.4. Üleksitten Borik Asit Üretimi

Üleksitten borik asit üretimi cevherin kuvvetli bir asit ile (genellikle sülfürik asit) reaksiyona sokulmasına dayanır (Eşitlik 2.8):



Reaksiyon, çözeltideki borik asidin kristallenmesinin önüne geçilmesi amacıyla, 60-80°C aralığında gerçekleştirilmektedir. Yüksek çözünürlüğe sahip diğer ürünler/safsızlıklar (sodyum klorür, sodyum sülfat) çözelti içerisinde kalırken, çözünürlüğü düşük olanlar (kalsiyum sülfat, katı kalıntılar, kum ve killeri) çöktürücü ajanlar yardımıyla çöktürülmektedirler. Kristalizasyon işlemi ile borik asit ayrılmaktadır (İpeksever, 2018).

2.2.1.5. Borik Asidin Diğer Üretim Yöntemleri

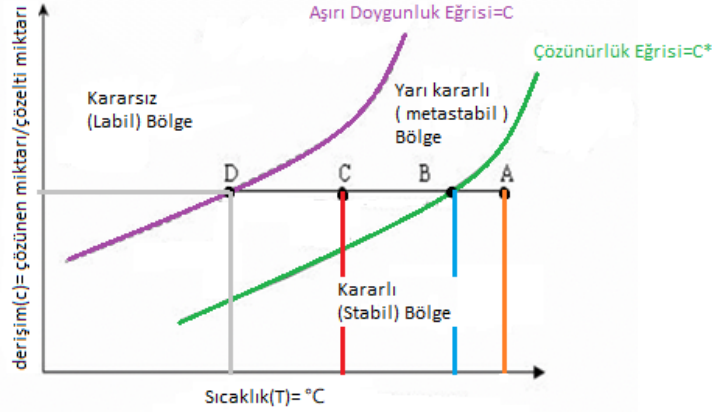
Borakstan süperkritik etanol ile borik asit ekstraksiyonu şeklinde gerçekleşen üretim yönteminde ortama eklenen çinko nitrat ile asidik ortam oluşturulmakta ve boraks parçalanmasına katkı sağlanmaktadır. Çinko nitratın katalizör etkisi yardımıyla, borik asit ekstraksiyonu gerçekleşme oranı % 2'den % 11'e yükseltilmektedir. Kullanılan çinko nitrat miktarının artışına bağlı olarak ekstraksiyon prosesi verimi % 19,70'e kadar yükselebilmektedir (Levent, 2017).

Amerika'da Searles Gölü'nde sodyum borat çözeltisinden sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile borik asit üretimi yapılmaktadır. Yöntemin esası, boraksın su içinde çözünmeyen gaz yağı çözücüsü içerisinde borat iyonu ile kompleks oluşturup aromatik poliol (3-klora-2-hidroksi-5-izooktilbenzenmetanol) kullanılarak ekstrakte edilmesine dayanmaktadır. Oluşan organik faz, sulu çözeltiden ayrılmakta ve sülfürik asit ile reaksiyona sokularak borik asit ve sodyum sülfat çözeltisi elde edilmektedir. Çözelti, öncelikle evaporasyon işlemi ile konsantre hale getirilmekte ve ardından kristalizasyon işlemi ile borik asit elde edilmektedir (İpeksever, 2018).

Borakstan borik asit üretimi için bipolar membranlı bir hücrede elektrodializ yöntemi de uygulanmaktadır. Boraks, ticari membran türleri olan PC Acid 60-ED anyon değişim, PC SK-ED katyon değişim ve bunların ikisinin birleşiminden oluşan özel bir membran türü olan bipolar membranların kullanıldığı üç odalı bir elektrodializ hücresinde elektrodializ işlemine alınmakta ve borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu üretim sonucunda borik asidin yanı sıra sodyum hidroksit de elde edilmektedir (Erkmen, 2013).

2.3. Kristalizasyon

Ayırma ve saflaştırma amacıyla kullanılan temel işlemlerinden birisi olan kristalizasyon, kütle ve ısı transferleri işlemlerini bir arada içermektedir. Kristalizasyon, homojen fazda kendi katısıyla dengede olan doymuş çözeltinin aşırı doymuş hale getirilmesi, ardından ilk kristal çekirdekçiklerin oluşması (nükleasyon) ve kristal büyümesi basamaklarından oluşmaktadır. Aşırı doymuşluğun oluşturulması, soğutma/ısıtma, çözücünün buharlaştırılması, kimyasal reaksiyon, çözücünün değiştirilmesi veya ortak iyon ilavesi ile sağlanmaktadır. Çözünürlük-sıcaklık değişimi dikkate alındığında üç bölgenin varlığı göze çarpmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Çözünürlük-sıcaklık grafiğine göre labil, stabil ve metastabil bölge (Kaya, 2018)

Sıcaklık ve çözünürlük değerlerinin çakışması, çözünürlük eğrisinin altında kalan A noktasını gösterdiğinde, çözelti, doymamış çözelti olarak tanımlanmaktadır. Bu bölge, stabil bölge olarak adlandırılmakta ve bu bölge içerisinde kristalizasyon gerçekleşmez. Çözeltinin sahip olduğu konsantrasyonda değişiklik yapılmadan soğutma işlemi sonucu B noktasına ulaşan çözelti, doymun çözelti olarak tanımlanmaktadır. Soğutma işlemine devam edilerek C noktasına ulaşıldığında çözelti, aşırı doymunluk çözelti yapısındadır. Bu bölge, metastabil bölge olarak adlandırılmaktadır. Metastabil bölgedeki çözelti içerisine atılan bir kristal büyür. Çözeltinin konsantrasyonunu değiştirmeden soğutma işlemine devam edilmesi sonucu, D noktasına ulaşılır. Bu noktadan itibaren nükleasyon kaçınılmazdır ve kristalizasyon işlemi hızlı şekilde gerçekleşir. Bu noktanın ilerisi kararsız (labil) bölge olarak tanımlanır. Metastabil bölge genişliği; soğutma hızı, karıştırma hızı, çözeltide bulunan safsızlık cinsi/miktarına, elektriksel/manyetik alanlara, aşırı kristali bulunması durumlarına göre değişiklik göstermektedir (Temiz, 2019).

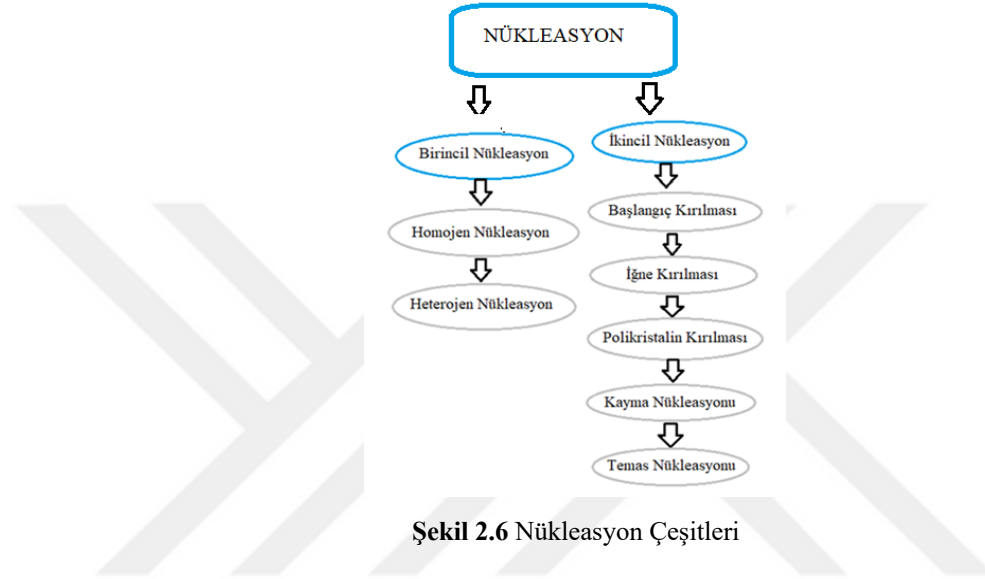
2.3.1. Nükleasyon ölçüm yöntemleri

Nükleasyon ölçümü için, temel olarak iki farklı yöntem kullanılmaktadır. İlk yöntem, sisteme verilen farklı soğutma hızlarıyla aşırı doymunluğun oluşturulması ve nükleasyonun başladığı sıcaklığının tespiti şeklinde yapılmaktadır. Nükleasyon sıcaklığı ve doymunluk sıcaklığı arasındaki fark metastabil bölgeyi vermektedir. Bu yöntem politermal yöntem olarak adlandırılmaktadır (Çelik, 2019). İkinci yöntem ise, doymun çözeltinin, belirlenmiş aşırı doymunluk değerlerine hızlı şekilde getirilmesi ve nükleasyon zamanının tespitine dayanmaktadır. Bu yöntem izotermal yöntem olarak

adlandırılmaktadır. Çözeltinin, verilen aşırı doymunluğu taşıyabildiği maksimum süre, bekleme zamanı olarak tanımlanır (Hansu, 2014).

2.3.2. Nükleasyon çeşitleri

Aşırı doymun bir çözelti içinde ilk kristal çekirdekçiklerin oluşumu nükleasyon olarak tanımlanmaktadır. Nükleasyon çeşitleri ise Şekil 2.6’da gösterildiği gibidir.



Şekil 2.6 Nükleasyon Çeşitleri

2.3.3.1. Birincil nükleasyon

Homojen ve heterojen nükleasyon olarak iki çeşidi bulunmaktadır. Homojen nükleasyonun gerçekleştiği ortamda yabancı molekül veya ortamda herhangi bir katı yüzey oluşturabilecek madde yani safsızlık bulunmamaktadır. Çözelti içerisinde aşırı doymunluğun artırılması ile moleküllerin çarpışmaları artarak kümelenmeler/ayrılmalar başlamaktadır. Belirli bir aşırı doymunluk değerine erişilmesinin ardından nükleasyon başlamaktadır. Birincil nükleasyon ilk nükleasyon teorilerinin temelini oluşturmaktadır. Homojen nükleasyonun mekanizması aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$a + a = a_2$$

$$a_2 + a = a_3$$

$$a_2 + a_2 = a_4$$

.....

Oluşan kümelerden kritik yarıçapa ulaşanlar büyümelerini sürdürmekte olup kritik yarıçapa ulaşamayanlar ise çözünmektedir. Homojen nükleasyon hızının sıcaklık ile ilişkisi Eşitlik 2.9'da görülmektedir.

$$J = K_n \exp(-E/RT) \quad (2.9)$$

Bir nüklei oluşumu için gerekli enerji E ile ifade edilmektedir. Nüklei oluşumu için gereken enerji ile hacim oluşumu için gereken enerji toplamı nükleasyon hızına etki etmektedir. Nükleasyon oluşumunun aşırı doyumluğa bağlı olması durumunda Eşitlik 2.9, Eşitlik 2.10'da verildiği şekilde olmaktadır.

$$J = K_n \exp(-B/\ln^2 S) \quad (2.10)$$

Nükleasyon hızı ile aşırı doyumluk arasındaki ilişkinin logaritmik olması, aşırı doyumluğun artmasıyla nükleasyon hızının artması anlamına gelmektedir (Sertbaş, 2008). Birim zamanda birim hacimde oluşan kristalizasyon merkezlerinin sayısı homojen nükleasyon hızını vermektedir (Eşitlik 2.11).

$$J = k_n \cdot (\Delta C_{max})^m \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11'e göre, ΔC_{max} maksimum aşırı doyumluk miktarını, m nükleasyon mertebesini gösterirken, k_n ise nükleasyon hız sabitini belirtmektedir.

Heterojen nükleasyon ise çözelti ortamında bulunan yabancı madde (toz vb.) sebebiyle gerçekleşen nükleasyon çeşididir. Aşırı doyum çözeltide bulunan yabancı safsızlıkların nükleasyon için gereken enerjiyi düşürmesiyle daha düşük aşırı doyumlukta nükleasyon gerçekleşmektedir. Aşırı doyum çözeltide bulunan yabancı yüzeylerin yüzey gerilimine etkisi, Volmer tarafından verilen Eşitlik 2.12 ve Eşitlik 2.13'te görülmektedir.

$$\Delta G_{heterojen} = \emptyset \cdot \Delta G_{homojen} \quad (0 < \emptyset < 1) \quad (2.12)$$

$$\emptyset = \frac{1}{4} (2 + \cos \emptyset)(1 - \cos \emptyset)^2 \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.12'ye göre heterojen ortamda nükleasyon olması için homojen ortama kıyasla daha az enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır (Hansu, 2014).

2.3.3.2. İkincil nükleasyon

İkincil nükleasyon, ortamdaki kristal varlığından, kristalizör yapısından ve hidrodinamik şartlardan kaynaklı olarak gözlenen nükleasyon çeşididir. Oluşum şekilleri ve sebepleri aşağıda verildiği gibidir (Kaya, 2018).

- Başlangıç kırılması: Aşı kristalleri üzerinde kuruyan tozların çözeltiye geçmesi durumudur.
- İğne kırılması: Aşırı doymunluk durumunda ortaya çıkan dentritik yapıların kırılarak çözeltiye geçmesi durumudur.
- Çarpışma ufalanması: Yüksek karıştırma hızına sahip çözeltide çarpışma kaynaklı ortaya çıkan durumdur.
- Temas nükleasyonu: Kristallerin kristalizör yüzeyleri ile teması sonucu görülen durumdur.
- Kayma gerilimi nükleasyonu: Kristalizördeki akış davranışı sebebiyle kristal yüzeylerinde oluşan kırılma ve aşınma durumdur (Ceyhan, 2006).

2.3.4. Nükleasyon Teorileri

Nükleasyon sürecinde; ilk yüzey oluşumunun ardından hacim oluşumu, daha sonra ise nükleasyon oluşumu gözlenmektedir. Nükleasyon temel teorileri aşağıda yer almaktadır.

Gibbs-Volmer teorisine göre nükleasyonun başlaması için nükleinin kritik bir yarıçap değerine ulaşması gerekmektedir. Kritik yarıçapa ulaşan nüklei sonrası nükleasyon oluşumu gözlenmektedir. Eğer nüklei yarıçapı, kritik değerin altında kalırsa moleküller çözünmekte ve nükleasyon gözlemlenmemektedir. Teorinin esası termodinamik yasalara dayanmaktadır.

Stranski-Kaishev teorisinin temelleri de termodinamik yasalara dayanmaktadır. Kristaller bir küp olarak düşünülmüştür ve ilk olarak küplerin bir araya gelerek yüzey oluşumunun başladığı kabul edilmiştir. Teoriye göre nükleasyon oluşum hızı, partikül oluşum hızı ile çözünme hızı arasındaki farka eşittir. Böylece partiküllerin oluşum hızı partikülleri oluşturan enerji ile orantılıdır (Ceyhan, 2006).

2.3.5. Kristal Büyümesi Teorileri

Aşırı doymun bir çözeltide, kritik yarıçapa ulaşan molekül/iyonlar kararlı nüklei oluşturmurlar. Bu işlem belirli basamaklarda gerçekleşmektedir. Öncelikle molekül/iyonların çözelti içerisinde sıvı-kristal ara yüzeyine difüzyonu gerçekleşir. Molekül/iyonlar katı-sıvı ara yüzeyine adsorbe olurlar. Adsorplanan molekül/iyonlar serbestlik derecelerinden birini kaybederler ve yüzey üzerinde hareket ederler. Bağlanma

açısından en uygun bölgeye (maksimum enerji açığa çıkararak en kararlı bağlanmanın gerçekleşeceği bölge) bağlanırlar. Bu basamaklardan hangisi etkin ise, büyüme o basamağa bağlı olarak gerçekleşir (Şahin, 1999).

Kristal büyümesini tanımlayabilmek amacıyla farklı teoriler ileri sürülmüştür. Bir kısmı yalnızca termodinamik temellere dayanmakta iken, bir diğer kısmı ise kinetik temellere dayanmaktadır. Termodinamik temele dayanan teoriler, kristal-çözelti sistemindeki enerji ile kristalin son şekli arasındaki ilişkiyi zamandan bağımsız olarak ele alarak incelemektedir. Kinetik temele dayanan teoriler ise, kristalin son şekli ile kristal yüzeylerinin büyüme hızları arasında sıcaklık, konsantrasyon vb. dış etkenlerin rol aldığını kabul etmektedir (Şahin, 1999).

Kristal-sıvı ara yüzeyine gelen kristal büyüme birimleri, serbestlik derecelerinden birini kaybetmelerinin ardından yüzey üzerinde serbest şekilde dolaşırlar. Belirli bir süre sonra, çözültiden difüzyon ile gelen molekül/iyonlar sebebiyle bu bölgede dinamik bir denge kurulur. Ortaya adsorpsiyon tabakası adı verilen bir tabaka çıkar. Bu tabakanın kalınlığı 1°A ile $1\ \mu\text{m}$ aralığında değişmektedir. Kristalin büyüme hızı, bu tabakanın oluşum hızına ve molekül/iyonların bu tabaka tarafından yakalanma hızına da bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Adsorpsiyon tabakasını geçerek yüzeye bağlanan molekül/iyonlar ile tüm yüzey kaplanıncaya kadar işlem devam eder.

Kristal büyümesinde temel iki adımı oluşturan difüzyon ve yüzey entegrasyonları (reaksiyon) adımları farklı konsantrasyon itici güçlerinin etkisi altındadır (Şekil 2.7) ve Eşitlik 2.14 ve Eşitlik 2.15’ de verildiği şekilde tanımlanır. C , yığın çözelti konsantrasyonu, C_i ara yüzey konsantrasyonu, C_0 yüzey konsantrasyonu, k_d difüzyon hız sabiti, k_r reaksiyon hız sabiti ve r reaksiyon hız mertebesidir. Ara yüzey konsantrasyonu ölçümünün zorluğu sebebiyle, toplam büyüme hızı toplam Eşitlik 2.16’da verildiği şekli ile kullanılmaktadır. k_G toplam büyüme hız sabitidir (İlyaskarov, 2002).



Şekil 2.7 Difüzyon ve yüzey entegrasyonu (reaksiyon) için konsantrasyon itici güçleri

$$\frac{dm}{dt} = k_d A(C - C_i) \quad (2.14)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A(C - C_i)^r \quad (2.15)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_G A(C - C_i) \quad (2.16)$$

2.4. Safsızlıkların kristalizasyon işlemi üzerine etkisi

Kristal büyümesi, ortamda bulunan safsızlıklar veya hidrodinamik şartlara göre değişim göstermektedir (Sertbaş, 2008). Çözelti ortamında bulunan safsızlıklar, kristal büyümesi üzerine farklı çeşitlerde etki etmektedir. Bunlar kristal büyümesini tamamen engelleyebilir, arttırabilir veya belirli yüzeylerde seçimli olarak etki gösterebilmektedir (Erkan, 2002). Katkı maddesinin etkisi çok düşük konsantrasyonlardan çok yüksek konsantrasyonlara kadar geniş bir aralıkta kendisini göstermektedir. Kristalizasyon ortamında; kristalize olacak maddenin molekül/iyonları, çözücünün molekül/iyonları, çözelti yapısından kaynaklı veya habit modifiye edici olarak katılan safsızlıklar ve hammadde kaynaklı safsızlıklar bir arada bulunmaktadır.

Kristalizasyon işleminin istenildiği şekilde yürütülerek talep edilen ürünün elde edilmesi amacıyla modifiye edici katkılar olarak asidik ve bazik karakterli katkılar (daha çok pH düzenleyici olarak) ile inorganik (yüksek veya düşük değerlikli katyon veya anyonlar) ve organik katkılar (anyonik, katyonik ve non-iyonik yüzey aktif maddeler) yaygın biçimde kullanılır (Ceyhan, 2006).

Homojen nükleasyonda ara yüzey geriliminin azalması nükleasyon işlemini kolaylaştırmaktadır. Özellikle yüzey aktif madde kullanımı ile homojen nükleasyon işlemi hızlandırılabilir. Ayrıca ortama ilave edilen katkı maddesi, büyüme merkezi olarak görev yapmak suretiyle nükleasyonu hızlandırabilmektedir. Bu durum katkı maddesinin cinsine ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Çözelti viskozitesini artıran katkıların varlığında ise moleküler/iyonik hareketlilik azalacağından nükleasyon yavaşlayacaktır. Bu durum metastabil bölge genişliği ve bekleme zamanı üzerinde önemli değişimler şeklinde kendini gösterecektir (Ceyhan, 2006).

Kristal büyümesi sırasında yüzeyin sahip olduğu elektriksel şarj, katkı maddesi yardımıyla azaltılabilir veya değiştirilebilir. Bu durum kristal büyüme hızının önemli oranda değişimini sonuç vermektedir. Özellikle ağır metal katkıları düşük konsantrasyonlarda dahi, belirli yüzeylere hareketsiz şekilde adsorbe olarak yüzeyin büyüme davranışını değiştirebilmektedir. Yüzey üzerinde büyüme açısından elverişli

henüz tamamlanmamış girinti ve çıkıntılı bölgelerin katkı maddeleri tarafından bloke edilmesi sebebiyle, arzu edilen kristal boyutunun elde edilebilmesi için daha yüksek aşırı doymuluk değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Ceyhan, 2006).

Kristalin yüzeylerine katkı maddelerinin adsorpsiyonu, kristal habitini de doğrudan etkilemektedir. Özellikle organik yüzey aktif madde varlığında kristal habitü önemli oranda değişiklik göstermektedir.

Endüstriyel kristalizasyon uygulamaları açısından bakıldığında, katkı maddeleri, filtrasyon/yıkama işlemlerini, öğütme ve paketlenme işlemlerini, aşınma ve nem çekme özelliklerini, gerekli ekipmanların dizaynını da doğrudan etkilemektedir.

2.5. Borik Asit Kristalizasyonu İle İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar

Borik asit, tekstil, kozmetik, antiseptik, cam elyaf, naylon, emaye ve sırlama işlemleri ile nükleer uygulamalarda kullanılmaktadır. Kullanım alanına bağlı olarak ürün kristallerin akıcılık, düşük nem tutuculuk, az kekleşme, belirli partikül boyut dağılımı, düşük safsızlık içeriği gibi belirli özellikleri taşıması talep edilmektedir.

Borik asit kristallerinin talep edilen özelliklerde üretilmesinde en önemli adım kristalizasyon basamağıdır. Kristalizasyon işlemi, ortamdaki safsızlık cinsi ve miktarı, aşırı doymuluk verme şekli ve hızı, karıştırma hızı gibi parametrelerden doğrudan etkilenmektedir. Bu sebeple uygulanacak kristalizasyon işlemi sonrasında talep edilen ürünün elde edilebilirliği, işlemi etkileyen parametrelerin olası etkilerinin belirlenmesi ile sağlanabilir. Borik asit üretiminde MSMPR tipi kristalizöre verilecek aşırı soğutma oranı metastabil bölge genişliğinin katları şeklinde verildiğinden metastabil bölge genişliği üzerine etkili faktörlerin etkileri hakkında bilgi sahibi olunmalıdır. Metastabil bölge genişliğini etkileyen faktörlerin başında ortamda bulunan safsızlıklar gelmektedir. Borik asit kristalizasyonu ile yapılan çalışmalar incelendiğinde borik asidin metastabil bölge genişliği üzerine safsızlık etkisinin incelendiği oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

(Sayan ve Ulrich 2001) tarafından yapılan bir çalışmada, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+2} safsızlıklarının borik asidin metastabil bölge genişliği üzerine etkisi politermal yöntem kullanılarak incelenmiştir. 0-1000 ppm derişim aralığında değişen Ca^{+2} ve Cr^{+3} safsızlıkları varlığında metastabil bölgenin belirgin şekilde daraldığı tespit edilmiştir. Ayrıca çözeltinin doymuluk sıcaklığının da safsızlık varlığından etkilendiği belirlenmiştir.

(Peng ve ark., 2015) $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde borik asidin kristalizasyon kinetiğini türbidimetre yardımıyla inlemiştir. Borik asidin çözünürlüğünün artan CaCl_2 varlığı ile düştüğü, NaCl and KCl için de benzer durumun söz konusu olduğu belirlenmiştir.

(Lı ve ark., 2013) yaptıkları çalışmada, borik asidin metastabil bölge genişliği üzerine MgSO_4 safsızlığının etkisini türbidimetre yardımıyla incelemiştir. MgSO_4 safsızlığının borik asidin çözünürlük değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Ayrıca düşük derişimlerde metastabil bölgeyi genişlettiği ve artan derişim ile birlikte metastabil bölgeyi daralttığı belirlenmiştir. Artan MgSO_4 derişimine bağlı olarak görünür nükleasyon hız mertebesinin de arttığı ifade edilmiştir.

(Kong ve ark., 2011), borik asidin metastabil bölge genişliğinin CaCl_2 safsızlığı varlığında değişimini $\text{CaCl}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ortamında -20°C – 25°C aralığında incelemiştir. Artan sıcaklık ile metastabil bölgenin daraldığı, düşük sıcaklıklarda ise genişlediği tespit edilmiştir. Artan CaCl_2 derişimine bağlı olarak borik asidin çözünürlüğünün düştüğü belirlenmiştir.

(Lin ve ark., 2008), SrCl_2 safsızlığının borik asidin metastabil bölge genişliği ve çözünürlüğü üzerine etkisi $\text{SrCl}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde lazer ölçüm cihazı yardımıyla incelenmiştir. Artan SrCl_2 derişimine bağlı olarak metastabil bölge genişliğinin arttığı belirlenmiştir. Düşük derişimlerde nükleasyon üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı ve sistemden giderilmesine gerek olmadığı, yüksek derişimlerde ise çözünürlük sıcaklığını etkilediği tespit edilmiştir.

(Konarı, 1991) yaptığı çalışmada, borik asit kristalizasyon kinetiğine elektriksel alan ve PAA ile d-mannitol safsızlıklarının etkisini akışkan yatak kristalizöründe incelemiştir. Borik asidin dentritik yapıda büyüdüğü, uygulanan elektriksel alan şiddetine bağlı olarak kristal habitinin değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

(Karakaya, 1990) tarafından yapılan çalışmada, MgSO_4 ve CaSO_4 safsızlıklarının borik asit kristalizasyonuna etkisi MSMPR kristalizörü, akışkan yatak kristalizörü ve nükleasyon hücresinde incelenmiştir. Sülfat iyonunun nükleasyon hızını arttırdığı dentritik büyümeyi bastırdığı ve büyüme hızı üzerine negatif etkisi bulunduğu, Ca^{2+} iyonunun büyümeye pozitif etkisi olduğu belirlenmiştir.

(Keleş, 1991) yaptığı çalışmada, borik asidin kristalizasyon kinetiğini tek kristal ölçüm sisteminde incelemiştir. Borik asidin her türlü aşırı doyunlukta dentritik büyüme gösterdiği, $425+500$ um. elek aralığındaki borik asit kristallerinin büyüme hızı dağılımı gösterdiği ortaya çıkmıştır. Aynı kristalin büyütüldük- den sonra çözülüp tekrar

büyütülmesi deneylerinde, ikinci büyümede kristal büyüme hızının düştüğü, büyümenin şekil yönünden de birinci büyümeye göre farklı olduğu tespit edilmiştir.

(Sayan, 1995) tarafından, akışkan yatak hücresi, MSMR tipi kristalizör ve tek kristal hücresinde yapılan çalışmada, polielektrolitlerin borik asit kristalizasyonuna etkisi araştırılmıştır. Kristal yüzey yükünün, kristalizasyon mekanizmasını etkilediği, Ayrıca, safsızlık etkisi, büyümede saçılma, tercihli adsorbsiyon olarak geçen kavramların yüzey yükü ile ilişkili olduğu belirtilmiştir.

(Ceyhan ve Bulutcu, 2006) tarafından yapılan çalışmada, üretim sistemde devreden ana çözelti ile karıştırılmış olan sülfürik asidin konsantrasyonunu, farklı üretim koşullarına göre değiştirilerek çözeltiye geçen magnezyum ve silisyum safsızlığının çözeltiye geçiş hızına etkisi incelenmiştir. reaksiyon sırasında derişik borik asit çözeltisine geçen magnezyum safsızlığının reaksiyon koşullarından bağımsız olarak hemen hemen sabit bir değerde olduğu görülmüştür. Aynı şekilde reaksiyon ortamına geçen silis miktarının çok düşük olduğu ve sistemde birikme yapmadığı belirlenmiştir.

(Sahin ve Aslan, 2004) yaptıkları çalışmada, borik asidin kristalizasyon kinetiğini döner disk yöntemi ile incelemiştir. Disk dönme hızının ve yüzey pürüzlülüğünün artışının kütle transfer katsayısını ve yüzey reaksiyon sabitini artırdığını, toplam büyüme hızını ve reaksiyon hız mertebesini azalttığını ifade etmiştir.

(Atku, 2019) tarafından yapılan çalışmada, durgun ortam tek kristal sisteminde Ca, Mg ve H_2SO_4 safsızlıklarının borik asidin nüklei oluşumuna ve büyümesine etkisi incelenmiştir. Safsızlıklar varlığında oluşan dentritik yapıların daha zayıf yapıda olduğu, belirli bir aşırı doygunluk değeri üzerine çıkıldığında ise yeni nükleilerin oluşmasına sebep olduğu tespit edilmiştir.

(Kaya ve ark., 2019) tarafından yapılan çalışmada, durgun ortam tek kristal sisteminde, büyüme ve çözünmede saçılım gösteren borik asidin büyüme ve çözünme hızları, kristalin farklı açılardaki büyüme ve çözünme hızları takip edilerek ortalama büyüme ve çözünme hızını verecek şekilde incelenmiştir. Bu amaçla klasik tek kristal ölçüm sisteminden farklı olarak, sisteme monte edilen arduino ekipmanı yardımıyla kristal kendi ekseni etrafında hareketli hale getirilmiştir. Elde edilen büyüme ve çözünme hızlarının ortalama değerlerinin klasik ölçüme kıyasla daha doğru sonuçlar verdiği belirtilmiştir. Modifiye edilen sistemin özellikle saçılım gösteren maddelerin büyüme ve çözünme hızlarının ölçülmesinde kullanılabilir olduğu ifade edilmiştir.

(Ceyhan ve ark., 2012) tarafından yapılan çalışmada, borik asidin metastabil bölge genişliği üzerine boraks katkısının etkisi incelenmiştir. Artan boraks katkısının saf ortama

kıyasla çözünme sıcaklığını azalttığı, metastabil bölge genişliğini ve nükleasyon hız sabitini artırdığı belirtilmiştir.

(Kutluay ve ark., 2017) tarafından CMSMPR tipi kristalizörde FBRM ve PVM problemleri kullanarak yapılan çalışmada, APAM ve NPAM katkılarının borik asit kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızının kristal habiti ve ikincil nükleasyon üzerine en etkin parametre olduğu, özellikle 250 rpm değerinin üzerindeki karıştırma hızlarında etkinin daha belirgin hale geldiği belirtilmiştir. Artan aşırı doygunluk değerinin ikincil nükleasyonu hızlandığı, APAM varlığının 25 ppm değerinin üzerine çıkması durumunda borik asidin habitinde değişikliğe yol açtığı, NPAM katkısının ise daha sağlam ve iri borik asit kristallerinin eldesine imkan verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, APAM katkısının aglomerasyonu artırdığı, NPAM katkısının ise azalttığı belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında, literatürde üzerinde henüz bir çalışma yapılmamış olan, borik asidin metastabil bölge genişliği üzerine Al^{3+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} safsızlıklarının etkileri incelenecektir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Borik asit çözeltisinin nükleasyon davranışı üzerine farklı derişimlerde Zn^{2+} , Al^{3+} ve Pb^{2+} varlığı etkisinin incelendiğı bu çalışmada, analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. De-iyonize su, Selçuk Üniversitesi İL TEK Araştırma Laboratuvarlarından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de, kullanılan cihazlar ise Çizelge 3.2’de verildiğı şekildedir.

Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Maddenin Adı	Kullanım Amacı
Borik Asit	Ana çözelti hazırlanmasında
Çinko Klorür	Katkı maddesi olarak
Alüminyum Klorür	Katkı maddesi olarak
Kurşun Klorür	Katkı maddesi olarak

Çizelge 3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Cihaz/Yazılım Adı	Marka/Model	Kullanım Amacı
Soğutmalı termostat	Lauda Proline RP 855	Isıtma soğutma işlemlerinde
Manyetik Karıştırıcı	IKA RH Basic 2	Çözeltinin karıştırılmasında
Hassas Terazı	Kern ABJ A01	Gerekli miktarların alınmasında
Sıcaklık ölçer	Jumo Pt-100	Dış sıcaklık ölçümünde

Borik asit, kolemanit cevherinin borik asitten daha kuvvetli herhangi bir asit ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Bu amaçla en fazla tercih edilen asit ucuzluğu sebebiyle sülfürik asittir. Reaksiyon sonucu oluşan kalsiyum sülfat dihidrat çökmek suretiyle sistemden ayrılmaktadır. Geriye kalan çözelti kristalizasyon işlemine alınarak borik asit elde edilmektedir.

Çözelti içerisinde farklı yapıdaki safsızlık/katkı varlığı, kristalizasyon işlemini olumlu/olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Söz konusu bu etki özellikle nükleasyon ve/veya büyüme kinetiğı üzerine olmaktadır. Nükleasyon işleminin kontrolü zorlaşabilmekte, ürün borik asit kristallerinin arzu edilen biçimde üretimi sınırlanabilmekte ve enerji maliyetleri de yükselebilmektedir. Bu sebeple kristalizasyon ortamında bulunması olası safsızlık/katkı varlığının olası etkilerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Nükleasyon davranışının belirlenmesi için politermal (Metastabil bölge genişliği belirlenmesi) ve izotermal (bekleme zamanı belirlenmesi) ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır. Politermal yöntemin esası, belirli bir doygunluk değerine sahip çözeltiliye verilecek aşırı soğutma (veya aşırı doygunluk) değerlerine bağlı olarak nükleasyonun gerçekleştiği sıcaklığın belirlenmesidir. İzotermal yöntemin esası ise, belirli bir aşırı doygunluk değerine getirilen çözelti içerisinde nükleasyonun başlama zamanının belirlenmesidir. Borik asidin nükleasyon davranışına Al^{3+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} safsızlıklarının etkisinin belirlenmesi için uygulanan deney prosedürleri aşağıda verildiği şekildedir.

Politermal yöntem için:

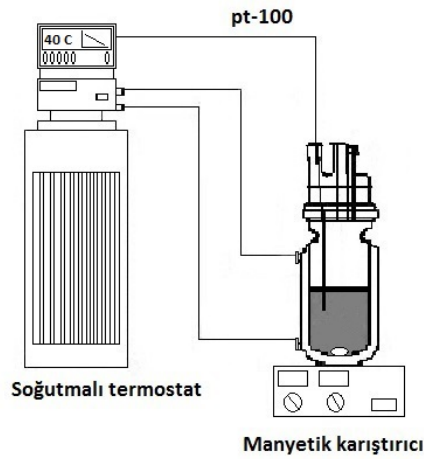
- ✓ Seçilecek doygunluk sıcaklığına sahip borik asit çözeltisi hazırlanmıştır.
- ✓ Hazırlanan çözelti 0,45 μm por açıklığına sahip membran filtre yardımıyla filtre edilmiştir.
- ✓ Filtre edilen çözelti doygunluk sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta etüvde saklanmıştır.
- ✓ Farklı derişimlerde safsızlık içeriğine sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Bu amaçla Zn^{2+} ve Al^{3+} katkıları için, 10, 100 500 ve 1000 ppm katkılı, Pb^{2+} katkısı için ise 25, 50 75 ve 100 ppm katkılı çözeltiler hazırlanmıştır.
- ✓ Hazırlanan bu çözeltiler soğutmalı termostat yardımıyla arzu edilen sıcaklık değerinde tutulan ceketli reaktöre alınmıştır.
- ✓ Çözeltiye verilen farklı aşırı soğutma hızları (2, 5, 10, 20 $^{\circ}C/saat$) için nükleasyonun gerçekleştiği sıcaklık değeri kaydedilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

İzotermal yöntem için:

- ✓ Seçilen doygunluk sıcaklığına sahip borik asit çözeltisi hazırlanmıştır.
- ✓ Hazırlanan çözelti 0,45 μm por açıklığına sahip membran filtre yardımıyla filtre edilmiştir.
- ✓ Filtre edilen çözelti doygunluk sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta etüvde saklanmıştır.
- ✓ Farklı derişimlerde safsızlık içeriğine sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Bu amaçla, 100, 500 ve 1000 ppm Zn^{2+} katkılı çözeltiler hazırlanmıştır.
- ✓ Hazırlanan bu çözeltiler soğutmalı termostat yardımıyla arzu edilen sıcaklık değerinde tutulan ceketli reaktöre alınmıştır.

- ✓ Belirli bir aşırı doymunluk değeri getirilen ve bu sıcaklıkta bekletilen çözelti içerisinde nükleasyonun başlama zamanı tespit edilerek gerekli hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Nükleasyon davranışının belirlenmesinde kullanılan ölçüm sistemi; ceketli bir reaktör, bu reaktörün ısıtılması veya soğutulması amacıyla kullanılan dış soğutma kontrolü de yapabilen soğutmalı termostat, karıştırma işleminin yapılabilmesi için manyetik karıştırıcı ve pt-100 sıcaklık ölçerden oluşmaktadır (Şekil 3.1). Politermal yöntemde, farklı soğutma hızları için nükleasyonun başladığı sıcaklık; izotermal yöntemde ise farklı aşırı doymunluk değerleri için nükleasyonun başladığı süre gözle tespit edilmektedir. Gerekli hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılmaktadır.



Şekil 3.1. Nükleasyon Davranışı Ölçüm Sistemi

Politermal yöntem için:

Endüstriyel kristalizörler için birincil nükleasyonu temsil etmek amacıyla ampirik bir ifade olarak Eşitlik 3.1 önerilmiştir.

$$J = k_n \Delta c_{maks.}^n \quad (3.1)$$

Burada J nükleasyon hızı, k_n nükleasyon hız sabiti, $\Delta c_{maks.}$ maksimum aşırı doymunluk ve n nükleasyon işleminin görünür hız mertebesidir. Bununla birlikte nükleasyon hızı için daha fazla tercih edilen, soğutma hızına bağlı olarak tanımlanmış olan Eşitlik 3.2’de verilen denklemdir.

$$J = q \cdot \dot{\theta} \quad (3.2)$$

$\dot{\theta} = -d\theta/dt$ olmak üzere soğutma hızıdır. q değeri, çözeltinin 1 °C soğutulması durumunda her bir birim serbest çözelti kütlesine karşılık, kristalizasyon ile ayrılan kristallenmiş madde miktarıdır. q değeri kristalize olan türlerin ve derişim değışikliğinin fonksiyonu olup Eşitlik 3.3’ de verildiği şekilde gösterilir.

$$q = \varepsilon \left(\frac{dc^*}{d\theta} \right) \quad (3.3)$$

ε değeri, Eşitlik 3.4’ de verildiği şekildedir.

$$\varepsilon = R/[1 - c(R - 1)]^2 \quad (3.4)$$

R değeri, hidratlı tuzun molekül ağırlığının, susuz tuzun molekül ağırlığına oranıdır. c değeri verilen belirli bir sıcaklıkta, çözücünün birim ağırlığı başına, çözünenin (susuz yapıda) birim kütlesi olarak çözelti derişimidir.

Maksimum aşırı doygunluk değeri ($\Delta c_{maks.}$), maksimum aşırı soğutma ($\Delta T_{maks.}$) şeklinde de tanımlanabilir (Eşitlik 3.5).

$$\Delta c_{maks.} = \left(\frac{dc^*}{dT} \right) \Delta T_{maks.} \quad (3.5)$$

Eşitlik 3.1 yeniden düzenlenirse, Eşitlik 3.6 elde edilir.

$$\varepsilon \left(\frac{dc^*}{d\theta} \right) \dot{\theta} = k_n \left[\left(\frac{dc^*}{d\theta} \right) \Delta \theta_{maks.} \right]^n \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6’nın logaritması alınırse Eşitlik 3.7 elde edilir.

$$\log \dot{\theta} = (n - 1) \log \left(\frac{dc^*}{d\theta} \right) - \log \varepsilon + \log k_n + n \log \Delta \theta_{maks.} \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7 soğutma hızı ile maksimum aşırı soğutma arasındaki ilişkiyi vermektedir. Doğrunun eğimini, görünür hız mertebesi n değerini vermektedir. Ayrıca incelenen kristalizasyon işleminde çözünürlüğün sıcaklığa bağlı olarak değıştiği durumda Çözünme Entalpisi ΔH_s , Eşitlik 3.8 yardımı ile hesaplanabilir. Denkleminde yer alan R değeri, ideal gaz sabitidir.

$$\ln S = \frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (3.8)$$

İzotermal yöntem için;

Klasik nükleasyon teorisine göre, aşırı doymun bir çözeltide küresel bir nüklei oluşumu için gereken serbest enerji değişimi Eşitlik 3.9'da verildiği şekildedir.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.9)$$

ΔG_v ve ΔG_s sırasıyla, birim hacim ve birim alan oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi; r kritik nüklei çapı ve γ ise nüklei-çözelti ara yüzey gerilimidir. ΔG_v ve ΔG_s farklı işaretlerde olup, her ikisi de r 'ye bağlı olarak değişim gösterir. Bu sebeple nüklei oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi (Eşitlik 3.10);

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8 \cdot \pi \cdot r^* \cdot \gamma + 4 \cdot \pi \cdot (r^*)^2 \cdot \Delta G_v = 0 \quad (3.10)$$

için bir maksimum değerden geçer. Kritik nüklei çapı r^* Eşitlik 3.11'de verildiği gibidir.

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.11)$$

ΔG_v , Eşitlik 3.12'deki gibi tanımlanabilir.

$$\Delta G_v = - \frac{kT \ln(S)}{\vartheta} \quad (3.12)$$

S terimi, aşırı doymunluk oranı (c/c^*), c mevcut doymunluk değeri, c^* denge doymunluk değeri, k Boltzmann sabiti ve ϑ kristalin molar hacmidir.

Kritik serbest enerji değişimi, ΔG^* , Eşitlik 3.13 ve Eşitlik 3.14'de verildiği şekildedir.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot (r^*)^2 \cdot \gamma \quad (3.13)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi \cdot \gamma^3 \cdot \vartheta^2}{(3 \cdot k \cdot T \cdot \ln S)^2} \quad (3.14)$$

Kritik nüklei içerisindeki molekül sayısı, i^* , Eşitlik 3.15'de verildiği gibidir.

$$i^* = \frac{4\pi(r^*)^3}{3\vartheta} \quad (3.15)$$

Birim zamanda, birim hacimde oluşan nüklei sayısı olarak tanımlanan nükleasyon hızı (J) ve çözeltide tespit edilebilir ilk nüklei oluşumu için gerekli süre (bekleme zamanı, τ) arasındaki ilişki Eşitlik 3.16'da verilmektedir.

$$J = \frac{1}{\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{kT\Delta G_\theta^2}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3\theta^2}{3k^3T^3(\ln S)^2}\right) \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.10' un lineerleştirilmesi ile kristal-çözelti ara yüzey gerilimi γ , Eşitlik 3.17 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\ln(\tau) = -\ln(A) + \frac{16\pi\gamma^3\theta^2}{3k^3T^3(\ln S)^2} = K + \frac{m}{(\ln S)^2} \quad (3.17)$$

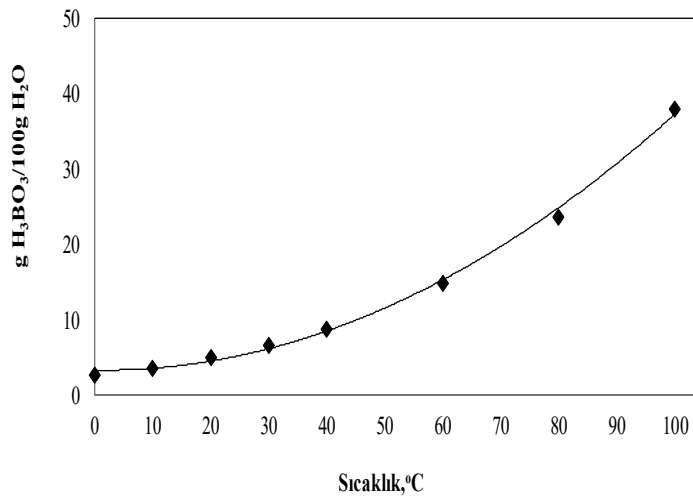
İzotermal yöntem ile, nükleasyon mertebesi, nükleasyon hız sabiti, kritik nüklei çapı, kritik nükleideki molekül sayısı, yüzey/hacim oluşumu için gerekli enerji değeri tespit edilmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

En önemli bor bileşiklerinden birisi olan borik asit, kolemanit cevherinin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Öğütülerek belirli partikül boyut aralığına (-250µm) getirilen cevher, üzerine seyreltik ana çözelti ve sülfürik asit ilavesi yapılarak 80-90 °C sıcaklık aralığında reaksiyon işlemine alınmaktadır. Oluşan düşük çözünürlük değerine sahip jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristalleri filtrasyon işlemi ile ayrılmaktadır. Kristalizasyon işlemine alınan çözelti cevher yapısından, kristalizör/karıştırıcı malzemesinden veya sülfürik asit fazlalığından kaynaklı Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ar^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ve SO_4^{2-} gibi pek çok farklı yapıda safsızlık içerebilmektedir.

Kristalizasyon olayı aşırı doygunluğun oluşturulması, nükleasyon ve kristal büyümesi olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir. Sisteme verilecek aşırı doygunluk oranları, çözeltinin metastabil bölge genişliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Metastabil bölge genişliği temel olarak sıcaklık, çözelti, soğutma hızı, mekanik etkiler ve safsızlık/katkı varlığına bağlı olarak değişim göstermektedir. Kristalizasyon ortamında bulunan safsızlıklar/modifiye edici katkılar, türü ve derişimlerine bağlı olarak metastabil bölge genişliğini daraltma veya genişletme şeklinde etkilemektedir. Böylece, nükleasyon, kristal büyümesi, ürün kristalin habitı, kekleşme/nem çekme özellikleri ve kristal saflığı da değişiklik göstermektedir.

Borik asit çözeltisinin metastabil bölge genişliği üzerine Al^{3+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} varlığının etkisinin incelendiği bu çalışmada, borik asidin çözünürlük-sıcaklık değişimi için Mullin tarafından verilen (Şekil 4.1) değerler dikkate alınarak çözeltiler hazırlanmıştır.



Şekil 4.1. Borik Asidin Çözünürlük- Sıcaklık Değişimi (Mullin, 2001)

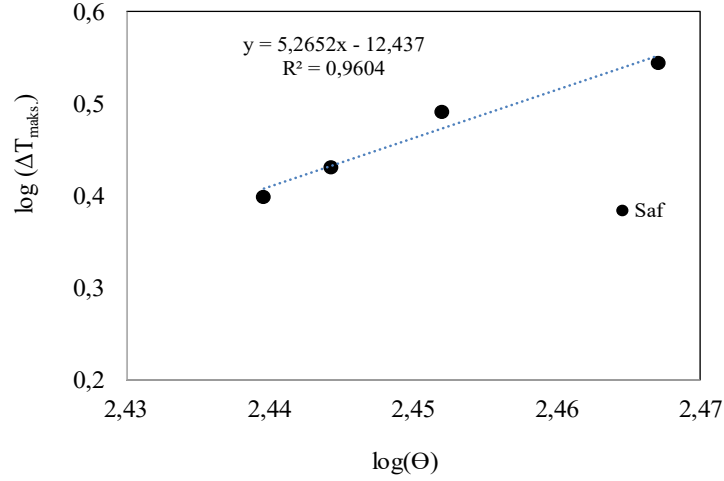
Borik asit çözeltisinin katkısız ve katkılı ortamda maksimum aşırı soğutma değerlerinin farklı soğutma hızları ile değişim sonuçları Çizelge 4.1’de verildiği gibidir.

Çizelge 4.1. Borik Asit Çözeltisinin Katkısız ve Katkılı Ortamda Maksimum Aşırı Soğutma Değerlerinin Soğutma Hızları İle Değişimleri

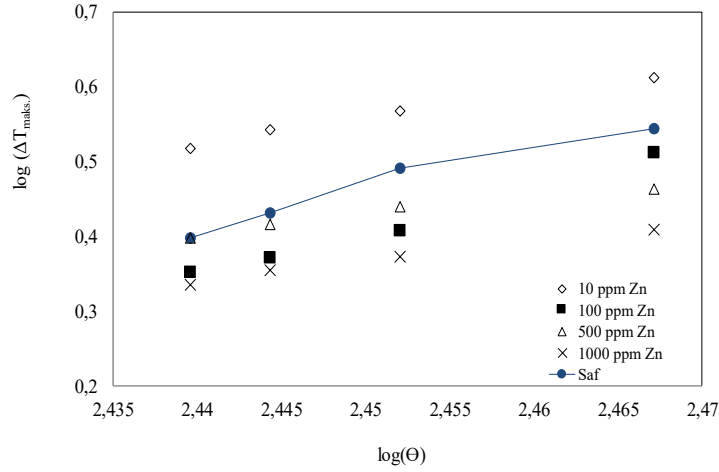
ÇÖZELTİ ORTAMI		$\Delta T_{maks.} (^{\circ}C)$			
		2 $^{\circ}C/sa.$	5 $^{\circ}C/sa.$	10 $^{\circ}C/sa.$	20 $^{\circ}C/sa.$
Katkısız H_3BO_3 Çözeltisi		2,5	2,7	3,1	3,5
Zn^{2+}	10 ppm	3,3	3,5	3,7	4,1
	100 ppm	2,3	2,4	2,6	3,3
	500 ppm	2,5	2,6	2,8	2,9
	1000 ppm	2,2	2,3	2,4	2,6
Al^{3+}	10 ppm	2,4	2,6	2,8	3,0
	100 ppm	2,6	2,8	3,1	3,4
	500 ppm	2,7	2,8	3,1	3,6
	1000ppm	2,7	2,9	3,2	3,5
Pb^{2+}	25 ppm	3,5	3,6	3,8	4,0
	50 ppm	3,0	3,3	3,5	4,1
	75 ppm	3,4	3,7	3,9	4,7
	100 ppm	2,4	2,6	2,8	3,5

Kristalizasyon işleminde uygulanan soğutma hızı, aşırı doygunluk oluşma hızını, birincil nükleasyonu ve kristal büyümesini doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple en önemli parametrelerden bir tanesidir. Katkısız ortamda borik asit çözeltisinin metastabil bölge genişliği, farklı soğutma hızlarına (2, 5, 10, 20 $^{\circ}C/sa.$) bağlı olarak, 2,5-3,5 $^{\circ}C$ sıcaklık aralığında lineer değişim ($R^2=0,972$) göstermektedir. Artan soğutma hızı ile birlikte metastabil bölge genişliği artmaktadır. Bu durum şu sebepten kaynaklanmaktadır. Oluşan nükleinin başlangıçtaki boyutu, mevcut ölçüm yöntemi ile ölçülemeyecek kadar küçüktür. Nükleinin belirlenebilir boyuta kadar büyümesini beklemek için belirli bir süreye ihtiyaç vardır. Bu sebeple nükleinin ilk oluşum sıcaklığı ölçülememektedir. Soğutma hızı ne kadar artırılsa, aynı bekleme süresinde sıcaklık düşmesi de o kadar fazla olmaktadır. Düşük soğutma hızlarında ölçülen nükleasyon sıcaklıkları ise, gerçek nükleasyon sıcaklığına o derece yaklaşmaktadır.

Katkısız borik asit çözeltisi için soğutma hızı ile maksimum aşırı soğutma miktarının değişimi Şekil 4.2’de verilmiştir. Farklı derişimlerde Zn^{2+} katkısı için soğutma hızı ile maksimum aşırı soğutma miktarının değişimi Şekil 4.3’de, farklı derişimlerde Al^{3+} katkısı için soğutma hızı ile maksimum aşırı soğutma miktarının değişimi Şekil 4.4’de, farklı derişimlerde Pb^{2+} katkısı için soğutma hızı ile maksimum aşırı soğutma miktarının değişimi Şekil 4.5’de verildiği gibidir.



Şekil 4.2. Katkısız Borik Asit Çözeltisi İçin Soğutma Hızı ile Maksimum Aşırı Soğutma Değişimi

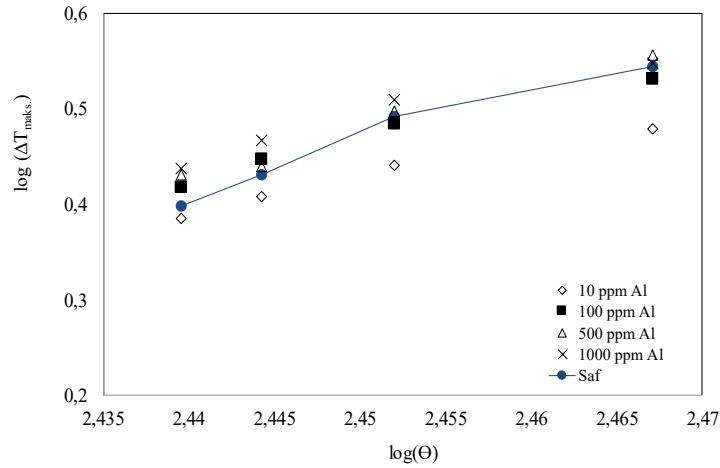


Şekil 4.3. Zn²⁺ Katkısı İçin Soğutma Hızı ile Maksimum Aşırı Soğutma Değişimi

Zn²⁺ katkısı, katkısız ortama kıyasla, 10 ppm derişim için metastabil bölge genişliğini artırmaktadır. Artan Zn²⁺ derişimi ile birlikte metastabil bölge genişliği de azalmaktadır. Bazı çok değerlikli aktif katyonların (Cr³⁺ gibi) kristalizasyon işlemi üzerine güçlü etkileri olabileceği gösterilmiştir. Söz konusu etkinin çözelti özelliklerinin, doymuluk sıcaklığının veya kristal habitinin değişimi şeklinde ortaya çıkabileceği belirtilmiştir (Mullin, 2001). Çözünürlük, maddelerin termodinamik özelliğidir. Çözücünün karakterine, kimyasal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. 10 ppm Zn²⁺ katkısının, katkısız çözeltinin doymuluk sıcaklığını 0,5 °C artırdığı, daha yüksek derişimlerde ise doymuluk sıcaklığını 0,3-0,4 °C aralığında düşürdüğü belirlenmiştir. Doymuluk sıcaklığının yükselmesi çözünürlüğün artmasına ve metastabil bölge genişliğinin artmasına yol açarken, doymuluk sıcaklığının düşmesi, çözünürlüğün azalmasına ve metastabil bölge genişliğinin düşmesine sebep olmaktadır. Zn²⁺ katkısı varlığında

metastabil bölge genişliği değişiminde ortaya çıkan bu durumun muhtemel bir diğer sebebinin, büyüme birimi üzerinde yer alan sınırlı sayıdaki aktif merkezlerin düşük derişimdeki Zn^{2+} katkısı tarafından kaplanması ve nükleasyonun yavaşlatılması, daha yüksek derişimlerde ise yavaşlatma etkisinin sınırlı kalmasından dolayı nükleasyonun hızlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Chen ve ark., 2019). Borik asidin metastabil bölge genişliği üzerine Zn^{2+} katkısının etkisi, (Sayan ve Ulrich 2001) tarafından borik asidin metastabil bölge genişliği üzerine Ca^{2+} katkısı varlığının incelendiği çalışmanın sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

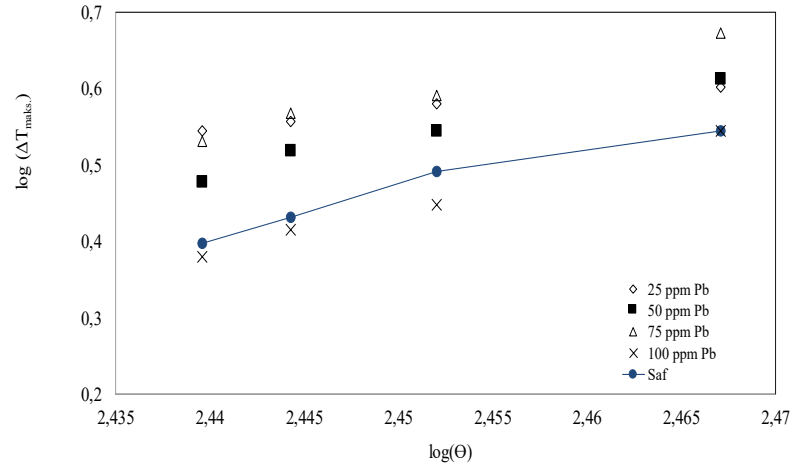
Al^{3+} varlığının 10 ppm derişim için metastabil bölge genişliğinin azalması yönünde bir etkisi olmakla birlikte, artan Al^{3+} derişiminin metastabil bölge genişliği üzerine etkisi daha sınırlı kalmaktadır. Al^{3+} katkısının düşük derişimlerde, doyunluk sıcaklığını 1,9 °C düşürdüğü, daha yüksek derişimlerde ise doyunluk sıcaklığının katkısız çözeltinin değerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Düşük derişimde Al^{3+} varlığında doyunluk sıcaklığının düşmesi, çözünürlüğün ve dolayısıyla metastabil bölge genişliğinin azalmasını sonuç vermektedir. Yüksek derişimlerde Al^{3+} varlığında metastabil bölge genişliğinde katkısız ortama kıyasla hafif bir genişleme olmakla birlikte, değişimin hissedilir seviyede olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.4. Al^{3+} Katkısı İçin Soğutma Hızı İle Maksimum Aşırı Soğutma Değişimi

Pb^{2+} varlığında metastabil bölge genişliği 25-75 ppm derişim aralığı için önemli oranda etkilenmekte ve metastabil bölge genişliği artmaktadır. 100 ppm Pb^{2+} varlığında saf ortama yakın metastabil bölge genişliği değerleri tespit edilmiştir. Düşük derişimler için, metastabil bölge genişliğinin daralmasının, büyüme birimi üzerinde sınırlı sayıdaki

aktif merkezin Pb^{2+} iyonları tarafından kaplanmasından dolayı, nükleasyon hızının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.5. Pb^{2+} Katkısı İçin Soğutma Hızı İle Maksimum Aşırı Soğutma Değişimi

Katkı maddeleri metastabil bölge üzerine farklı mekanizmalar ile etki etmektedir. Pek çok durumda nükleasyon ve kristal büyümesi katkı maddesinin düşük derişimlerinden oldukça fazla etkilenmektedir. Bu etkinin açıklanması için farklı modeller geliştirilmiştir. Büyüme birimleri üzerine adsorbe olan katkı maddeleri, yüzeye kuvvetli veya zayıf biçimde bağlanırlar. Bağlanmanın şiddeti, aşırı doygunluk, katkı cinsi/katkı derişimi, sıcaklık ve çözelti-yüzey ara yüzey gerilimine (γ) bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Cabrera-Vermilyea Modeline göre, yüzey üzerine adsorbe olan katkı maddeleri arasındaki uzaklık, iki boyutlu nüklei yarıçapından küçük ise büyüme durdurma şeklinde, iki boyutlu nüklei yarıçapından büyük ise yavaşlatma şeklinde kendini göstermektedir (Nývlt ve Ulrich, 2008). Dolayısıyla kristalin istenilen hızda büyümesi için aşırı doygunluğun artırılmasına gerek duyulmaktadır. Borik asidin metastabil bölge genişliğinin dar olduğu ve dentritik yapıda büyüdüğü göz önüne alındığında, katkı maddelerinin söz konusu bu etkileri nükleasyon kontrolünü zorlaştıracığı ve kristalizör içerisinde partikül boyut dağılımının değişimine yol açacağı söylenebilir. Bu sebeple, kristalizöre alınacak çözelti içerisinde safsızlık kontrolünün yapılarak gideriminin sağlanması önem arz etmektedir.

Çözünme entalpisi, ΔH_s , bir çözücü içerisinde çözünenin çözünme davranışı hakkında bilgi veren önemli bir termodinamik büyüklüktür. Borik asit çözeltisinin katkısız ve Zn^{2+} ile Al^{3+} katkılı ortamda çözünme entalpilerinin değişimleri Eşitlik 3.8 yardımıyla hesaplanmış olup, Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çözünme entalpilerinin pozitif

değerde olması çözünme işleminin endotermik olduğunu göstermektedir (Chen ve ark., 2018).

Çizelge 4.2. Borik Asit Çözeltisinin Katkısız ve Zn^{2+} ile Al^{3+} Katkılı Ortamda Çözünme Entalpilerinin Değişimleri

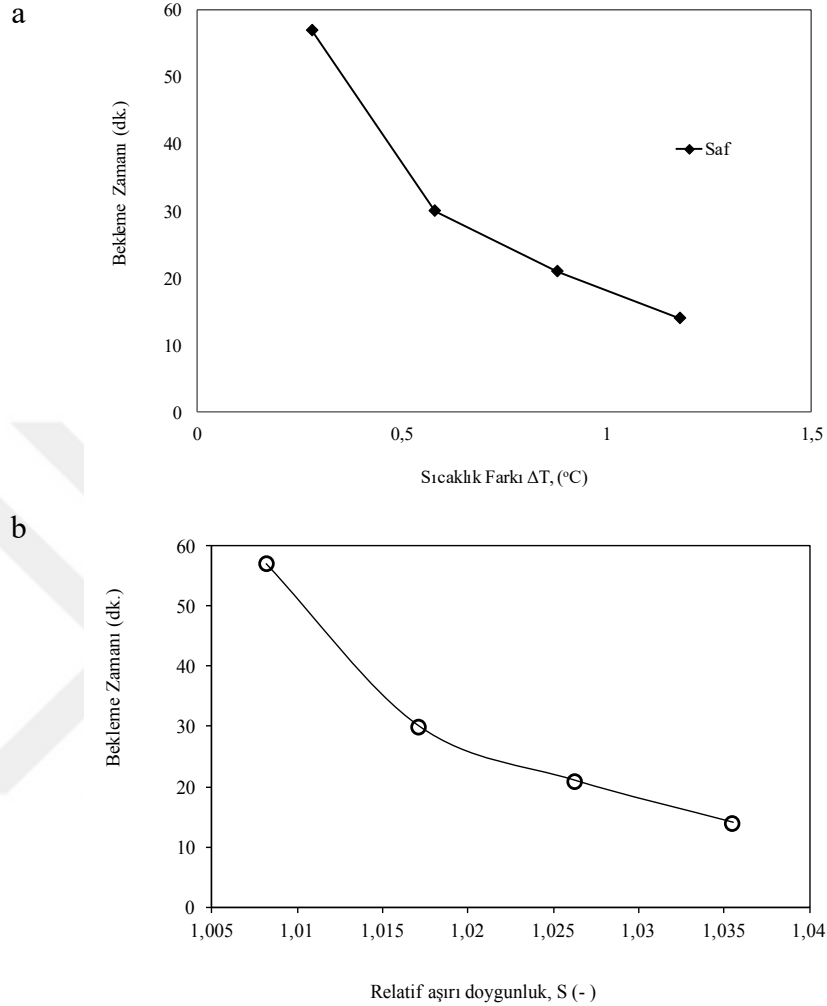
Çözelti Ortamı		Çözünme Entalpisi ΔH_s (kJ/mol)
Katkısız Borik Asit Çözeltisi		0,0264
Zn^{2+}	10 ppm	0,0269
	100 ppm	0,0263
	500 ppm	0,0261
	1000 ppm	0,0258
Al^{3+}	10 ppm	0,0275
	100 ppm	0,0278
	500 ppm	0,0276
	1000ppm	0,0272

Bekleme zamanı, aşırı doymunluğun oluştuğu an ile kritik boyuta erişen kümeciklerin (nüklei) tespit edildiği an arasındaki zaman olarak tanımlanmaktadır. Ölçülen bekleme zamanı; kritik nüklei oluşum zamanı ve nükleinin tespit edilebilecek boyuta eriştiği zamanın toplamından oluşmaktadır.

Çalışmanın ikinci kısmında, borik asit çözeltisinin bekleme zamanı (τ) üzerine farklı derişimlerde (100, 500, 1000 ppm) Zn^{2+} varlığının etkisi incelenmiştir. Katkısız borik asit çözeltisinin bekleme zamanının sıcaklık farkı ile değişimi Şekil 4.6a'da aşırı doymunluk ile değişimi ise Şekil 4.6b'de verildiği gibidir.

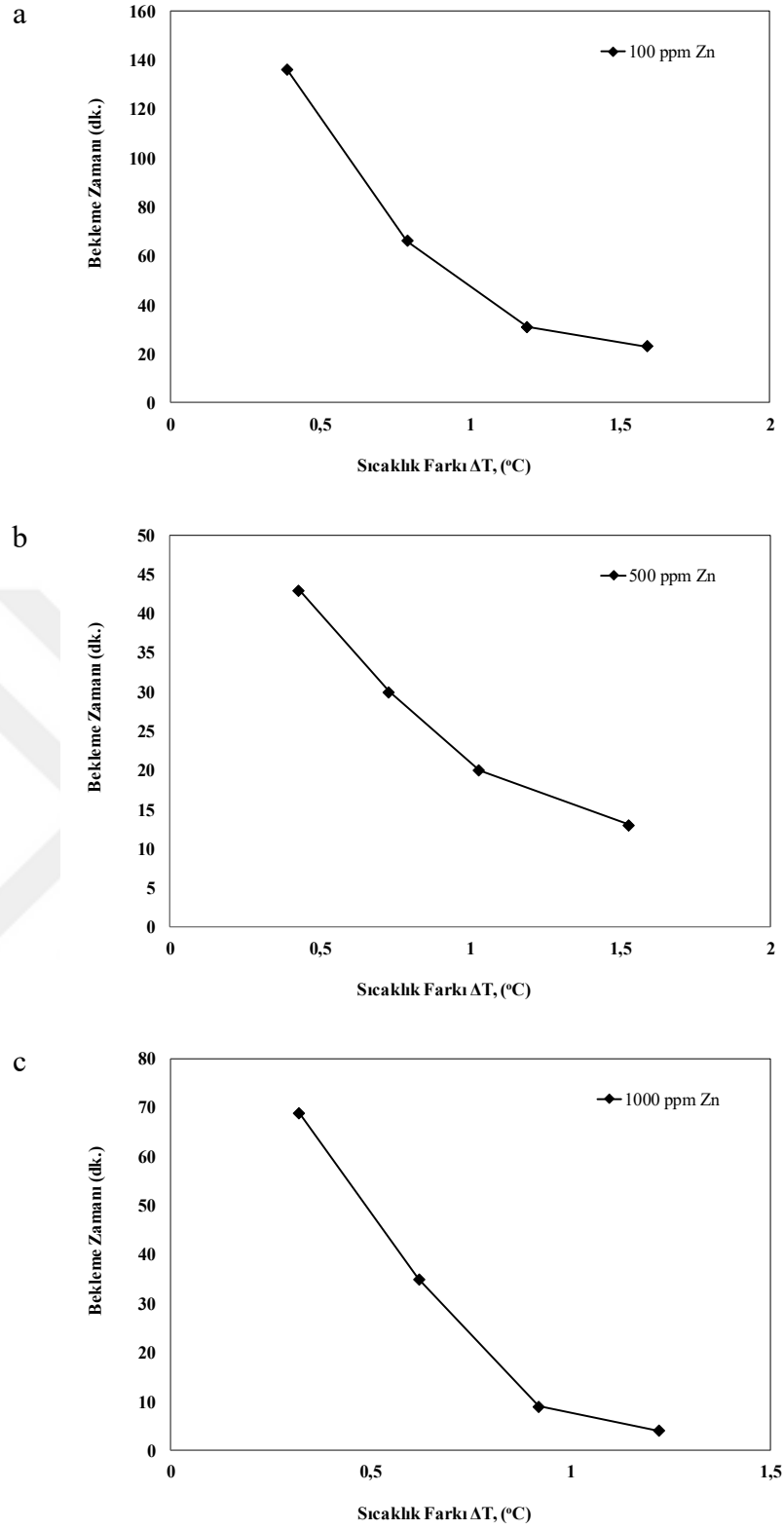
Bilindiği üzere, nükleasyon işlemi, birincil ve ikincil nükleasyon olarak ikiye ayrılmaktadır. İkincil nükleasyon, çözelti içerisindeki ana kristal varlığından, yabancı kristal varlığından, hidrodinamik şartlardan, kristalizör ve/veya karıştırıcı yapısından ve karıştırıcı hızından kaynaklı nükleasyonu kapsamaktadır. Birincil nükleasyon ise, aşırı doymunluktan kaynaklanmakta olup ikincil nükleasyonda verilen etkilerden herhangi birisi söz konusu değildir. Birincil nükleasyon, homojen nükleasyon ve heterojen nükleasyon şeklinde iki alt başlık altında incelenmektedir. Homojen nükleasyon, çözelti içerisinde, çözücü ve çözünen molekülleri/iyonları haricinde toz gibi yabancı partiküller veya farklı maddelere ait molekül/iyonların olmadığı durumdaki nükleasyonu temsil etmektedir. Nükleasyon oluşumu için gerekli enerji, diğer nükleasyon mekanizmalarına kıyasla yüksektir. Aşırı doymunluğa bağlı olarak moleküller/iyonlar arası etkileşimler artmaktadır. Bir araya gelerek kritik nüklei boyutunu geçen kümeler büyümeye devam etmektedir. Heterojen nükleasyonda, çözelti içerisinde farklı yapıda molekül/iyon

bulunmamaktadır. Ortamda bulunan toz gibi yabancı partiküller nükleasyon için gerekli enerji seviyesini azaltırlar. Birincil nükleasyonda nükleasyon oluşumunun temel olarak aşırı doymunluğa bağlı olarak gerçekleştiği kabul edilmektedir.

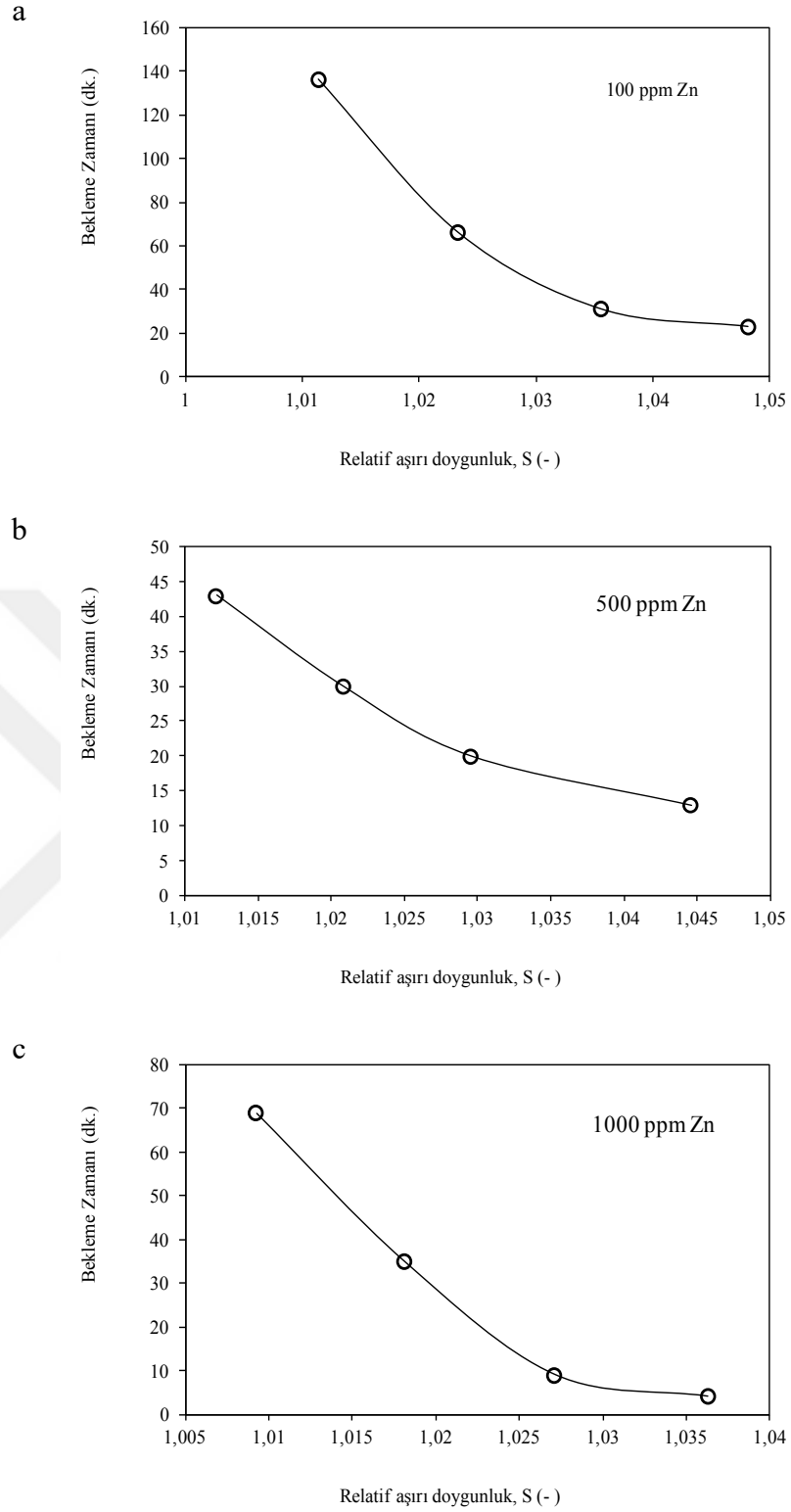


Şekil 4.6. Katkısız Borik Asit Çözeltisinin Bekleme Zamanının a) Sıcaklık Farkı b) Aşırı Doymunluk İle Değişimi

Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi, katkısız borik asit çözeltisinin bekleme zamanı, düşük aşırı doymunluk (veya düşük sıcaklık farkı) için 50-60 dk. aralığından, yüksek aşırı doymunluk (veya yüksek sıcaklık farkı) için 20 dk.' ya kadar düşmektedir. Bu sonuç, çözeltiye verilen aşırı doymunluğun artmasının nükleasyonu hızlandırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Ortaya çıkan azalma ise lineer yapıda değildir. Farklı derişimlerde Zn^{2+} varlığında borik asit çözeltisinin bekleme zamanının sıcaklık farkı ile değişimi Şekil 4.7'de aşırı doymunluk ile değişimi ise Şekil 4.8'de verildiği gibidir.



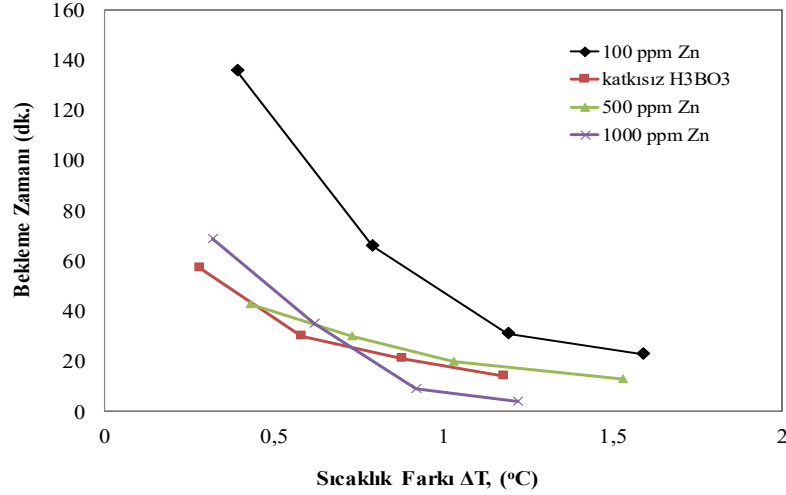
Şekil 4.7. Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltisinin Bekleme Zamanının Sıcaklık Farkı İle Değişimi
a) 100 ppm Zn^{2+} b) 500 ppm Zn^{2+} c) 1000 ppm Zn^{2+}



Şekil 4.8. Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltisinin Bekleme Zamanının Aşırı Doygunluk İle Değişimi a) 100 ppm Zn^{2+} b) 500 ppm Zn^{2+} c) 1000 ppm Zn^{2+}

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'den görüldüğü gibi, Zn^{2+} katkılı borik asit çözeltilerinin bekleme zamanları, artan sıcaklık farkı (aşırı doygunluk miktarı) ile azalmaktadır. Bu sonuç, Aşırı doygunluk artışının nükleasyonu hızlandırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır.

Ortaya çıkan azalma lineer yapıda değildir. Katkısız ve Zn^{2+} katkılı borik asit çözeltilerinin bekleme zamanlarının sıcaklık farkı ile değişimleri Şekil 4.9’da birlikte gösterilmiştir. Çizelge 4.3’de ise, katkısız ve Zn^{2+} katkılı borik asit çözeltilerinin ara yüzey gerilimlerinin değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.9. Katkısız ve Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltileri için Bekleme Zamanının Sıcaklık Farkı İle Değişimleri

Çizelge 4.3. Katkısız ve Katkılı Borik Asit Çözeltilerinin Ara yüzey Gerilimlerinin Değişimleri

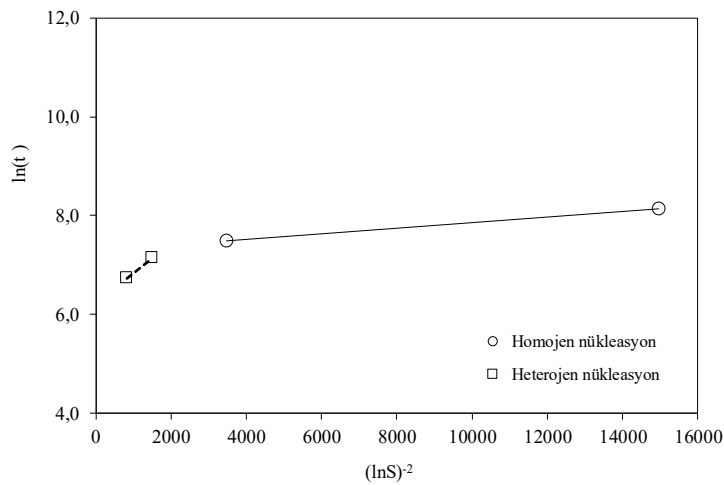
	Yüzey gerilimi (γ) homojen, mJ/m ²	Yüzey gerilimi (γ) heterojen, mJ/m ²
Saf ortam	0,80979	0,37587
100 ppm Zn	0,89129	0,44564
500 ppm Zn	0,85249	0,41370
1000 pm Zn	1,04786	0,41370

Şekil 4.9’dan görüldüğü gibi, Zn^{2+} katkısı, katkısız borik asit çözeltisine kıyasla, bekleme zamanını artırmaktadır. En belirgin etki 100 ppm Zn^{2+} katkısı varlığında görülmüş olup, bekleme zamanı iki katından daha fazla artış göstermiştir. 500 ppm Zn^{2+} varlığında da daha düşük değerde olmakla birlikte bekleme zamanında artış söz konusudur. 1000 ppm Zn^{2+} varlığında ise düşük sıcaklık farkları (düşük aşırı doygunluk) için bekleme zamanları görece daha yüksek değerde iken artan sıcaklık farkı ile katkısız çözelti için elde edilenden daha düşük bekleme zamanı tespit edilmiştir.

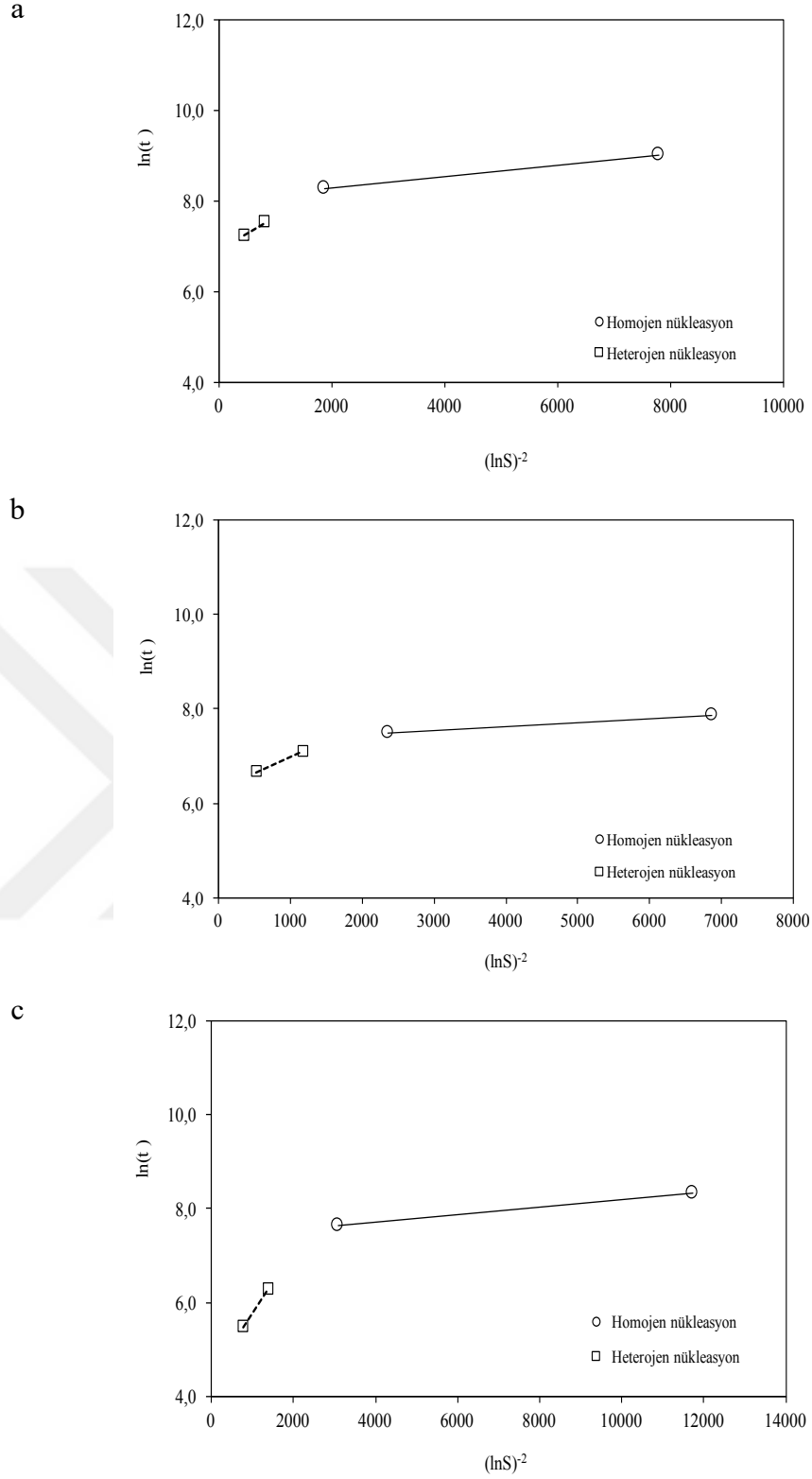
Çizelge 4.3’de verilen ara yüzey gerilimi değerleri de bu değişimi teyit etmektedir. Katı-sıvı ara yüzey gerilimi çözünen maddenin çözelti içerisinde kristalize olabilirliğine işaret eden en önemli termodinamik parametredir. Ara yüzey gerilimi, temel olarak, sıcaklık ve katkı türü/derişimine bağlı değişim göstermektedir. Katkı türü ve derişiminin sabit olduğu durumlarda, sıcaklık en önemli parametredir. Bu durumda artan sıcaklık ile birlikte ara yüzey gerilimi azalmaktadır.

Katı-sıvı ara yüzey gerilimi, nükleasyon hızı üzerine oldukça önemli bir etkiye sahiptir (Eşitlik 3.17). Ara yüzey geriliminin düşük olması, borik asit moleküllerinin bir araya gelerek kritik nükle boyutuna erişimini ve nükleasyon olayının hızlanmasını kolaylaştırmaktadır. Ara yüzey geriliminin yüksek olması, nükleasyona karşı direncin yüksek olması ve bekleme zamanı/metastabil bölge genişliğinin anlamına gelmektedir (Chen ve ark., 2019). 100 ve 500 ppm Zn^{2+} katkıları varlığında, ara yüzey gerilimindeki artışın sonucu olarak, nükleasyona karşı direnç artmakta ve bekleme zamanları artmaktadır. 1000 ppm Zn^{2+} katkısında bekleme zamanları katkısız ortama kıyasla düşük aşırı doymunluklarda göreceli olarak katkısız ortamdan yüksek değerdedir. Artan sıcaklık farkı/aşırı doymunluk ile birlikte bekleme zamanı katkısız ortamdaki değerin altına düşmektedir. Zn^{2+} katkısı için, 500 ppm değerine kadar ara yüzey gerilimi artmakta, 1000 ppm Zn^{2+} varlığında ise ara yüzey gerilimi azalmaktadır. Büyüme birimleri üzerindeki sınırlı sayıdaki aktif merkez 500 ppm değerine kadar Zn^{2+} tarafından işgal edildiği için ara yüzey gerilimi artmakta ve maksimum değere ulaşmaktadır. Artan katkı derişimi sonrasında, yeni aktif merkezlerin adsorpsiyonu söz konusu olmadığından ara yüzey gerilimi düşmektedir. Ara yüzey gerilimindeki düşmenin etkisinin yanı sıra artan sıcaklık farkının/aşırı doymunluğun etkisinin daha belirgin hale gelmesinin sonucu olarak 1000 ppm Zn^{2+} varlığında bekleme zamanları katkısız çözelti için elde edilen değerin biraz altında tespit edilmiştir.

Bekleme zamanının aşırı doymunluk ile değişimi Eşitlik 3.17’de verildiği şekildedir. Eşitlik 3.17 yardımıyla söz konusu değişim incelenmiştir. Katkısız borik asit çözeltisi için $\ln(\tau)$ İle $(\ln S)^{-2}$ değişimi Şekil 4.10’da, farklı derişimlerde Zn^{2+} katkılı borik asit çözeltileri için $\ln(\tau)$ İle $(\ln S)^{-2}$ derişimleri de Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.10. Katkısız borik asit çözeltisi için $\ln(\tau)$ İle $(\ln S)^{-2}$ derişimi



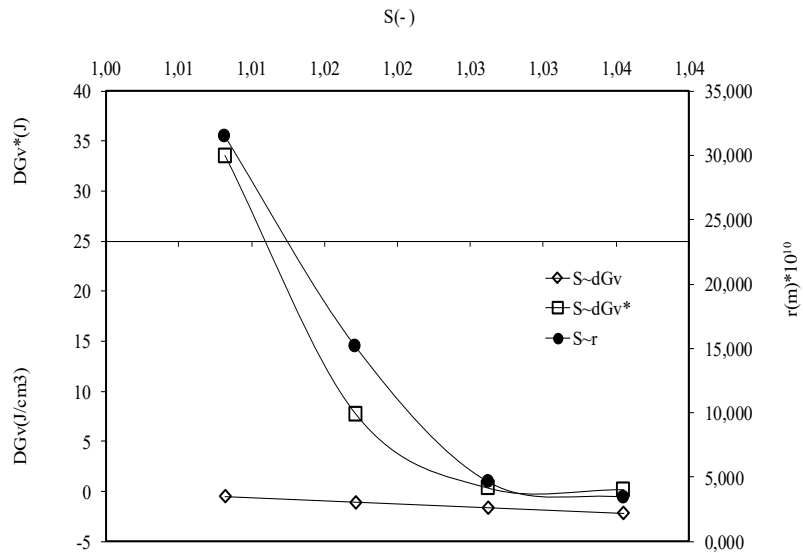
Şekil 4.11. Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltileri İçin $\ln(\tau)$ İle $(\ln S)^{-2}$ Değişimi
a) 100 ppm Zn^{2+} b) 500 ppm Zn^{2+} c) 1000 ppm Zn^{2+}

Katkısız ve Zn^{2+} katkılı çözeltiler için $\ln(\tau)$ ile $1/(\ln S)^{-2}$ arasında çizilmiş olan grafiklerin farklı eğimlere sahip iki doğru içerdikleri görülmektedir. Doğrulardan birisi, yüksek aşırı doymuluk değerleri için homojen nukleasyona, diğeri ise düşük aşırı

doygunluklar için heterojen nükleasyona karşılık gelmektedir. Homojen nükleasyon temel olarak aşırı doygunluğun fonksiyonu iken, heterojen nükleasyon, aşırı doygunluğun yanı sıra, çözelti içerisinde bulunması olası yabancı partiküllerin (toz vb.,) de fonksiyonudur. Bu durumda, heterojen nükleasyon için gereken enerji bariyeri, homojen nükleasyon için gerekli olandan daha düşük olmaktadır. Bundan dolayı, yüksek aşırı doygunluk değerlerinde homojen nükleasyon hızı yüksek iken, düşük aşırı doygunluk değerlerinde nükleasyon hızı düşük olmaktadır.

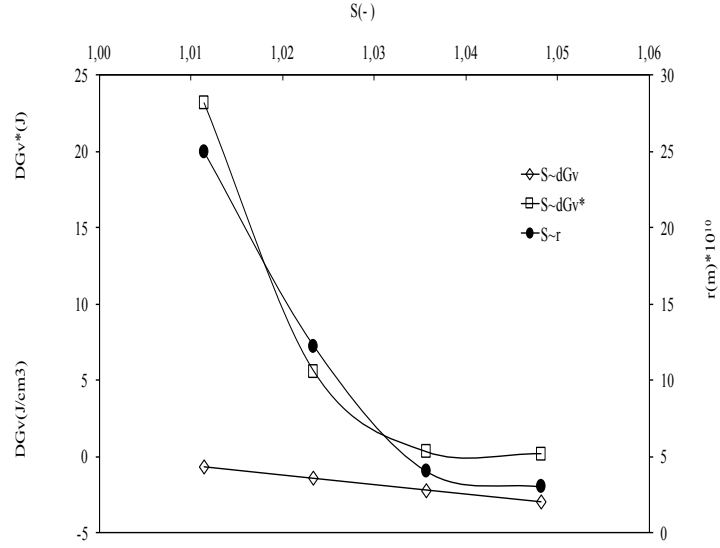
Bekleme zamanı ve aşırı doygunluk değerleri kullanılarak nükleasyon parametreleri hesaplanmıştır. Katkısız borik asit çözeltisi için nükleasyon parametrelerinin aşırı doygunluk ile değişimi Şekil 4.12’de, farklı derişimlerde Zn^{2+} katkılı borik asit çözeltileri için nükleasyon parametrelerinin aşırı doygunluk ile değişimleri de Şekil 4.13’de verilmiştir.

İlk nüklei oluşumu için, molekül/iyonlar arası etkileşimler ve sıklığı önemlidir. Başta, itme-çekme kuvvetlerinin etkisi olmak üzere bir araya gelen molekül/iyonlar, aşırı doygunluk miktarına bağlı olarak ya çözünmekte veya büyümektedirler. Katkısız borik asit çözeltisi için verilen Şekil 4.12’den görüldüğü gibi, homojen nükleasyon için, aşırı doygunluğun artması ile birlikte nüklei oluşumu için gerekli olan hacim işi azalmaktadır. Buna bağlı olarak kritik nüklei yarıçapı düşmektedir. Artan aşırı doygunluk ile birlikte heterojen nükleasyon için de hacim işi azalmakta ve kritik nüklei yarıçapı azalmaktadır.

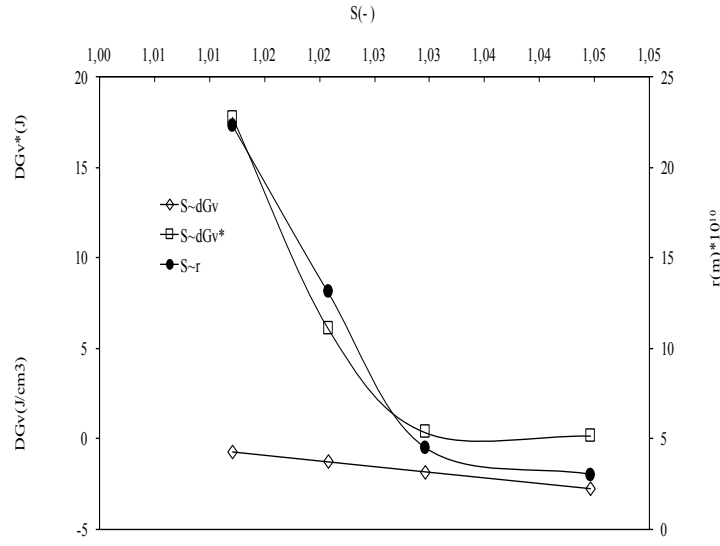


Şekil 4.12. Katkısız Borik Asit Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Aşırı Doygunluk ile Değişimi

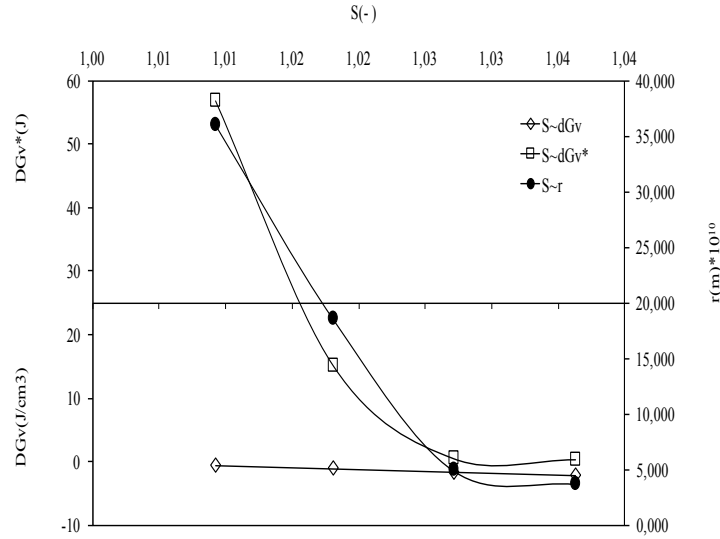
a



b



c

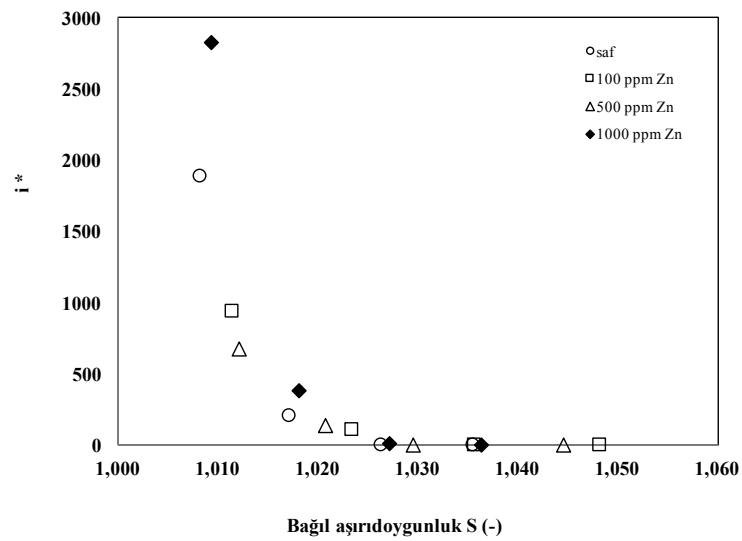


Şekil 4.13. Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltisi İçin Nükleasyon Parametrelerinin Aşırı Doygunluk ile Değişimi a) 100 ppm Zn^{2+} b) 500 ppm Zn^{2+} c) 1000 ppm Zn^{2+}

Şekil 4.13’den görüldüğü gibi, aynı aşırı doymunluk değerleri dikkate alındığında, katkısız ortama kıyasla, 100 ve 500 ppm Zn^{2+} katkısı varlığında homojen nükleasyon için gerekli hacim işi yüksek değerdedir. 1000 ppm Zn^{2+} katkısı için ise, düşük aşırı doymunluklarda katkısız ortam değerine yakın iken, yüksek aşırı doymunluk değerleri için daha düşük değerdedir. Bu sonuçlar, bekleme zamanı ve yüzey gerilimi sonuçları ile uyum içerisindedir. Zira, gerekli hacim işinin yüksek olması, nükleasyon oluşumu için gerekli enerji bariyerinin, dolayısıyla yüzey geriliminin yüksek olması anlamına gelmektedir. Bunun sonucunda da bekleme zamanı artış göstermektedir.

Şekil 4.13’den elde edilen bir diğer sonuç, gerek katkısız borik asit çözeltisi için ve gerekse Zn^{2+} katkılı borik asit çözeltileri için, artan aşırı doymunluk değerleri ile birlikte, kritik nükle yarıçapının (r^*) azaldığıdır. Kritik nükle yarıçapının düşmesi, nükleasyon hızının artışına işaret etmektedir.

Katkısız ve Zn^{2+} katkılı borik asit çözeltileri için aşırı doymunluk ile kritik nükleide yer alan molekül sayısının (i^*) değişimi Şekil 4.14’ de; kritik nükle yarıçapının (r^*) değişimi Şekil 4.15’de ve nükleasyon hızının (J)’ değişimi ise Şekil 4.16’da verildiği gibidir.

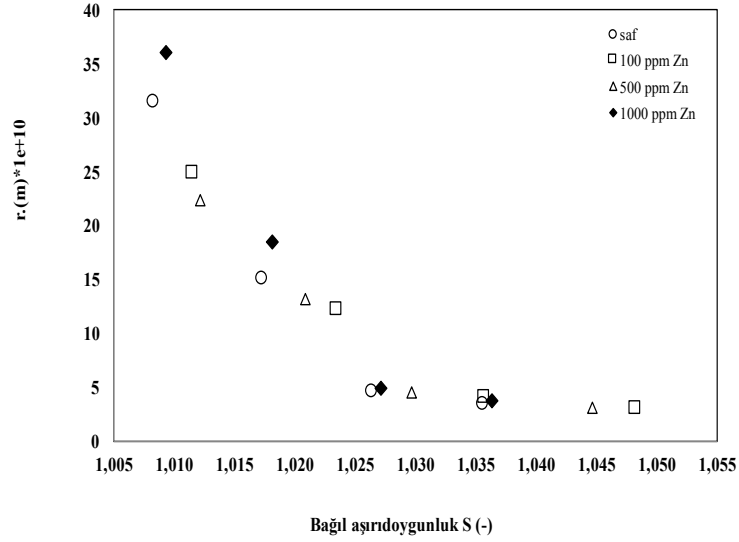


Şekil 4.14. Katkısız ve Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltileri İçin Bağlı Aşırı Doymunluk ile Kritik Nükleide Yer Alan Molekül Sayısının (i^*) Değişimi

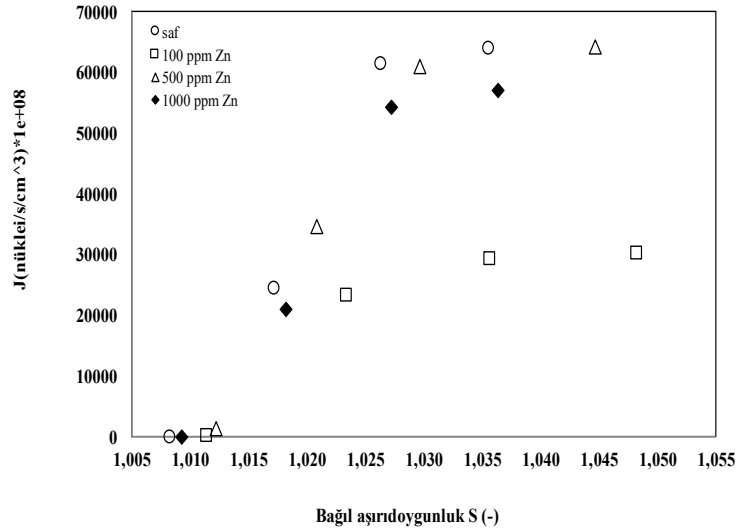
Homojen ve heterojen nükleasyon için, kritik nükleide yer alan molekül sayısı (i^*), aşırı doymunluk artışı ile azalmaktadır. Bu sonuç, kritik nükle yarıçapındaki azalma ile birlikte değerlendirildiğinde, nükleasyon hızındaki artıştan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.16’da verilen aşırı doymunluk-nükleasyon değişimleri incelendiğinde, 100 ve 500 ppm Zn^{2+} katkısı için nükleasyon hızlarının, aynı aşırı doymunluk değerleri

dikkate alındığında, katkısız ortamdan daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Bu sonuç, bekleme zamanındaki artış ile uyum içerisindedir. Artan aşırı doymunluk ile birlikte gerek katkısız ve gerekse Zn^{2+} katkılı borik asit çözeltilerinin nükleasyon hızları artış göstermektedir.



Şekil 4.15. Katkısız ve Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltileri İçin Bağlı Aşırı Doymunluk ile Kritik Nükle Yarıçapının (r^*) Değişimi



Şekil 4.16. Katkısız ve Zn^{2+} Katkılı Borik Asit Çözeltileri İçin Bağlı Aşırı Doymunluk ile Nükleasyon Hızının (J) Değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Borik asit çözeltisinin metastabil bölge genişliği üzerine Zn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} katkılarının, bekleme zamanı üzerine Zn^{2+} katkısının etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında metastabil bölge genişliği ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Katkısız borik asit çözeltisinin metastabil bölge genişliği, soğutma hızının (2, 5, 10, 20 °C/sa.) artışı ile birlikte artış göstermektedir. En düşük soğutma hızı için 2,5 °C olarak tespit edilen metastabil bölge genişliği, en yüksek soğutma hızı için 3,5°C olarak tespit edilmiştir.

Zn^{2+} katkısının (10, 100, 500, 1000 ppm), katkısız ortama kıyasla, 10 ppm derişim için metastabil bölge genişliğini artırdığı belirlenmiştir. Artan Zn^{2+} derişimi ile birlikte, doyunluk sıcaklığındaki değişim ve aktif merkezlere adsorpsiyondan kaynaklı olduğu düşünülen sebeplere bağlı olarak metastabil bölge genişliğini daralttığı da tespit edilmiştir.

Al^{3+} katkısının (10, 100, 500, 1000 ppm), 10 ppm derişim için, doyunluk sıcaklığı değişiminden kaynaklı olarak metastabil bölge genişliğini daralttığı, artan Al^{3+} derişiminin ise metastabil bölge genişliği üzerine etkisinin daha sınırlı kaldığı belirlenmiştir.

Pb^{2+} katkısının (25, 50, 75, 100 ppm), 25-75 ppm derişim aralığı için metastabil bölge genişliğini aktif merkezlerin adsorpsiyonundan kaynaklı olarak artırdığı belirlenmiştir. 100 ppm Pb^{2+} katkısı varlığında, katkısız ortama yakın metastabil bölge genişliği değerleri tespit edilmiştir.

Borik asit çözeltisinin katkısız ve katkılı ortamda çözünme entalpilerinin değişimleri hesaplanmış olup, çözünme işleminin endotermik olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, borik asit çözeltisinin bekleme zamanı (τ) üzerine farklı derişimlerde (100, 500, 1000 ppm) Zn^{2+} katkısının etkisi incelenmiştir. Katkısız borik asit çözeltisinin bekleme zamanının, düşük aşırı doyunluk değerleri için 50-60 dk. aralığından, yüksek aşırı doyunluk değerleri için 20 dk.' ya kadar düştüğü tespit edilmiştir.

Zn^{2+} katkılı borik asit çözeltilerinin bekleme zamanlarının katkı derişimine ve artan aşırı doyunluk değerlerine bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir.

100 ppm Zn^{2+} katkısı varlığında bekleme zamanının katkısız ortama kıyasla iki katından daha fazla artış gösterdiği, 500 ppm Zn^{2+} varlığında da daha düşük değerlerde

olmakla birlikte bekleme zamanında artış olduğu tespit edilmiştir. 1000 ppm Zn^{2+} katkısı için, düşük aşırı doygunluk değerlerinde katkısız çözeltiden yüksek bekleme zamanları söz konusu iken, artan aşırı doygunluk ile, katkısız çözelti için elde edilenden daha düşük bekleme zamanı belirlenmiştir.

Bekleme zamanı ve aşırı doygunluk değerleri yardımıyla nükleasyon parametreleri hesaplanmıştır. Katkısız borik asit çözeltisi için homojen nükleasyon durumunda, aşırı doygunluğun artması ile birlikte nüklei oluşumu için gerekli hacim işinin azaldığı, kritik nüklei yarıçapının düştüğü belirlenmiştir. Artan aşırı doygunluk ile birlikte heterojen nükleasyon için de hacim işinin azaldığı ve kritik nüklei yarıçapının düştüğü tespit edilmiştir.

Aynı aşırı doygunluk değerleri için, katkısız ortama göre, 100 ve 500 ppm Zn^{2+} katkıları varlığında, homojen nükleasyon için gerekli hacim işinin fazla olduğu belirlenmiştir. 1000 ppm Zn^{2+} katkısı varlığında ise, düşük aşırı doygunluklarda katkısız ortam değerine yakın, yüksek aşırı doygunluk değerlerinde ise, daha düşük değerde olduğu tespit edilmiştir.

100 ve 500 ppm Zn^{2+} katkısı varlığında hesaplanan nükleasyon hızlarının, aynı aşırı doygunluk değerleri için, katkısız ortamdan daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ateş, Ç., 2018, Ardışık Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntem ile Atık Sudan Bor Giderimi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara Üniversitesi, ANKARA.
- Atku, F., 2019, Durgun Ortam Tek Kristal Sisteminde Çeşitli Safsızlıkların Borik Asit ve Boraks Pentahidratın Nüklei Oluşumuna Ve Büyümesine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü* Siirt Üniversitesi, SİİRT.
- Baloğlu, H., 2007, Trimetil Borat Üretim Prosesi Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Bay, K., 2002, Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü* İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Bilal, C., 2003, Kolemanitin Sülfürik Asit İle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Boren, 2020, <https://www.boren.gov.tr/>, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, [26.12.2020].
- Ceyhan, A. A., 2006, Kristal Büyümesi ve Çözünmesi Üzerine Ortak İyon Etkisi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Ceyhan, A. A. ve Bulutcu, A. N., 2006, Magnesium and Silica Intake Rates and Washing Characteristics of Filter Cakes in the Production of Boric Acid from Colemanite, *XXIII. International Mineral Processing Congress*.
- Ceyhan, A. A., O., B., Kurtuluş, B. ve Roziyev, B., 2012, Borik Asidin Metastabil Bölge Genişliği Üzerine Boraks Katkısının Etkisi. 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi. İstanbul.
- Chen, J., Peng, J., Wang, X., Dong, Y. ve Li, W., 2018, Effects of CO₃²⁻ and OH⁻ on the solubility, metastable zone width and nucleation kinetics of borax decahydrate, *Royal Society open science*, 6 (6), 181862.
- Chen, J., Peng, J., Wang, X., Dong, Y. ve Li, W., 2019, Effects of Anion Impurities on the Solubility and Nucleation of Borax Decahydrate Crystals in Carbonate-Type Brine, *Crystals*, 9 (6), 304.
- Çelik, M. S., 2019, Sodyum ve Potasyum Tetrafloroborat Bileşiklerinin Üretiminde Kristalizasyon Şartlarının Belirlenmesi Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İnönü Üniversitesi, MALATYA.
- Çelikoyan, B. K., 2008, Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Dağ, M., 2019, Kükürtdioksit Gazı Kullanılarak Kolemanitten Borik Asit Üretiminin Optimizasyonu ve Kinetiği, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çankırı Karatekin Üniversitesi, ÇANKIRI.
- Demir, C., 2006, Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, KONYA.
- Dırac, S., 2011, Eti Maden Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Dumlupınar Üniversitesi, KÜTAHYA.

- Erkan, N., 2002, Boraks Dekahidratın Kristalizasyonu Üzerine Safsızlıkların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Erkmen, J., 2013, Boraksın Bipolar Membranlı Bir Hücrede Elektrodializi İle Borik Asit ve Sodyum Hidroksit Üretim, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Atatürk Üniversitesi, ERZURUM.
- Etimaden, 2013, Bor Sektör Raporu.
- Etimaden, 2020, <http://www.etimaden.gov.tr>, Eti maden, [26.12.2020].
- Hansu, T. A., 2014, Bazı Parametrelerin Lityum Metaborat Dihidratın Difüzyon Katsayısı ve Metastabil Bölge Genişliğine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü* Siirt Üniversitesi, SİİRT.
- İlyaskarov, A., 2002, Elektriksel Yüzey Potansiyelinin Kristalizasyon Süreci Üzerine Etkisi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- İpeksever, S., 2018, Üleksitin Yüksek Basınçlı CO₂ İle Reaksiyonundan Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Süleyman Demirel Üniversitesi, İSPARTA.
- Karakaya, C., 1990, Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Safsızlıkların Etkisi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kaya, M., 2018, Büyüme ve Çözünmede Saçılım Gösteren Maddelerin Büyüme ve Çözünme Hızlarının Durgun Ortam Tek Kristal Sisteminde Farklı Bir Yaklaşımla İncelenmesi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, KONYA.
- Kaya, M., Ceyhan, A. A., Abut, S. ve Şahin, Ö., 2019, Novel approach to study dispersion in growth and dissolution rate of crystals from solutions, *Journal of Crystal Growth*, 509, 17-22.
- Keleş, T., 1991, Borik Asitin Kristal Büyüme Kinetiğinin Tek Kristal Hücresinde İncelenmesi, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Konarı, S. T., 1991, Borik Asit Büyüme Kinetiğine Elektriksel Alan ve Safsızlıkların Etkisi Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kong, F., Dong, Y., Meng, Q., Peng, J. ve Li, W. J. J. S. L. R., 2011, Study of the metastable zone property of H₃BO₃ in CaCl₂-H₃BO₃-H₂O system, 19, 48-53.
- Kutluay, S., Şahin, Ö., Ceyhan, A. A. ve İzgi, M. S., 2017, Design and optimization of production parameters for boric acid crystals with the crystallization process in an MSMR crystallizer using FBRM® and PVM® technologies, *Journal of Crystal Growth*, 467, 172-180.
- Levent, S., 2017, Süperkritik Etanol Ekstraksiyonu İle Borakstan Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Süleyman Demirel Üniversitesi, İSPARTA
- Li, L.-l., DONG, Y.-p., PENG, J.-y., LI, W. ve MENG, Q.-f., 2013, The effect of magnesium sulfate on the metastable zone property of boric acid, *Journal of Salt Lake Research* (1), 9.

- Lin, C., YaPing, D., QinFen, M., HaiTao, F. ve Wu, L. J. J. B. U. C. T., 2008, Study of the metastable zone of H₃BO₃ in the SrCl₂-H₃BO₃-H₂O system, 35, 29-33.
- Mergen, A., Demirhan, H., Bilen, M., Cebi, H. ve Gündüz, M., 2001, Tinkalden Borik Asit Üretimi. Türkiye 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi-TUMAKS 2001. Eti Holding A.Ş., A.-G. D. B. Ankara, TÜRKİYE.
- Mullin, J. W., 2001, Crystallization, Elsevier, p.
- Nyvt, J. ve Ulrich, J., 2008, Admixtures in crystallization, John Wiley & Sons, p.
- Özekmekci, M., 2015, Kolemanitten Borik Asit Üretim Prosesinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü* Bursa Teknik Üniversitesi, BURSA.
- Peng, J., Dong, N., Dong, Y., Pan, Z., Li, W. J. J. o. C. ve Data, E., 2015, Solubility, Metastable Zone Width, and Nucleation Kinetics of Boric Acid in the NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O System, 60 (11), 3341-3346.
- Sahin, O. ve Aslan, F., 2004, Growth of boric acid in aqueous solution by using the rotating disc technique, *Journal of Crystal Growth*, 268 (1-2), 249-257.
- Samuk, T. B., 2015, Yapı Malzemesi Üretiminde Kullanılan Bor Türevlerine Yönelik Çalışmaların Analizi, Yüksek Lisans *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Sarı, M., 2008, Değişik Minerallerin Borik Asit Çözeltilerinden Çözünme Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Sayan, P., 1995, Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonuna Etkisi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Sayan, P. ve Ulrich, J., 2001, Effect of Various Impurities on the Metastable Zone Width of Boric Acid, *Crystal Research and Technology*, 36 (4-5), 411-417.
- Sertbaş, A. K., 2008, Potasyum Dihidrojen Fosfatın Nükleasyonunun İletkenlik Takibi İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.
- Şahin, Ö., 1999, Yüzey Yükünün Kristalizasyon Kinetiğine Etkisi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Temiz, H. İ., 2019, Alüminyum Hidroksit Kristalizasyonu Üzerine Lityum Safsızlığının Etkisi, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya Teknik Üniversitesi, KONYA.
- Yeşilyurt, M., 2004, Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colemanite ore in HNO₃ solutions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43 (10), 1189-1194.
- Yiğitbaşıoğlu, H., 2004, Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor, *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2 (2), 13-25.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aylin REŞİTOĞLU
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul / 29.08.1992
Telefon : 05072890855
Faks : -
E-Posta : aylin-resitoglu@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitime Yılı
Lise	Kurtköy Lisesi	Pendik	İSTANBUL	2011
Üniversite	Selçuk Üniversitesi	Selçuklu	KONYA	2017
Yüksek Lisans	Konya Teknik Üniversitesi	Selçuklu	KONYA	2021

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2019	Şifa Kimya İlaç Kozmetik Sanayi Ticaret A.Ş.	Kalite Kontrol Analisti
2020	Menta Pharma İlaç Sanayi ve Ticaret LTD ŞTİ	Kalite Kontrol Analisti

UZMANLIK ALANI

Kristalizasyon

YABANCI DİLLER

İngilizce