

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALSİYUM PROPİYONATIN BORİK ASİT KRİSTAL BÜYÜME HIZINA
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra AKINCIOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALSİYUM PROPİYONATIN BORİK ASİT KRİSTAL BÜYÜME HIZINA
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kübra AKINCIOĞLU
(506131044)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A.Nusret BULUTCU

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131044 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Kübra AKINCIOĞLU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KALSİYUM PROPİYONATIN BORİK ASİT KRİSTAL BÜYÜMESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. A.Nusret BULUTCU İstanbul Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Prof. Dr. Sibel SARGUT Marmara Üniversitesi	

Teslim Tarihi : 27 Kasım 2015
Savunma Tarihi : 24 Aralık 2015

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her türlü manevi desteğini, anlayışını ve zamanını esirgemedi bana yardımcı olan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU'ya en derin teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım ve eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, her anımda yanımda olan sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Aralık 2015

Kübra AKINCIOĞLU
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Bor Minerallerinin Yapısı	3
2.2 Kolemanit Konsantresi ve Kil Mineralleri.....	5
2.3 Borik Asit Yapısı.....	6
2.4 Kalsiyum Propiyonat Yapısı	7
2.5 Borik Asit Üretim Yöntemleri	7
2.5.1 Tinkalden borik asit üretimi	8
2.5.2 Kolemanitten borik asit üretimi.....	8
2.5.2.1 Sülfürik asit ile borik asit üretiminde oluşan safsızlıklar ve jipsin etkileri	9
2.6 Kristal Büyüme Kinetiği	11
2.6.1 Kristal büyüme kinetiğinin temeli	11
2.6.2 Kristal büyüme hızlarının ölçülmesi	13
2.6.2.1 Kristal büyüme hızlarının tek kristal hücreinde ölçülmesi	14
2.6.2.2 Belirli boyutlu kristallerin ortalama büyüme hız ölçüm yöntemleri .	16
2.6.2.3 Tüm boyut bölgesindeki kristallerin ortalama büyüme hız ölçüm yöntemleri	19
3. DENEYSEL KISIM	23
3.1 Deney Düzenegi ve Deneylerin Yürütülüşü	23
3.1.1 Tek kristal hücreinde gerçekleşen deney	23
3.1.2 Akışkan yataklı kristal hücreinde gerçekleşen deney	25
3.2 Kristal Büyüme Hızı Ölçüm Yöntemi	27
3.2.1 Tek hücreli kristal hücreindeki büyüme hız tespiti.....	27
3.2.2 Akışkan yataklı kristal hücreinde büyüme hız tespiti	28
4. DENEYSEL SONUÇLAR	29
4.1 Borik Asit Kristallerinin Büyüme Hızları.....	29
4.1.1 Tek kristal hücreindeki büyüme hızları.....	29
4.1.2 Akışkan yataklı hücredeki büyüme hızları	35
4.2 Doygunluk Sıcaklıklarının Belirlenmesi	37
4.2.1 Tek kristal hücreindeki doymunluk sıcaklıklarının belirlenmesi	37
4.2.2 Akışkan yataklı kristal hücreindeki doymunluk sıcaklıklarının belirlenmesi	38
4.3 Aşırı Doygunluk – Büyüme Hızı Eğrileri.....	39
4.3.1 Tek kristal hücreindeki büyümenin aşırı doymunlukla değişimi	39

4.3.2 Akışkan yataklı kristal hücresindeki büyümenin aşırı doygunlukla değişimi.....	42
4.4 Büyüme Mertebesi (n) ve Büyüme Hız Sabitinin (K_G) Belirlenmesi	46
4.4.1 Tek kristal hücresindeki büyüme mertebesi ve hız sabiti.....	46
4.4.2 Akışkan yataklı kristal hücresindeki büyüme mertebesi ve hız sabiti	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
5.1 Kristal Büyüme Şeklinin İrdelenmesi	51
5.2 Kristal Büyüme Mertebesi ve Büyüme Hız Sabitlerinin İrdelenmesi.....	53
KAYNAKLAR.....	55
EKLER	59
ÖZGEÇMİŞ.....	81

SEMBOLLER

G	: Lineer büyüme hızı
R	: Kütle transfer hızı
t	: Zaman
k_d	: Difüzyon kütle transfer katsayısı
k_r	: Yüzey reaksiyon hız sabiti
C_i	: Kristal-çözelti arayüzeyi konsantrasyonu
C[*]	: Denge doygunluk konsantrasyonu
K_G	: Toplam büyüme hız sabiti
n	: Toplam büyüme hız mertebesi
D	: Eşdeğer daire çapı
L₀	: Aşı kristali ortalama boyutu
T	: Sıcaklık
m	: Kristal ağırlığı
k_v	: Hacim şekil faktörü
ρ	: Kristal yoğunluğu
n⁰	: Sıfır boyutundaki tane yoğunluğu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ticari önemi olan bor mineralleri	4
Çizelge 2.2 : Borik asidin sudaki çözünürlüğü	6
Çizelge 4.1 : Tek kristal hücresinde kalsiyum propiyonat konsantrasyonlarına göre büyüme hız sabitleri ve mertebeleri	48
Çizelge 4.2 : Akışkan yatakta kalsiyum propiyonat konsantrasyonlarına göre büyüme hız sabitleri ve mertebeleri	50
Çizelge B.1 : Akışkan yataklı hücrede saf borik asit çözeltisinde kristal büyüme ve çözünme hızları (Saf ortam)	79
Çizelge B.2 : Akışkan yataklı hücrede %0,5 kalsiyum propiyonatlı doymuş borik asit çözeltisinde kristal büyüme ve çözünme hızları.....	79
Çizelge B.3 : Akışkan yataklı hücrede %1,0 kalsiyum propiyonatlı doymuş borik asit çözeltisinde kristal büyüme ve çözünme hızları.....	80
Çizelge B.4 : Akışkan yataklı hücrede %1,5 kalsiyum propiyonatlı doymuş borik asit çözeltisinde kristal büyüme ve çözünme hızları.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Borik asidin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	7
Şekil 2.2	: CaSO_4 'ın sudaki çözünürlüğü	9
Şekil 2.3	: Büyüyen bir kristal yüzeyinde konsantrasyon dağılımı	12
Şekil 2.4	: Durgun ortam tek kristal hücresi	14
Şekil 2.5	: Kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi için kullanılan tek kristal ölçüm yönteminin deney düzeneği	15
Şekil 2.6	: Durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi	15
Şekil 2.7	: Akışkan yatak deney düzeneği	17
Şekil 2.8	: Döner disk	18
Şekil 2.9	: MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi	19
Şekil 2.10	: Sayı yoğunluğu grafiği.....	21
Şekil 3.1	: Kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi için kullanılan tek kristal ölçüm yönteminin deney düzeneği	24
Şekil 3.2	: Deneyde kullanılan hücre	25
Şekil 3.3	: Akışkan yataklı deney düzeneği	26
Şekil 4.1	: Durgun ortam tek kristal hücresinde borik asit kristalinin büyüme/ çözünme davranışı (Saf ortam).....	30
Şekil 4.2	: Durgun ortam tek kristal hücresinde borik asit kristalinin büyüme/ çözünme davranışı (%0,5 kalsiyum propiyonatlı ortam)	31
Şekil 4.3	: Durgun ortam tek kristal hücresinde borik asit kristalinin büyüme/ çözünme davranışı (%1,0 kalsiyum propiyonatlı ortam)	32
Şekil 4.4	: Durgun ortam tek kristal hücresinde borik asit kristalinin büyüme/ çözünme davranışı (%1,5 kalsiyum propiyonatlı ortam)	33
Şekil 4.5	: Tek kristal hücresindeki kalsiyum propiyonat içermeyen çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme/çözünme hızı değişimi..	34
Şekil 4.6	: Tek kristal hücresindeki %0,5 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme/çözünme hızı değişimi..	34
Şekil 4.7	: Tek kristal hücresindeki %1,0 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme/çözünme hızı değişimi..	35
Şekil 4.8	: Tek kristal hücresindeki %1,5 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme/çözünme hızı değişimi..	35
Şekil 4.9	: Akışkan yatak içerisindeki kalsiyum propiyonat içermeyen çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme/çözünme hızı değişimi..	36
Şekil 4.10	: Akışkan yatak içerisindeki %0,5 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme/çözünme hızı değişimi..	36
Şekil 4.11	: Akışkan yatak içerisindeki %1,0 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme/çözünme hızı değişimi..	37
Şekil 4.12	: Akışkan yatak içerisindeki %1,5 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme/çözünme hızı değişimi..	37
Şekil 4.13	: Tek kristal hücresinde doygunluk sıcaklıklarının belirlenmesi a) Saf ortam b) %0,5 kalsiyum propiyonat c) %1,0 kalsiyum propiyonat d) %1,5 kalsiyum propiyonat	38

Şekil 4.14	: Akışkan yataklı kristal hücresinde doygunluk sıcaklıklarının belirlenmesi a) Saf ortam b) %0,5 kalsiyum propiyonat c) %1,0 kalsiyum propiyonat d) %1,5 kalsiyum propiyonat	39
Şekil 4.15	: Tek kristal hücresindeki kristal büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi (Ortam: Saf borik asit çözeltisi)	40
Şekil 4.16	: Tek kristal hücresindeki kristal büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi (Ortam: %0,5 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisi).....	40
Şekil 4.17	: Tek kristal hücresindeki kristal büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi (Ortam: %1,0 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisi).....	41
Şekil 4.18	: Tek kristal hücresindeki kristal büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi (Ortam: %1,5 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisi).....	41
Şekil 4.19	: Tek kristal hücresindeki 4 farklı yapıdaki çözeltide kristal büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişiminin toplu gösterimi	42
Şekil 4.20	: Akışkan yataktaki kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi (Ortam: Saf borik asit çözeltisi)	43
Şekil 4.21	: Akışkan yataktaki kristal büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi (Ortam: %0,5 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisi).....	43
Şekil 4.22	: Akışkan yataktaki kristal büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi (Ortam: %1,0 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisi).....	44
Şekil 4.23	: Akışkan yataktaki kristal büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi (Ortam: %1,5 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisi).....	44
Şekil 4.24	: Akışkan yataktaki 4 farklı yapıdaki çözeltide kristal büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişiminin toplu gösterimi	45
Şekil 4.25	: Tek kristal hücresindeki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: Saf borik asit çözeltisi)	46
Şekil 4.26	: Tek kristal hücresindeki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %0,5 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi)	47
Şekil 4.27	: Tek kristal hücresindeki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %1,0 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi)	47
Şekil 4.28	: Tek kristal hücresindeki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %1,5 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi)	47
Şekil 4.29	: Akışkan yataktaki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: Saf borik asit çözeltisi)	49
Şekil 4.30	: Akışkan yataktaki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %0,5 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi)	49
Şekil 4.31	: Akışkan yataktaki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %1,0 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi)	49
Şekil 4.32	: Akışkan yataktaki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %1,5 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi)	50
Şekil 5.1	: Tek kristal büyüme hücresinde yapılan deneylerde yakın büyüme hızlarına sahip kristal görselleri	52
Şekil A.1	: Tek kristal hücresinde doygun borik asit çözeltisinde kristallerin büyüme / çözünme şekilleri (Saf ortam).....	65

Şekil A.2	: Tek kristal hücreinde %0,5 kalsiyum propiyonatlı doymuş borik asit çözeltisinde kristallerin büyüme / çözünme şekli.....	69
Şekil A.3	: Tek kristal hücreinde %1,0 kalsiyum propiyonatlı doymuş borik asit çözeltisinde kristallerin büyüme / çözünme şekli.....	73
Şekil A.4	: Tek kristal hücreinde %1,5 kalsiyum propiyonatlı doymuş borik asit çözeltisinde kristallerin büyüme / çözünme şekli.....	77

KALSİYUM PROPİYONATIN BORİK ASİT KRİTAL BÜYÜMESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Türkiye'nin zengin bor yataklarına sahip olmasından dolayı bor ve türevlerinin üretilmesi önem kazanmaktadır. Değerli bor bileşiklerinden biri olan borik asit ülkemizde üretilmekte olup kristalizasyon işleminde bazı sorunlara sahiptir. Karşılaşılan en önemli sorunlar dentritik yapısal büyüme ve sekonder nükleasyon ile ürünün ortalama partikül boyutunun düşmesi, kristal ürünün aglomerasyonu, oluşan kristallerin yapı içine çözelti hapsetmesi, kekleşme ve safsızlıklardır. Sözü edilen sorunlardan en kolay çözüleni safsızlığın azaltılmasıdır.

Birçok bor kimyasalının üretiminde kullanılan borik asit, Türkiye'de ve Avrupa'da, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Kolemanitten sülfürik asit kullanımı ile borik asit üretiminde karşılaşılan en önemli sorun, cevherdeki magnezyumlu bileşiklerin kullanılan asitle reaksiyona girerek çözeltide çözünürlüğü çok yüksek olan $MgSO_4$ oluşturmalarıdır. Prosesten hiçbir doğal çıkışı olmayan $MgSO_4$ 'ün konsantrasyonu prosesten çözelti atılması ile dengelenmekte, bu çözelti kaybı ise proses veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Borik asidin, kolemanit cevherinden eldesinde verimi düşüren Mg safsızlıklarını azaltabilmek amacı ile proseste nasıl değişiklikler yapılabileceği daha önceki çalışmalarda araştırılmıştı. İlk adım olarak zayıf asit olan ve kolemanit cevherindeki kil minerallerine etki etmeyen propiyonik asit kullanımıyla klasik prosese alternatif oluşturulma yoluna gidilmişti. Ortamda kalsiyum propiyonat bulundurulmasına dayanan yeni üretim prosesinde çözeltiye safsızlık geçişi azaltılarak ürün kalitesinin ve proses veriminin yükseltilebileceği ve prosesin çevresel etkisinin azaltılabileceği gösterilmişti. Ancak ortama eklenen kalsiyum propiyonatin borik asitin kristalizasyonuna etkisi bilinmemektedir.

Bu çalışmada ise kalsiyum propiyonatin borik asit kristallerinin büyüme ve çözünme davranışlarında etkisinin olup olmadığı konusunda araştırılmaya girilmiştir. Borik asit kristalinin büyüme hızı, hücre içinde tek kristal büyütme yöntemi ve akışkan yataklı hücrede büyütme yöntemi ile kalsiyum propiyonat varlığında incelenmiştir. Saf ortamda yapılan büyüme hızı ölçümleri ile çözeltiye farklı konsantrasyonlarda kalsiyum propiyonat eklenmesi halinde gerçekleştirilen büyüme hızları karşılaştırılmıştır. Aşırı doygunluğun ve farklı konsantrasyonlara sahip kalsiyum propiyonat varlığının kristal üzerindeki etkileri her iki yöntemle yapılan deneyler sonrası elde edilen fotoğraflar ve ölçümlerle tespit edilmiştir. Elde edilen veriler ışığında ortamda kalsiyum propiyonat varlığının borik asit kristal büyümesine belirgin fark yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

DETERMINATION OF GROWTH RATE OF BORIC ACID CRYSTALS IN THE PRESENCE OF CALCIUM PROPIONATE

SUMMARY

Turkey has the largest borate reserves in the world. So, it becomes more important to produce boron and its derivatives. Boric acid is a naturally occurring compound containing the elements boron, oxygen and hydrogen. It is one of the most commonly produced borates in our country but there are some problems during the crystallization. The most important problems are dendritic growth and decreasing the mean particle size with secondary nucleation, crystal agglomeration, caking tendency and high level of impurities. The problems above, the easiest one to solve is decreasing the impurities.

Boric acid is produced in Turkey and Europe mainly by the reaction of colemanite with sulfuric acid leading to crystallization of gypsum. The most important problem in boric acid production from colemanite ores with H_2SO_4 is the formation of MgSO_4 coming from the gang mineral (magnesium borate and clay minerals). The amount of MgSO_4 is balanced by the discharge of the solution from the process and this leads to decrease the efficiency of the process.

For decreasing the magnesium impurity in a current boric acid production process from colemanite ore, a new applicable process development that can be an alternative to the conventional one was investigated. It has been assumed that the accumulation of magnesium impurity in the system may have been controlled by the use of propionic acids, which does not decompose the clay minerals in the colemanite ores. It was shown that product quality and process efficiency could be increased and the environmental impact of the process could be decreased by decreasing the impurity intake of the solution in the new boric acid production process based on the reaction of colemanite ore with sulfuric acid in the presence of calcium propionate. However, it can be seen that there were not any systematical experiment work about effects of calcium propionate on the boric acid crystallization.

The aim of this study is to investigate whether the presence of calcium propionate can effects growth and dissolution behaviour of boric acid crystals. Growth rates of boric acid are studied in single crystal growth cell and in a dense fluidized bed in the presence of calcium propionate. It was compared the growth rate in the presence of different calcium propionate concentration. The effects of supersaturation and in the presence of different concentration of propionic acid on the boric acid crystals are evaluated from the photographs and measurements taken during the experiments of two methods. It was observed that the presence of calcium propionate was not affected the growth behaviour of boric acid crystal, significantly.

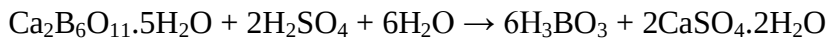
1. GİRİŞ

Bor endüstriyel açıdan dünyadaki en önemli ve oldukça ender bulunan elementlerden biridir. Yeryüzündeki en büyük bor mineralleri rezervleri Türkiye’de bulunmaktadır ve dünya rezervinin %72’sine sahiptir. Bu rezerv, Türkiye'nin sanayileşmesine ve kalkınmasına katkıda bulunabilecek büyük bir potansiyeldir. Ekonomik değeri olan bor mineralleri genellikle kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerinin boratları halinde bulunurlar. Borun çok sayıda bileşiği olmasına rağmen, endüstride büyük miktarlarda üretilen ve uluslararası pazarda söz sahibi olan beş ana bor cevheri vardır. Türkiye kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) cevherleri bakımından çok zengin olup bu cevherlerden kolemanit ve tinkal kullanılarak temel bor kimyasalları olan borik asit ve boraks penta ve deka hidratlar üretilmektedir. Diğer bor bileşikleri ise genellikle bu üç ana bileşikten üretilir.

Borik asit (H_3BO_3), endüstride B_2O_3 kaynağı olarak en çok kullanılan bor bileşiklerinden biridir ve bor minerallerinin değişik asit çözeltileriyle reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [1,2].

Borik asit, pek çok bor türevinin sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir. En önemli tüketim alanı cam ve seramik endüstrisi olup, bor türevlerinin hazırlanması, kozmetik sanayi, nükleer teknoloji, tekstil ve metal endüstrisi ile tarımda geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Türkiye’de borik asit, kolemanitin ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sülfürik asit (H_2SO_4) ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir ve bu heterojen (katı-sıvı) reaksiyon aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.



Kolemanitin sıcak H_2SO_4 çözeltileriyle reaksiyonu sonucunda oluşan borik asit çözeltide kalırken, çözünürlüğü düşük olan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltide doymunluk (veya belirli bir aşırı doymunluk) değerine ulaşarak kristallenmektedir. 80-95°C’lerde

yürütülen reaksiyonda çöken jips filtrasyon ile ayrıldıktan sonra, berrak çözelti soğutulularak borik asit kristallendirilmektedir.

Kolemanitten borik asit üretiminde kullanılan mevcut yöntemdeki en önemli sorun kolemanit cevheri içindeki yan minerallerin reaksiyon ortamında bozunarak safsızlık sorunu yaratmasıdır. Proseste kullanılan sülfürik asit yalnızca kolemanit minerali ile değil cevherdeki kil mineralleriyle de reaksiyona girmekte ve bir yandan silis jeli oluştururken bir yandan da ortamda yüksek çözünürlüğe sahip prosesin herhangi bir kademesinde çöktürülmesi mümkün olmayan $MgSO_4$ ve az miktarda Na_2SO_4 oluşmaktadır. Özellikle yüksek çözünürlüklü safsızlıkların çözeltideki konsantrasyonları gittikçe artmakta ve bu durum, ürün kalitesinin istenilen değerde tutulabilmesi için proseste çözelti deşarjına sebep olmakta, bu nedenle proses verimi düşmekte ve çevresel problemler ortaya çıkmaktadır.

Borik asit çözeltilerine magnezyum geçtikten sonra alınabilecek önlemler sınırlıdır. Çevresel ve ekonomik açıdan en uygun çözüm, çözeltiye minimum miktarda Mg geçişini sağlamak, yani reaksiyonun cevherdeki yan minerallere etki etmeyen ortamda yürütülmesidir. Bu koşul, cevherin yan mineralleri etkilemeyecek kadar zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli asitlerle reaksiyonuna dayanır. Ayrıca, sülfürik asitin fazla korozyona sebep olmasından ötürü borik asitin maliyet fiyatı oldukça artmaktadır.

Bu nedenlerle yapılan çalışmalarda, zayıf bir asit olan ve kolemanit cevherindeki kil minerallerine etki etmeyen propiyonik asit kullanımıyla sisteme giren magnezyum konsantrasyonunun azaltılabileceği belirlenmiştir [3]. Ancak ortama eklenen kalsiyum propiyonatın borik asitin kristalizasyonuna etkisi bilinmemektedir.

Çalışmamızın amacı borik asitin kalsiyum propiyonat varlığındaki kristal büyüme mekanizmasını ve kinetiğini aydınlatmaktır. Bu amaçla borik asitin saf ortamda yapılan büyüme hızı ölçümleri ile çözeltiye farklı konsantrasyonlarda kalsiyum propiyonat eklenmesi halinde gerçekleştirilen büyüme hızları karşılaştırılmıştır. Farklı konsantrasyondaki kalsiyum propiyonat varlığının, borik asit kristallerinin dış görünüş ve büyüme-çözünme hızı özelliklerinin değişimine etkisi incelenmiştir.

Kristal büyüme hızı ölçümleri 2 ayrı yöntemle yapılmıştır; bunlar tek kristal hücresinde ve akışkan yataklı hücrede gerçekleştirilen ölçümlerdir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Bor Minerallerinin Yapısı

Atom ağırlığı çok küçük (10,811g/mol) olan bor elementi, metalik ve metalik olmayan (ametal) özelliklere sahiptir. Bor doğada en az bulunan ve en kararsız elementlerden birisidir ve yer kabuğundaki ortalama miktarının 10 ppm'den az olduğu öngörülmüştür. Buna karşın bor, her türlü jeolojik ortamda oluşan minerallerde bulunur [4].

Dünyanın birçok yerinde bor mineralleri eser miktarda görülmüştür. Öte yandan, ekonomik boyuttaki bor yataklarına Türkiye (Batı Anadolu), ABD (Kaliforniya), Sovyetler Birliği, Kanada, Arjantin, Şili, Bolivya, Peru, Tibet, Çin, Hindistan, İran, Suriye, Yeni Zelanda, Yeni Gine, İtalya, Japonya, Almanya ve Britanya adalarında rastlanmıştır [5].

Türkiye'nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Bu borat yatakları, Marmara Denizi'nin güneyinde Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır [5].

Bor mineralleri doğada asla serbest halde bulunmaz, her zaman oksitleri şeklinde bulunur. Diğer elementlerin oksitleri ile kombinasyonundan ise borat bileşikleri oluşur. Bor bileşikleri endüstrinin farklı branşlarında kullanılırken bor içeren cevherlerden elde edilir [6].

Bor cevher yataklarının oluşum nedeni volkanik olup, volkanik faaliyetler sırasında uçuculuğu yüksek tüm maddeler buhar fazı olarak dışarı çıkarlar. Çıkan fazlar içinde yüksek uçuculuklu borik asit kaçınılmaz olarak bulunurken, alkali metallerin (Na, K, Li) klorür, bromür ve karbonatları buna refakat ederler. Bu gazın yoğunlaşması ile oluşan göller, alkali göller olarak isimlendirilir ve birçok kimyasal maddenin üretim kaynağını oluştururlar. ABD'deki Searles gölü bu oluşumun tipik bir örneğidir [7].

Kolemanit cevherinin işlenmesindeki en önemli sorun kalsiyum harici katyonların oluşturduğu minerallerin de prosese girmesidir. Proseslerde sorun yaratan en önemli mineraller magnezyum boratlardır. Çünkü bu mineraller tıpkı kolemanit gibi asitlerle

reaksiyona girerek borik asit oluştururken, yan ürün olarak çözünürlüğü yüksek magnezyum tuzlarını oluşturur [7].

Bor elementi 200 civarında mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik değeri olan bor mineralleri, genellikle, kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerinin boratları halinde bulunurlar [8]. Doğada bulunan bor bileşikleri içinde ticari önemi olan bor mineralleri, tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, szaybelit, hidroborasit ve kernit olarak sıralanabilir [5].

Bu mineraller, dünyada sınırlı sayıda ülke tarafından üretilmekte ve dünya üretiminin %80'i ABD ve Türkiye tarafından gerçekleştirilmektedir. Doğada bulunan en önemli bor mineralleri ve bulundukları bölgeler Çizelge 2.1'de verilmiştir [9].

Çizelge 2.1 : Ticari önemi olan bor mineralleri.

Mineral	Kimyasal Formülü	% B₂O₃	Bulunduğı Bölgeler
Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	Türkiye,ABD,Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	Türkiye,ABD,Meksika
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	ABD,Arjantin,Türkiye
Uleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Türkiye,ABD,şili
Probertit	NaCaB ₃ O ₉ .5H ₂ O	49,6	ABD,Türkiye
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Türkiye,Rusya
Szaybelit	MgBO ₂ OH	41,4	Kazakistan,Çin
Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	İtalya,Kuzey Amerika
Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Türkiye,Kuzey Amerika

2.2 Kolemanit Konsantresi ve Kil Mineralleri

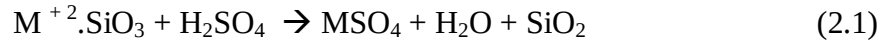
Kolemanit, monoklinik kristal yapısı ile $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahiptir ve genelde borik asit üretiminde kullanılır [10].

Türkiye’de önemli kolemanit yatakları Emet, Bigadiç ve Kestelek civarında bulunmaktadır [7]. Kolemanit cevherinin borik asit üretiminde kullanılabilmesi için öncelikle cevher zenginleştirme yöntemleri ile konsantre edilmesi gerekmektedir.

Bu zenginleştirme işleminin gerçekleşmesiyle cevher içerisindeki yan mineraller %20 civarına düşürülmektedir.

Kolemanit cevherinde ana mineralin haricinde değişik cinsten kil mineralleri de mevcuttur. Kil mineralleri temelde demir, alüminyum ve magnezyum hidratlı silikatlardan oluşur.

Kolemanit cevherinin asitlerle reaksiyonlarında kolemanit cevheri içinde bulunan killerin çözeltiye geçişi iki farklı şekilde olur. Birincisi killerin reaksiyon koşullarında (pH, sıcaklık) reaksiyona giren asitlerle bozunmasıdır.



İkincisi ise killerin reaksiyon koşullarındaki borik asit çözeltisinde çözünmesidir.

Doğal koşullarda kolemanit mineraline hiçbir yan etkisi olmayan, hatta su geçirmezlik özelliği nedeniyle çok zaman onun yapısını koruyan bu kil mineralleri, borik asit üretim proseslerinde sorunlar yaratabilmektedir. Bunlardan başlıcası filtrasyon sorunudur. Varlıkları nedeniyle oluşan düşük filtrasyon hızları, gerekli filtre alanlarını büyütürken, yüksek yüzey alanları nedeniyle fazla çözelti adsorpsiyonuna neden olarak kayıpları arttırırlar. Bu sorunların çözülmesinde filtre alanlarının büyütülmesi ve yeterli yıkama koşullarının yaratılması yardımcı olabilir. Ayrıca propiyonik asit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda pH’ın etkisiyle cevherde bulunan killerin bozunma hızlarında düşme olmaktadır [3].

2.3 Borik Asit Yapısı

Borik asit, borasik asit veya ortoborik asit olarak da adlandırılır, borun zayıf bir asididir. Kimyasal formülü H_3BO_3 şeklinde yazılır ve beyaz toz halinde suda çözünebilir formda bulunur. Molekül ağırlığı 61,83g/mol-g, B_2O_3 içeriği %56,3, özgül ağırlığı $1,51g/cm^3$ ($20^\circ C$), oluşum ısısı -1094,3 kJ/mol ve çözünme ısısı +22,2 kJ/mol'dür [11].

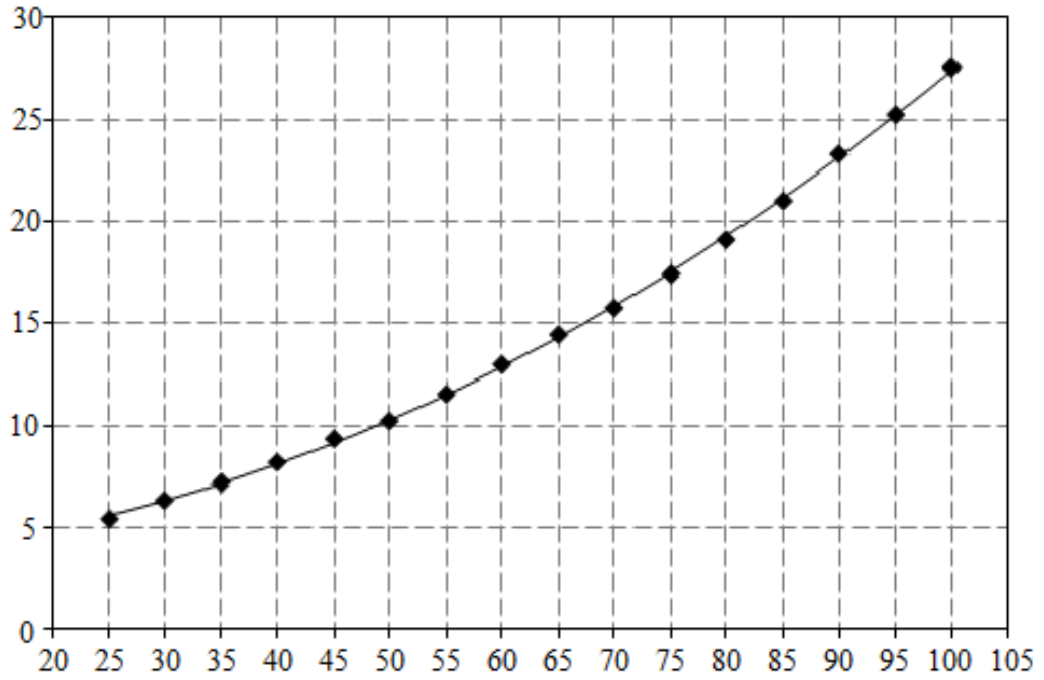
Borik asidin oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de artış göstermiştir.

Borik asitin endüstriyel üretiminde, borik asit kristalizasyonu genellikle $80^\circ C$ civarında doymuş olan $88-90^\circ C$ 'deki borik asit çözeltisinin adyabatik olarak $35-40^\circ C$ 'ye soğutulması ile yürütülmektedir [12].

Çizelge 2.2, borik asidin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Sıcaklık-konsantrasyon ilişkisinin grafik gösterimi ise Şekil 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Borik asidin sudaki çözünürlüğü [13].

Sıcaklık ($^\circ C$)	Çözünürlük g/100g d.ç.	Sıcaklık ($^\circ C$)	Çözünürlük g/100g d.ç.
15	4,17	55	11,54
20	4,65	60	12,96
25	5,43	65	14,42
30	6,34	70	15,75
35	7,19	80	19,08
40	8,17	90	23,27
45	9,32	100	27,32
50	10,23	103,3	31,00



Şekil 2.1 : Borik asitin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi [14].

2.4 Kalsiyum Propiyonat Yapısı

Kuvvetli katyonla zayıf anyonun tuzu olan kalsiyum propiyonat ($C_6H_{10}CaO_4$) beyaz, kristal toz görünümündedir. Molekül ağırlığı 186,22 g/mol-g ve sulu çözeltisinin pH değerleri 8-10 arasındadır [15-16].

Kalsiyum propiyonatın sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir ve sıcaklık değişiminden çok az etkilenmektedir. Bu özelliği sayesinde propiyonik asitle kolemanitten borik asit üretiminde kalsiyum propiyonat çökmesi gözlenmeden borik asit kristalizasyonu mümkün olmaktadır.

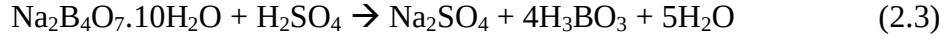
2.5 Borik Asit Üretim Yöntemleri

Borik asit üretiminin ham maddeleri alkali ve toprak alkali borat mineralleridir. Borat iyonları içeren sulardan da borik asit üretimi yapılabilir. Borik asidin genel üretim yöntemi anorganik borat cevherinin, mineral asitlerle reaksiyona sokulmasına dayanır [17].

Bor rezervleri genellikle kolemanit ve tinkal olup, Türkiye’de kolemanitten borik asit üretimi yapılmaktadır.

2.5.1 Tinkalden borik asit üretimi

Tinkalden borik asit üretimi Eşitlik 2.3’de verilen reaksiyon denklemine göre yapılmaktadır. Tinkalin sülfürik asit ile bir araya gelmesiyle oluşan sodyum sülfat ve borik asit çözeltiden ayrı ayrı kristallendirilerek bu iki ürün elde edilmektedir.

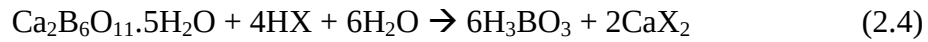


Bu denkleme göre 1 mol H_2SO_4 kullanılarak 4 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Kolemanitten borik asit üretiminde ise 1 mol H_2SO_4 kullanılarak 3 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Buna göre tinkal ile 1 mol daha fazla H_3BO_3 üretimi sağlanmaktadır. Ayrıca tinkal kullanımı sonucu açığa çıkan sodyum sülfatın ticari değeri bulunurken, kolemanit kullanımında açığa çıkan jipsin ticari değeri bulunmamaktadır ve atık madde problemi yaratmaktadır. Fakat jips çok düşük çözünürlüğe sahip olduğu için kolayca ayrılmakta ve proseste sorun yaşatmamaktadır [18].

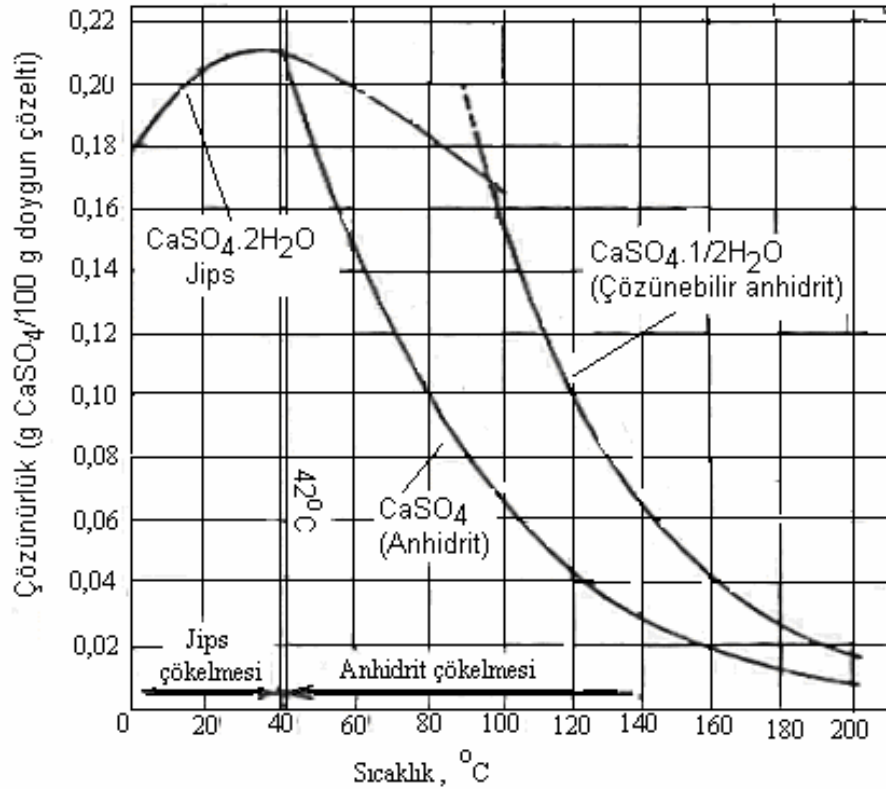
Ülkemizde, tinkale oranla kolemanit rezervlerinin daha yüksek olması ve Na_2SO_4 kaynaklarının çok yüksek ve üretiminin çok ucuz olması nedeni ile kolemanit kullanılarak yapılacak üretimi daha uygun kılmaktadır.

2.5.2 Kolemanitten borik asit üretimi

Borik asidin kolemanitten üretimi Eşitlik 2.4’de verilen reaksiyona göre borik asitten daha kuvvetli bir asidin kolemanit ile reaksiyonu sonucu gerçekleşebilmektedir.



Endüstride eşitlikte verilen reaksiyonda kullanılan kuvvetli asit sülfürik asittir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan borik asit çözeltide kalırken, çözünürlüğü düşük olan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltide doymuluk değerine ulaşarak kristallenir ve cevherdeki asitte çözünmeyen diğer maddelerle birlikte filtrasyonla çözeltiden ayrılır. Çözeltide kalan borik asit ise 35-45°C’de kristallendirilerek elde edilir. Şekil 2.2’de CaSO_4 ’ün sudaki çözünürlüğü verilmiştir.



Şekil 2.2 : CaSO₄'ın sudaki çözünürlüğü [19].

Kolemanitten borik asit üretiminde kullanılan mevcut yöntemdeki en önemli sorun kolemanit cevheri içindeki yan minerallerin reaksiyon ortamında bozunarak safsızlık sorunu yaratmasıdır. Özellikle yüksek çözünürlüklü safsızlıkların çözeltideki konsantrasyonları gittikçe artmakta ve bu durum, ürün kalitesinin istenilen değerde tutulabilmesi için proseste çözelti deşarjına sebep olmakta, bu nedenle proses verimi düşmekte ve çevresel problemler ortaya çıkmaktadır.

2.5.2.1 Sülfürik asit ile borik asit üretiminde oluşan safsızlıklar ve jipsin etkileri

Borik asit üretim prosesinin diğer önemli özelliği jips oluşumunun sağlanmasıdır. Hemihidrat yapısındaki kalsiyum sülfat çökmesi filtrasyon hızını etkilemesinin yanında sistemin su dengesini olumsuz yönde etkilemektedir. Jips oluşumu borik asit üretim prosesinde sistemden su çıkışını artırarak yıkama amaçlı su girdi miktarını artırdığı için avantajlıdır. Bu nedenle hemihidrat oluşumu engellenmeye çalışılır ve reaksiyon sıcaklığı dihidrat-hemihidrat sıcaklığı olan 97°C'nin altında tutulur. Yüksek reaksiyon sıcaklıkları hemihidrat oluşumuna imkan verdiğinden dolayı reaksiyon sıcaklığı uygun seçilmelidir. Hemihidratın çözünürlüğü jipsten daha yüksek olduğundan kristalizasyona giren çözeltideki CaSO₄ konsantrasyonunun

artmasına ve kristalizasyon sırasında sıcaklığın düşmesi nedeni ile jips halinde çökerek ürünü CaSO_4 açısından kirletmesine neden olmaktadır. Su dengesi haricinde, hemihidratın çok yüksek aşırı doymunluk eğilimi nedeniyle ürün borik asidin kirlenme riskinin artmasında bu sıcaklık seçiminde rol oynar. Hemihidrat oluşumu sıcaklığı ortamdaki H_2SO_4 fazlalığı nedeniyle de düştüğü için üretim proseslerinde, hemihidrat oluşumunun tamamen engellendiği sıcaklık olan 88-92°C'ler arasında çalışılır [20].

Yan minerallerin H_2SO_4 ile reaksiyonu ile çözeltiye geçen iyonlar, prosesin verimini etkilemektedir;

Stronsiyum boratların bozundurulması ile düşük çözünürlüklü SrSO_4 katı halde sistemden ayrılırken, magnezyum boratlar ve dolomitin bozundurulması ile oluşan MgSO_4 için doğal çıkış yolu mevcut değildir. Ana çözeltide konsantrasyonu giderek artan MgSO_4 ürün saflığını düşürmektedir. Oluşan MgSO_4 başka türlü uzaklaştırılmadığında çözelti ile atılması yoluna gidilir. Bu atıkta verim kaybına neden olmaktadır.

Kil minerallerinin H_2SO_4 ile bozundurulması SiO_2 jeli açığa çıkartır. Çözünmeden kalan SiO_2 filtrasyon hızını düşürmektedir.

Borik asit kristallerindeki en önemli safsızlık olan sülfat iki farklı nedenle oluşmaktadır. Birinci neden, reaksiyon sırasında oluşan düşük çözünürlüklü sülfatların (örneğin kalsiyum sülfat dihidrat ve stronsiyum sülfat gibi) reaksiyon aşamasında çökmesini tamamlamayarak aşırı doymun halde kalması ve bu aşırı doymunluğun kristalizasyon aşamasında giderilerek kristallerle birlikte çökmesidir. Bu çökelti halindeki sülfat safsızlığını üründen gidermek pratik açıdan mümkün değildir. Bu nedenle kristal içinde oluşacak bu tip sülfatlı tuz çökmesinin engellenmesi, aşırı doymunluklarının engellenmesi ile sağlanabilir. İkinci neden, kolemanitin H_2SO_4 ile reaksiyonu sırasında oluşan ve çöktürülmesi o koşullarda mümkün olmayan sülfatlı tuzların oluşumudur. Bu tuzların en etkin olanı magnezyum sülfat olup, az miktardaki sodyum ve potasyum sülfatlar da bu işleme katılır. Borik asit kristallerinin santrifüjlenmeden önce su ile yıkanarak çözünebilir safsızlıklardan kurtarılması gerekir. Çözünebilir sülfatlı tuzların yıkanarak ayrılması teorik olarak çok kolay gözükmesine rağmen, borik asit üretim prosesinde bazı zorluklar gösterir. En büyük zorluk yıkama için kullanılabilecek su miktarının sınırlı

olması veya fazla su kullanımının prosesin su dengesini bozarak atık çözelti oluşumuna ve bu nedenle H_3BO_3 kayıplarından ötürü proses veriminin düşmesine sebep olmasıdır.

Bu sorunlar değerlendirildiğinde, cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek bir reaksiyon ortamına ihtiyaç duyulduğu söylenebilir. Kolemanitten borik asit üretiminde ürün kalitesinin düzelmesi için alınan önlemler ya verimin düşmesine ya da üretim maliyetinin artmasına neden olmaktadır. Çözeltiye geçen bu safsızlıklar kolemanit cevherinin sülfürik asit ile olan reaksiyonu sırasında meydana gelen yan reaksiyonlarla meydana gelmektedir. En az safsızlık geçişini sağlamak için ortamda kalsiyum propiyonat bulundurulması sonucuna varılmıştır [3]. Bu durumda, yan minerallere etki etmeyecek fakat borik asitten daha kuvvetli olan zayıf asitlerin bu reaksiyonda kullanılması gerektiği araştırılmıştır. Bu reaksiyon için en uygun asitler asetik asit, propiyonik asit gibi zayıf organik asitlerdir.

2.6 Kristal Büyüme Kinetiği

Kristalizasyon prosesinde, aşırı doymun çözelti oluşumu gerek şarttır. Sürekli proseslerde veya aşırı kristallerinin kullanılmadığı kesikli proseslerde nükleasyonun oluşumu ile yeter şartı sağlanan sistemde kaçınılmaz olarak kristal büyümesi başlar.

2.6.1 Kristal büyüme kinetiğinin temeli

Kristal büyüme hızı, birim zamanda kristal yüzeyine biriken madde miktarı olarak tanımlanır. Aşırı doymun bir ortamda oluşturulan bir nüklei, kritik boyutu geçer geçmez büyümeye başlar [21].

Kristal büyüme hızları 2 şekilde tanımlanır. Bunlar; lineer büyüme hızı (G) ve kütle transfer hızı (R) dır.

a)Lineer büyüme hızı, G: Kristalin belli yüzeyinin yüzeye dik doğrultudaki büyümesi olarak ifade edilir. Gelişigüzel kristallerde ise genellikle eşdeğer çapa göre hesaplanan ortalama yüzey büyüme hızı kullanılır. Bir kristal için her yüzeyinin farklı büyüme hızına sahip olması tek kristalin mikroskop altında yüzey büyüme hızlarının ölçümünü gerektirir.

$$G = dL/dt \quad (2.5)$$

b)Kütle transfer hızı, R: Birim zamanda birim kristal alanına çökelen madde miktarıdır. Tüm kristal topluluğundaki ortalama büyüme hızıdır. Bu ölçümler akışkan yataklı kristalizörlerde ve karıştırmalı akışkan kaplarda yapılabilir.

$$R = (1/A) \cdot (dm/dt) \quad (2.6)$$

Kristal büyümesi difüzyon ve reaksiyon olmak üzere 2 adımlı bir prosestir. İlk basamakta sıvı fazdan kristal yüzeyine kristal yapılı taşlarının aktarımı, ikinci basamakta ise difüzlenn yapı taşlarının kristal yapısına katılması gerçekleşmektedir. Bu iki temel adım farklı konsantrasyon itici güçleri altında oluşur ve Eşitlik 2.7 ve 2.8 ile açıklanır [22-25]. Çözeltilen kristal yüzeyine madde taşınımının ilk adım olduğunu ve bunu takiben kristal çözelti arayüzeyinde bir reaksiyon kademesinin bulunduğunu ileri sürdüler :

$$R = (1/A) \cdot (dm/dt) = k_d (C - C_i) \quad (2.7)$$

$$R = (1/A) \cdot (dm/dt) = k_r (C_i - C^*)^n \quad (2.8)$$

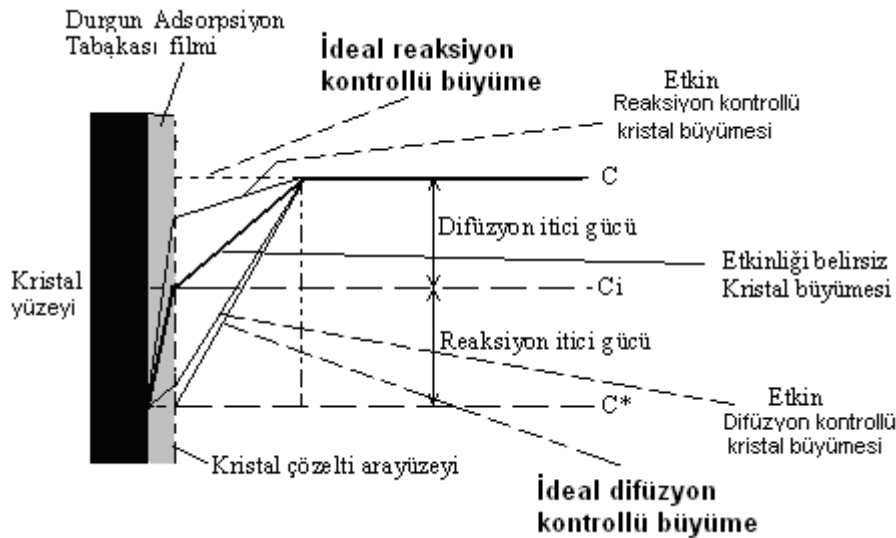
k_d : Difüzyon kütle transfer katsayısı

k_r : Yüzey reaksiyon hız sabiti

C_i : Kristal-çözelti arayüzeyi konsantrasyonu

C^* : Denge doygunluk konsantrasyonu

Şekil 2.3 kristal yüzeyi ile çözelti arasındaki konsantrasyon dağılımının reaksiyon ve difüzyon kademelerini göstermektedir [26].



Şekil 2.3: Büyüyen bir kristal yüzeyinde konsantrasyon dağılımı.

C_i ara konsantrasyonun ölçümünün zorluğundan dolayı toplam konsantrasyon farkını da $(C-C^*)$ olarak alırsak, genel kristal büyüme hız eşitliği Eşitlik 2.9 şeklinde yazılmaktadır.

$$R = 1/A \cdot dm/dt = K_G (C-C^*)^n \quad (2.9)$$

K_G : Toplam büyüme hız sabiti

n : Toplam büyüme hız mertebesi

Eşitlik 2.9'dan görüleceği gibi $n=1$ olursa büyüme difüzyon kontrollü, $n>1$ olursa büyüme reaksiyon kontrollü olur.

Lineer büyüme hızının aşırı doygunlukla değişimi aşağıdaki gibi gösterildiği göz önüne alındığında,

$$G = K_G (\Delta C)^n \quad (2.10)$$

Her iki tarafın logaritması alınırsa,

$$\log G = \log K_G + n \log(\Delta C) \quad (2.11)$$

eşitliği elde edilir.

Bu durumda uygun doğru denklemi türetilirse doğrunun eğimi büyüme hız mertebesini, kayımı ise büyüme hız sabitinin logaritmasını vermektedir.

Günümüzde difüzyon teorileri esas alınarak büyüyen bir kristalde üç olayın sırayla gerçekleştiği kabul edilir [27].

- Katının çözültiden kristal yüzeyine taşınımı,
- Yüzeydeki molekülün kristal şebekesi üzerinde bir yer bularak yerleşmesi
- Kristal yüzeyinden kristalizasyon ısının ortaya çıkması ve sisteme dağılması

2.6.2 Kristal büyüme hızlarının ölçülmesi

Kristal büyüme hızları 3 ana yöntemle ölçülür. Bunlar [28-30] :

-Durgun veya akışkan tipi tek kristal hücresinde belirli yüzeyin / yüzeylerin büyüme ve çözünme hızlarının kristalin boyutunda meydana gelen değişimin bir mikroskop yardımıyla takip edilmesiyle,

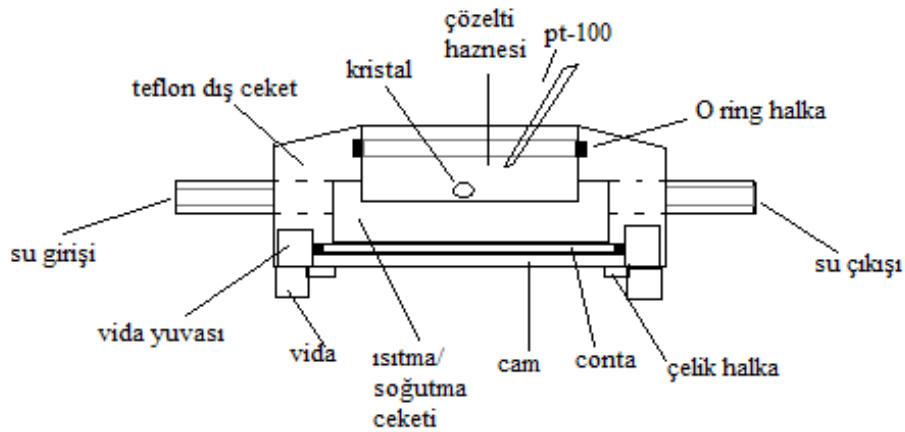
-Belirli boyutlu kristallerin ortalama büyüme / çözünme hız ölçüm yöntemleri (Akışkan yatak tipi kristalizörde, başlangıçtaki ağırlığı bilinen kristal kütlesinin, sisteme verilecek farklı aşırı doymunluk değerleri için, deney sonrasında ağırlığında meydana gelen değişiminin takip edilmesiyle)

-Tüm boyut bölgesindeki kristallerin ortalama büyüme hız ölçüm yöntemleri, (MSMPR tipi kristalizörde gerçekleşen kristalizasyon neticesinde elde edilen kristallerin boyut dağılımından faydalanılmasıyla)

Süspansiyon içindeki kristal büyüme kinetiği aşırı doymunluk ile kristal büyüme hızı arasındaki ilişkiyi inceler [31].

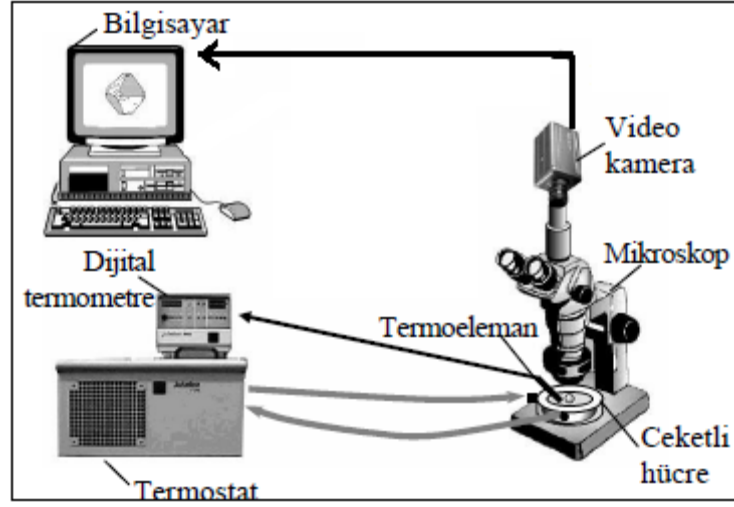
2.6.2.1 Kristal büyüme hızlarının tek kristal hücresinde ölçülmesi

Tek kristal hücresinde bireysel kristallerin büyüme hızı ölçülür, bu methodda mikroskop altında ya durgun ortamda ya da akış tipi hücrede kristalin ölçümleri alınır. Durgun ortam ölçüm sistemi aşırı doymunluk veya doymamışlık, hücre dışından sirküle edilen soğutma / ısıtma suyu ile hücre içinde sağlanır. Hücresinin yapısı Şekil 2.4’de verilmiştir. Hücre içinde aşırı doymunluk sağlandıktan sonra çözeltiye aşırı kristali atılarak büyümesi veya küçülmesi zamana karşı takip edilir. Kristalin başlangıç ve sonuç eşdeğer alanlarından büyüme ve çözünme hızlarına geçilir. Bu eşdeğer alanlar görüntü analiz sistemleri kullanılarak kolayca belirlenebilmektedirler.

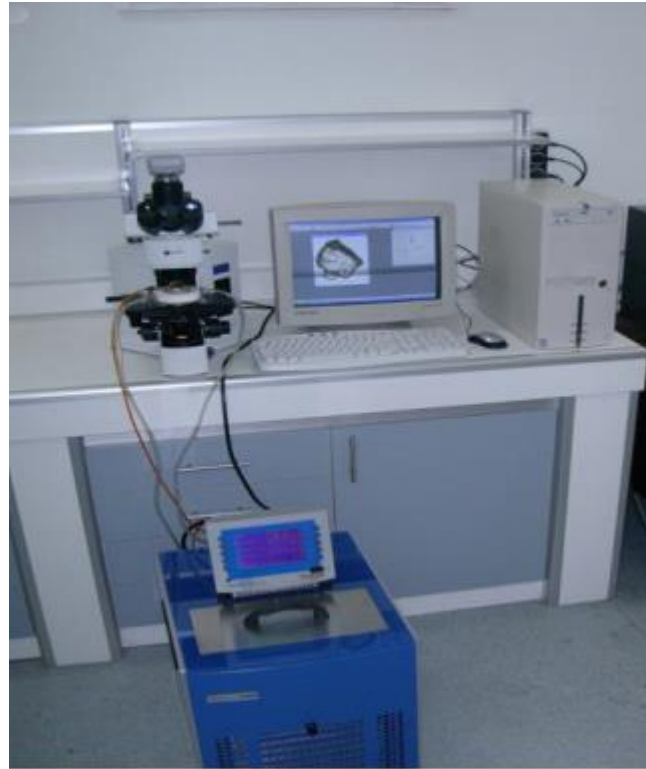


Şekil 2.4 : Durgun ortam tek kristal hücresi.

Durgun ortam tek kristal hücre sisteminin toplu görüntüleri Şekil 2.5 ve Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.5 : Kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi için kullanılan tek kristal ölçüm yönteminin deney düzeneği.



Şekil 2.6 : Durgun ortam tek kristal ölçüm sistemi.

Düzgün yüzeyli kristallerde yüzeyin lineer büyüme hızı (G) yüzeyin birim zamanda yer değişiminden (dL/dt) hesaplanır. Gelişigüzel yapıli kristallerde ise mikroskop objektifinden görülen ve ölçülen alanın değişiminden hareketle ortalama lineer

büyüme hızları belirlenir [32]. Bu durumda ölçülen alana eşdeğer daire çapları belirlenip daire çaplarının zamanla değişiminden (dD/dt) ortalama yüzey büyüme hızları belirlenir. Geçmişte bu alan ölçümleri görüntülerin fotoğraflarını çekip alanların planimetre ile ölçülmesine dayanıyordu. Bilgisayar destekli imaj analizör programları bu ölçümü çok basitleştirmiş ve çok duyarlı hale getirmiştir. Tek kristal hücresindeki ölçümlerle bireysel kristallerin büyüme ve çözünme davranışları incelenir. Kristal büyüme hızlarındaki saçılma, büyüme bozukluklarının oluşum şekli bu yöntemle belirlenebilir. Bu nedenle bilimsel araştırmalar için en önemli yöntemidir.

Tek kristal ölçümlerinde avantaj, büyüme hızının doğrudan kristal yüzeyi takibi ile ölçülmesidir. Dezavantajı ise, her bir kristalin farklı davranış göstermesinden dolayı farklı sonuçlar elde edilebilir. Bunlar kristal yüzeyindeki düzensizlikler ve aynı maddenin kristallerinin değişik büyüme hızlarına sahip olmasıdır [33].

2.6.2.2 Belirli boyutlu kristallerin ortalama büyüme hız ölçüm yöntemleri

Toplam büyüme hızlarının ölçülmesi için günümüzde laboratuvar ölçüsünde akışkan yataklı kristalizörler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle ağırlık veya hacim artışından faydalanarak hesaplamalar yapılabilir.

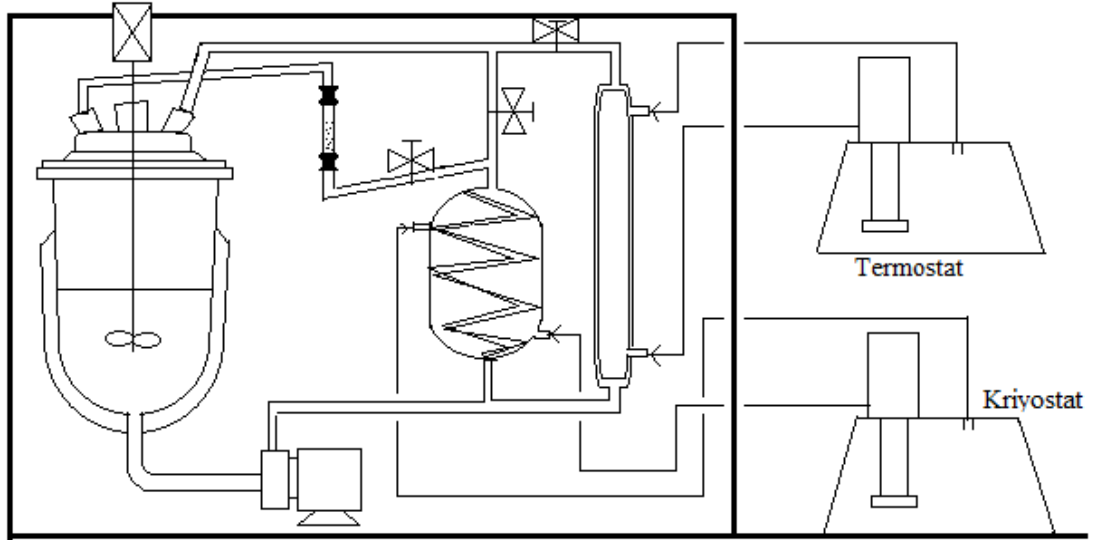
Akışkan yataklı kristal büyütme hücresinde büyüme hızlarının ölçümü

Bu metotta aynı boyutlu çok sayıdaki kristalin ortalama büyüme hızı ölçülür. Bu ölçümlerin belirlenmesinde ise ağırlık artışı esas alınır.

Birkaç gram civarında belirli elek aralığındaki aşırı kristallerinin, aşırı doymun çözelti ile akışkanlaştırılarak, bu aşırı doymunlukta büyütülmesinden ibarettir [34]. Ölçüm sistemi Şekil 2.7’de gösterildiği gibidir. Sistem; kristal büyümesi veya çözünmesi sırasında aşırı doymunluk değişiminin ihmal edilecek kadar küçük olmasını sağlayacak hacimdeki çözelti deposu (genelde 10-20 litre çözelti kapasiteli), termal dengenin sağlanması için termostatlara ısıtılan bir ısıtıcı ve kriostatla soğutulan bir soğutucu ikilisinden, sirkülasyon pompasından ve kullanılan aşırı kristallerinin kaçmasına izin vermeyen ölçüm hücresinden ibarettir. Soğutucudan gelen çözeltinin hücre içindeki hızı bir vana ile ayarlanabilmeli ve sıcaklığı en az 0,1°C duyarlılıkla ölçülmelidir.

Akışkan yataklı kristal büyüme hücresinde büyüme hızı ölçülürken, sistemde nükleasyonun olmadığı, büyüme hücresine konulan ve hücreden alınan kristallerin sayısının aynı olduğu, bütün kristallerin aynı boyuta ve aynı hacim şekil faktörüne sahip olduğu, bütün kristallerin aynı oranda büyüdüğü ve çözündüğü kabul edilmektedir [35].

Ölçüm hücresinin alt ve üstünde kristallerin kaçmasına izin vermeyecek elek konulmuştur. Elenerek sınıflandırılmış kristallerin tartılmış miktarı (genellikle 3-5 g kristal) hücre içine konur. Kararlı aşırı doymunluk / doymamışlık elde edilmeye kadar sisteme boş hücre konur. Kararlı koşullar elde edildiğinde boş hücre içinde tartılmış aşırı kristalleri olan hücre ile hızla değiştirilir. Akım hızı kristaller akışkanlaşacak şekilde ayarlanır ve deney genelde 10-20 dakika civarında sürdürülür.



Şekil 2.7 : Akışkan yatak deney düzeneği.

Büyüme ve çözünme hızları aşırı kristallerinin başlangıç ve sonuç ağırlıklarından aşağıda açıklandığı gibi hesaplanır. Hücreye konan L_0 ortalama boyutlu aşırı kristallerinin sayısı N ise ve ölçüm sırasında nükleasyon olmazsa:

$$\text{Başlangıç kristal ağırlığı : } m_0 = k_v \cdot \rho \cdot (L_0)^3 \cdot N \quad (2.12)$$

$$\text{Sonuç kristal ağırlığı : } m_1 = k_v \cdot \rho \cdot (L_1)^3 \cdot N \quad (2.13)$$

Lineer büyüme hızı (G) tanım olarak dL/dt [veya $(L_2 - L_1)/\Delta t$] olduğu ve büyüme sırasında hacim şekil faktörünün değişmediği göz önüne alınarak Eşitlik 2.14 elde edilir:

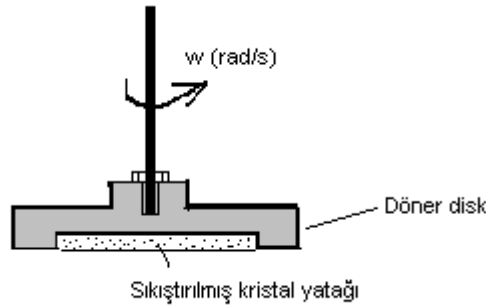
$$G = L_0/\Delta t [(m_1/m_0)^{(1/3)} - 1] \quad (2.14)$$

Akışkan yataklı kristal büyütme hücrelerinde sadece hücreye gelen çözeltinin sıcaklığı, deney süresi ve aşırı kristallerinin başlangıç ve sonuç ağırlıkları belirlenir. Eşitlik 2.14'e göre hesaplanan büyüme hızları sıcaklığa karşı çizilirse, büyümenin ve çözünmenin olmadığı sıcaklıktan çözeltinin doyma sıcaklığı belirlenir. O maddenin çözünürlük-sıcaklık eğrisinin eğiminden (dC^*/dT) yararlanılarak Eşitlik 2.15 bağıntısı kullanılarak $G-\Delta C$ grafiği oluşturulur. (Eşitlik 2.15'de dC^*/dT terimi söz konusu olan maddenin çözünürlük eğrisinin ele alınan bölgesindeki eğimidir.)

$$\Delta C = \Delta T \cdot (dC^*/dT) \quad (2.15)$$

Döner disk yöntemi ile kristal büyüme hızlarının ölçümü

Kristal büyüme/çözünme hızlarının ölçüldüğü döner disk Şekil 2.8'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.8 : Döner disk.

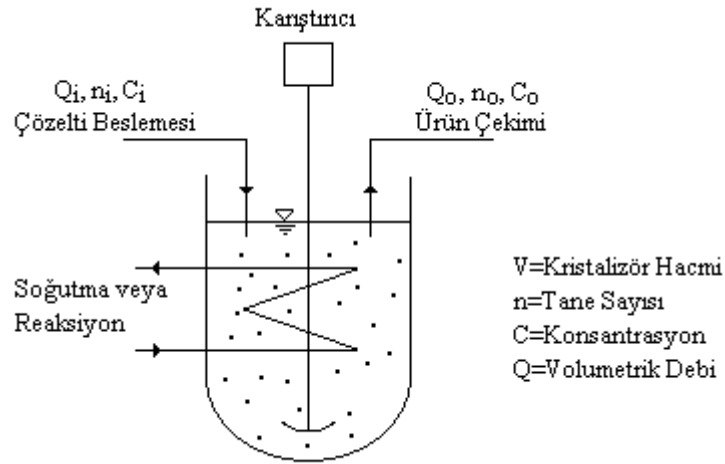
Disk malzemesi korozyon direncinin yüksekliği nedeniyle çoğunlukla pleksiglas veya teflondur. Ancak, ölçüm çözeltisine safsızlık vermediği sürece, farklı bir malzeme de (paslanmaz çelik vs. gibi) kullanılabilir. Disk boşluğuna tek bir kristal yapıştırılabileceği gibi genelde yapıldığı gibi kristal kümesi sıkıştırılır. Döner diskin daldığı çözelti hacmi yeterince yüksek tutularak ölçüm sırasında konsantrasyon değişiminin ihmal edilebilecek seviyede olması sağlanır. Döner diskin sabit hızlı bir karıştırıcı ile yatay doğrultuda düzgün dönmesinin sağlanması (dönerken yalpalanmaması) önemlidir. Ölçüm sabit sıcaklıktaki (genellikle 0,01°C duyarlılıkta) aşırı doymuş veya doymamış çözeltide ve laminar koşullarda ancak konvektif akımların önemli olmadığı durumda yani $w \cdot r^2 / \nu$ olarak ifade edilen Re sayısının $10^2 - 2 \cdot 10^5$ bölgesinde yapılır. Sabit, ancak değiştirilebilir, hızlı bir karıştırıcı ile

döndürülen disk aşırı doygunluğu belirli (veya deneyle belirlenen) çözeltiye daldırılarak ölçüm başlatılır. Ölçüm, 0,2 g civarında kristal büyüme veya çözünmesi olana kadar sürdürülür. Deney sonunda kristaller uygun şekilde kurutularak ağırlık değişimi belirlenir. Kütle transfer hızı $(1/A).(dm/dt)$ deney sonuçlarından hesaplanır.

2.6.2.3 Tüm boyut bölgesindeki kristallerin ortalama büyüme hız ölçüm yöntemleri

Mükemmel karıştırmalı (MSMPR tipi) pilot kristalizör kullanılarak sadece ortalama büyüme hızları değil aynı zamanda nükleasyon hızı hakkında da bilgi edinilir.

MSMPR tipi kristalizörde ele geçen ürünlerin partikül dağılımını anlamlı şekilde matematiksel olarak ifade edilmesini sağlayan sayı yoğunluğu teorisi uygulanmaktadır [36]. Kristalizör içindeki süspansiyon mükemmel şekilde karışmaktadır ve kararlı halde çalışmaktadır. Kristalizör hacmi sabit tutulmaktadır ve kırılmalar ve aşınmalar ihmal edilecek seviyededir. Şekil 2.9'da bu kabullerin geçerli olduğu bir MSMPR kristalizörü şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.9 : MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi.

Bu şartlar altında verilen bir boyut aralığındaki kristal sayısı, tane yoğunluğu olarak tanımlanır.

$$\lim_{(\Delta L \rightarrow 0)} \Delta N / \Delta L = dN / dL = n \quad (2.16)$$

Yatışkın haldeki bir kristalizörde, verilen boyut bölgesine giren kristal sayısı ile o bölgeden çıkan kristal sayısı eşit olmalıdır. V hacimli bir kristalizörde keyfi olarak

seçilen ΔL boyut bölgesinde, L_1 ve L_2 boyutundaki kristallerin sayı yoğunlukları n_1 ve n_2 , büyüme hızları G_1 ve G_2 olsun [37].

$$\Delta t \text{ süresince o bölgeye giren kristal sayısı} = V \cdot n_1 \cdot G_1 \cdot \Delta t + Q_i \cdot n_i \cdot \Delta L \cdot \Delta t \quad (2.17)$$

$$\Delta t \text{ süresince bölgeden çıkan kristal sayısı} = V \cdot n_2 \cdot G_2 \cdot \Delta t + Q_o \cdot n_o \cdot \Delta L \cdot \Delta t \quad (2.18)$$

Yatışkın hal sayı dengesi kuracak olursak;

$$V \cdot n_1 \cdot G_1 \cdot \Delta t + Q_i \cdot n_i \cdot \Delta L \cdot \Delta t = V \cdot n_2 \cdot G_2 \cdot \Delta t + Q_o \cdot n_o \cdot \Delta L \cdot \Delta t \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.29 düzenlenip ΔL değerinin sıfıra giden limit değeri kullanılırsa;

$$\lim(\Delta L \rightarrow 0) V(n_2 \cdot G_2 - n_1 \cdot G_1) = \Delta L(Q_i \cdot n_i - Q_o \cdot n_o) \quad (2.20)$$

ΔL sıfıra giderken n_1 ve n_2 'nin ortalama değeri aynı olur. Böylece sayı yoğunluğu denklemi Eşitlik 2.21 gibidir.

$$V \cdot d(nG)/dL = Q_i \cdot n_i - Q_o \cdot n_o \quad (2.21)$$

Besleme akımında aşırı kristali yoksa $Q_i \cdot n_i$ terimi sıfır olur. Kristalizördeki bekleme süresi $\tau = V/Q$ olduğu düşünülürse eşitliğin son hali:

$$\tau \cdot d(nG)/dL + n = 0 \quad (2.22)$$

Eşitli 2.22'nin açılımı belirlenip bazı kabuller yapıldıktan sonra aşağıdaki Eşitlik 2.23 elde edilir.

$$n = n^0 \exp(-L/G\tau) \quad (2.23)$$

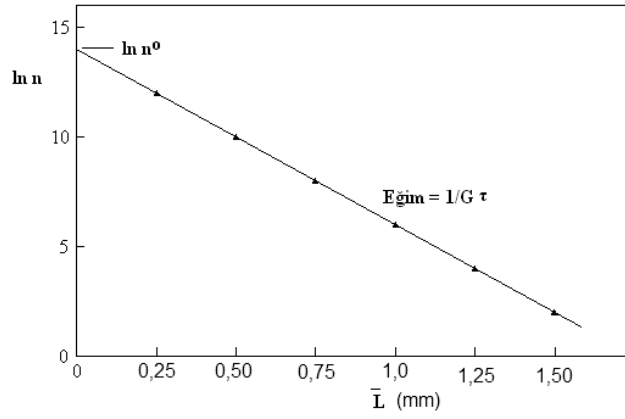
veya

$$\ln n/n^0 = -L/G\tau \quad (2.24)$$

n^0 sıfır boyutundaki tane yoğunluğunu ifade etmektedir.

Eşitlik 2.24'e göre $\ln n - L$ değişimi lineer olup eğimi $-1/G\tau$, kayımı ise $\ln n^0$ değerini verir.

MSMPR kristalizörü, yatışkın hale getirildikten sonra alınan numune filtre edilir ve kurutulduktan sonra elek analizi yapılır. Son numune alımındaki ana çözeltinin ve kristallerin kurutulduktan sonraki ağırlıkları ölçülerek süspansiyon yoğunluğu deneysel olarak belirlenir.



Şekil 2.10: Sayı yoğunluğu grafiği.

Elek analizinde, bir elekten diğer elekte tutulan partiküller için ΔL , iki elek arasındaki açıklık farkıdır. L olarak, bu iki elek açıklığının ortalaması alınır. Süspansiyon yoğunluğu M_T ise sayı yoğunluğu

$$n = M_T / k_v \cdot \rho \cdot L^3 \cdot \Delta L \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilir. Burada k_v hacim şekil faktörü, ρ ise kristal yoğunluğudur.

Literatürde verilen çeşitli tuzların kristalizasyon kinetiklerinin, çeşitli nedenlerle matematiksel modelden saptığı ortaya konmuştur. Bu sapmalar aşağıdaki nedenlerle olabilir [38-40].

- a) Kararsız hal operasyonu
- b) Diferansiyel çözünme
- c) Sınıflama etkisi
- d) Kristal kırılması
- e) Eleme hataları
- f) Partikül boyutuna bağlı büyüme
- g) Büyüme dağılımı

Bu çalışmada, kristal büyüme hızlarını tek kristal hücresinde ve akışkan yataklı kristal hücresinde ölçüm ile belirleyeceğiz.

3. DENEYSEL KISIM

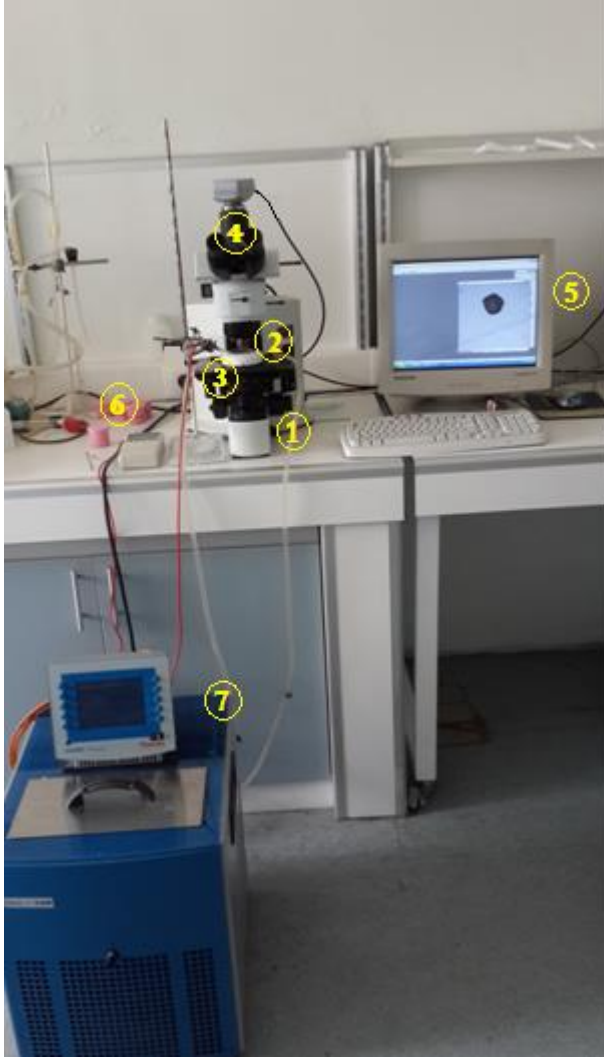
3.1 Deney Düzeneği ve Deneylerin Yürütölüşü

Bu çalışmada, borik asit kristalinin büyüme hızının ölçümü 2 ayrı yöntemle belirlenmiştir. Bu 2 ayrı yöntemin deney düzenekleri ve yürütölmeleri farklı başlıklar altında açıklanmıştır.

3.1.1 Tek kristal hücresinde gerçekleşen deney

25°C’de hazırlanan doygun saf borik asit çözeltisi ve ardından aynı şartlarda hazırlanan 3 farklı konsantrasyona sahip (%0,5, %1,0 ve %1,5) kalsiyum propiyonat içeren borik asit çözeltilerileri hazırlanır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan borik asit Merck (1.00165), kalsiyum propiyonat ise Riedel-de Haën (18104) firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması için kullanılan de-iyonize su laboratuvardaki cihazdan elde edilmiş olup, 0,067 $\mu\text{s/cm}$ iletkenliktedir.

Deney sistemi, ceketli tek kristal büyütme hücresi, termostat, dijital termometre, mikroskop ve ona bağlı CCD video kamera, görüntü analizörü ve bilgisayardan oluşmaktadır. Sistemin bütünü Şekil 3.1’de görölmektedir. Deneylerde kullanılan ceketli hücre tamamen camdan imal edilmiştir. Ceketli hücreye pipet yardımı ile yaklaşık olarak 20-25 ml hazırlanan çözelti konmuştur. Hücredeki çözeltinin sıcaklığı, termostat yardımı ile ayarlanmış ve bir dijital termometreye bağlı Pt-100 termoelemanı ile ölçölmüştür. Çalışma sıcaklığı olarak 25°C civarı seçilmiştir. Hücre içi sıcaklığının dengeye gelmesi beklenmiştir. Hücredeki çözeltinin önceden belirlenen sıcaklık değeriine erişip sistemin dengeye gelmesinin ardından hücreye büyümesi veya çözünmesi istenen kristal yerleştirilmiştir. Deney süresi başlatılmış ve ilk kristal fotoğrafı kaydedilmiştir ($t=0$). Üç dakikalık aralıklarla toplamda beş adet fotoğraf kaydedilmiştir. Deney sonrası, kristalin kaydedilen görüntüleri kullanarak, IPPLUS (Image-Pro Plus ver.5.0) görüntü analiz programı yardımıyla kristal boyutunda meydana gelen değışimler belirlenmiştir.



- 1- mikroskop
- 2- kristal hücresi
- 3- termoeleman
- 4- CCD video kamera
- 5- bilgisayar
- 6- dijital termometre
- 7- termostat

Şekil 3.1 : Kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi için kullanılan tek kristal ölçüm yönteminin deney düzeneği.

Deneylerde kullanılan kristaller yaklaşık olarak $+250-300 \mu\text{m}$ boyut aralığındadır. Farklı aşırı doymunluklarda (veya doymamışlıklarda) yürütülen her deney için bu kristallerden yeni bir tanesi alınmıştır. Doymun çözeltinin dengeye gelmesinden sonra, incelenecek kristal, hücrenin merkezine ince bir çelik çubuk yardımı ile yerleştirilmiştir. Kristal yerleştirme işlemi yüzey nükleasyonuna sebep vermeyecek şekilde kısa sürede gerçekleştirilmiştir. Deneyler boyunca elde edilen tecrübe ile kristalin hücreye yerleştirilmesi çok kısa bir süre (3-5 saniye) almıştır. Yapılan gözlemler, bu süre içerisinde kristalde kaydedilebilir herhangi bir büyüme olmadığını göstermiştir. Hücrede aşırı doymunluğun saptanması için kullanılan termoeleman mümkün olduğu kadar kristale yakın bir konumda tutulmuştur. Gözlenecek kristalin yerleştirildiği hücre Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

Yerleştirme işlemi tamamlandıktan sonra, deney için süre başlatılarak $t=0$ anında ilk kristal görüntüsü alınmıştır. Görüntüler 3 dakika aralıklarla kaydedilmiş ve toplam deney süresi 12 dakika olarak tutulmuştur. Deney bitiminde kristal hücreden çıkartılıp çözelti boşaltılmıştır. Daha sonra sistem başka bir aşırı doymunluğa ayarlanarak yeni konan çözeltinin dengeye gelmesi beklenmiştir. Elde edilen kristal görüntüleri, daha sonraki bir aşamada, görüntü analiz programı kullanılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.2 : Deneyde kullanılan hücre.

3.1.2 Akışkan yataklı kristal hücresinde gerçekleşen deney

Tüm düzenek camdan olup herhangi bir metal aksam içermemektedir. 15 litre hacmindeki toplama kabında bulunan çözelti magnetik etkili bir pompa yardımıyla sürekli olarak sistemde sirkülasyonda tutulmaktadır. Kullanılan ısı değıştirciler dıştan ceketli içten spiralli olup ısı değıştircilerden birisi sabit sıcaklıklı termostatla ısıtılırken diğeri kriostatla soğutularak termal denge sağlanmaktadır. Kriostat sıcaklığı değıştirilerek sisteme istenilen aşırı doymunluk verilebilmektedir. Düzenek üzerinde iki by-pass düzeni olup sistemde deney süresince çözeltinin sirkülasyonu sağlanarak sıcaklığın değışmemesi sağlanmıştır. Gerekli akışkanlaşma hızı hücre altındaki vana yardımı ile ayarlanmıştır.

Deneylerde kullanılan kristal büyüme hücresi camdan yapılmış olup yükseklikleri 20 cm ve çapı 1,6 cm'dir. Tüm deneylerde akışkanlaştırılacak borik asit kristalleri olarak +180-250 μm elek fraksiyonlarına ait tanecik büyüklüğündeki kristaller kullanılmıştır. Hücre içerisinde deney süresince olası kristal kaybını önlemek için alt ve üst kısımlarında paslanmaz çelikten 100 μm 'lik elekler kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde deney süreleri 12 dakika olarak sabit tutulmuştur ve deney süresince çözeltinin sıcaklık kontrolü 0,01°C hassasiyetle dijital termometreden okunarak kaydedilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Akışkan yataklı deney düzeneği.

Deney sisteminde hücreler kolayca değiştirilecek şekilde tasarlanmıştır. Bu sayede sistem dengeye geldiğinde herhangi bir sıcaklık değişimine izin verilmeden boş olarak çalışan hücre deney için gerekli kristalleri içeren başka bir hücre ile kolayca değiştirilebilmektedir. Değiştirme esnasında kısa bir süre için sistem kapatılarak hücre içerisindeki çözelti boşaltılmakta ve yeni hücre sisteme takılmaktadır. Hücrenin altında bulunan vana açılarak yeniden çözelti sirkülasyona alınmaktadır. Bu yüzden sistem üzerinde herhangi bir sıcaklık değişimi olmamaktadır. Hücre değişiminden sonra hassas ayarlanabilir vana ile yatak içerisinde bulunan kristaller akışkanlaştırılmakta ve her deney sonrası bu işlemler tekrarlanmaktadır.

Deney sonrası sistemden alınan hücre hızla vakumda süzülerek kristaller ana çözeltiden kurtarılmış daha sonra da bir gün açık havada bekletildikten sonra tartılarak büyüme hızları hesaplanmıştır.

3.2 Kristal Büyüme Hızı Ölçüm Yöntemi

3.2.1 Tek hücreli kristal hücresindeki büyüme hız tespiti

Kristal büyüme hızı doğrudan ölçüm yöntemi olan mikroskop altında ölçüm yolu ile hesaplanır. Burada bir hücre içinde aşırı doymun çözelti ile temasta bulunan tek kristalin mikroskop altında belirli zaman aralıklarında fotoğraflanarak büyümesi gözlenmiştir. İlk olarak 25°C’de doymun borik asit çözeltisinde borik asit kristalinin büyüme/çözünme hızları belirlenmiştir. Ardından kıyaslama açısından sırasıyla %0,5, %1,0 ve %1,5 kalsiyum propiyonat içeren doymun borik asit çözeltilerinde borik asit kristalinin büyüme/çözünme hızları belirlenmiştir.

Borik asitin dentritik büyüme göstermesinden dolayı çeşitli yönlerdeki büyüme miktarının ölçülmesi zordur. Bu yüzden elde edilen görüntülerden eşdeğer alan tespit edilmiştir. IPPLUS programı, fotoğraftaki kristal yüzeyinin çevresinin izlenmesi ile oluşan alanın hesaplanmasını sağlamaktadır. Alan mikrometre cinsinden verilmektedir. Elde edilen bu alandan ise eşdeğer çap hesaplanmıştır. Eşdeğer çap Eşitlik 3.1 ile bulunur.

$$A = (\pi/4) \cdot D^2 \quad (3.1)$$

Kristallerin büyümesi 12 dakika süre ile gözlenmiştir. Her deneyde farklı kristal kullanılmıştır. Elde edilen datalardan büyüme hızına geçiş Eşitlik 3.2’den faydalanılarak bulunmuştur.

$$G = (D_1 - D_0) / t \quad (3.2)$$

D_0 kristalin başlangıç boyutu yani $t=0$ anındaki eşdeğer çapı, t ise kristalin D_0 çapından D_1 çapına kadar geldiği süredir.

Deney sonunda elimizde belirli sıcaklık değerlerine karşılık büyüme hızları mevcuttur. Bu datalardan değişen aşırı doymunluklardaki büyüme hızlarına geçilmesi gerekmektedir.

$$\Delta T = T - T^* \quad (3.3)$$

Doygunluk sıcaklıkları, deneysel noktalardan geçen en yüksek korelasyonlu doğruların yatay eksenini kestiği noktalardan elde edilmiştir. Buradan aşırı doymunluklara aşağıdaki denklem ile geçiş yapılmaktadır.

$$\Delta C = (dC^*/dT) \cdot \Delta T \quad (3.4)$$

dC^*/dT bu sıcaklık bölgesi için çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi olup, borik asidin 20-25°C aralığı için çözünürlük eğrisinin eğimi kullanılarak bu değer 0,156 [g/(100 g doymun çözelti).(°C)] olarak alınmıştır. Bu değer kullanılarak borik asit kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doymunluk (ΔC) ile değişimi elde edilmiştir.

Deneysel sonuçlar kısmında, borik asit kristallerinin büyüme hızlarının ΔC ile değişimi log-log grafiği ile ifade edilmiştir. logG-log ΔC grafiğinden, +250-300 µm boyut aralığındaki kristallerin büyümelerini karakterize eden, büyüme hız mertebesi (n) ve büyüme hız sabiti (K_G) değerleri elde edilmiştir. Elde edilen n değerlerinin 1 civarında olması, borik asit kristallerinin büyümesinde difüzyon kademesinin etkin olduğunu göstermektedir.

3.2.2 Akışkan yataklı kristal hücresinde büyüme hız tespiti

Borik asit kristallerinden ilk olarak 25°C’de doymun 15 litrelik borik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Deney serisi tamamlandıktan sonra ortama hesaplanan miktarda kalsiyum propiyonat eklenerek sırayla %0,5 ,%1,0 ve %1,5 kalsiyum propiyonat konsantrasyonuna sahip borik asit çözeltileri hazırlanmıştır.

Deneylerde yaklaşık 3 gr aşırı kristali, 12 dakika süreyle çeşitli aşırı doymunluklarda belirli ve tüm denemelerde sabit tutulan yatak yüksekliğinde büyütülmüştür.. Daha sonra hücreden çıkarılan tanecikler, ana çözeltiden ayrılması amacıyla, vakum altında süzölmüş ve açık havada bir gün bekletilerek kurutulan kristaller tartılarak tartım farkından büyüme/çözünme hızları Eşitlik 3.5 yardımıyla m/s cinsinden hesaplanmıştır.

$$G = (L_0/t) \cdot [(m_1/m_0)^{(1/3)}-1] \quad (3.5)$$

4. DENEYSEL SONUÇLAR

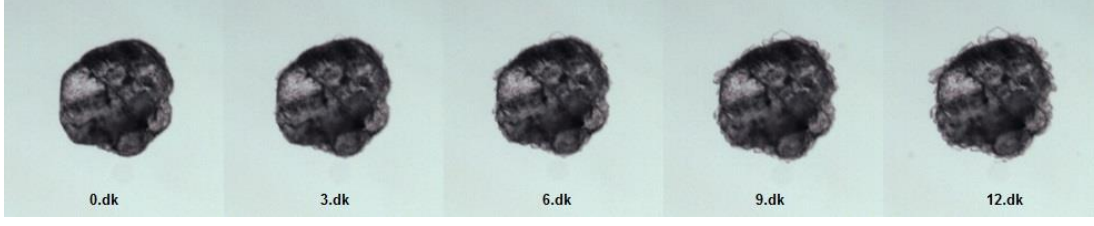
Deneyler sırasında büyüme ve çözünme hızları incelenecek borik asit kristalinin içerisinde bulunduğu çözeltinin kalsiyum propiyonat konsantrasyonu değişken unsur olmuştur. Deneyler ortamda kalsiyum propiyonat bulunmadığı da dahil olmak üzere 4 farklı yapıdaki çözelti için incelenmiştir. Deneyler aşırı doymunluk miktarı değiştirilerek yürütülmüştür.

4.1 Borik Asit Kristallerinin Büyüme Hızları

4.1.1 Tek kristal hücresindeki büyüme hızları

Deneyler sırasında 25°C’de doymun borik asit çözeltilerinde büyüyen kristallerin belli sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda büyüme hızları tespit edilmiştir. Belli bir zaman dilimi boyunca borik asit kristalinin büyümesi ve çözünmesi sırasında elde edilen görseller Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Örnek olarak gösterilen şekiller rastgele seçilen 4 ayrı sıcaklık ($T= 23,846^{\circ}\text{C}$, $T= 24,172^{\circ}\text{C}$, $T= 24,696^{\circ}\text{C}$, $T= 25,320^{\circ}\text{C}$) için gösterilmiştir. Deneydeki tüm sıcaklıklar için olan görseller Ek-A grubu Şekil A.1’de gösterilmektedir.

Şekil 4.2, %0,5 kalsiyum propiyonat konsantrasyonuna sahip borik asit çözeltisine yerleştirilen kristalin farklı sıcaklıklardaki büyümesi ve çözünmesi sırasında elde edilen görselleri göstermektedir. Örnek olarak rastgele seçilen 4 farklı sıcaklık ($T= 21,760^{\circ}\text{C}$, $T= 22,262^{\circ}\text{C}$, $T= 22,524^{\circ}\text{C}$, $T= 23,606^{\circ}\text{C}$) için büyüme ve çözünme sırasındaki şekil değişiklikleri gösterilmiştir. Deneydeki tüm sıcaklıklar için olan görseller Ek-A grubu Şekil A.2’de gösterilmektedir.



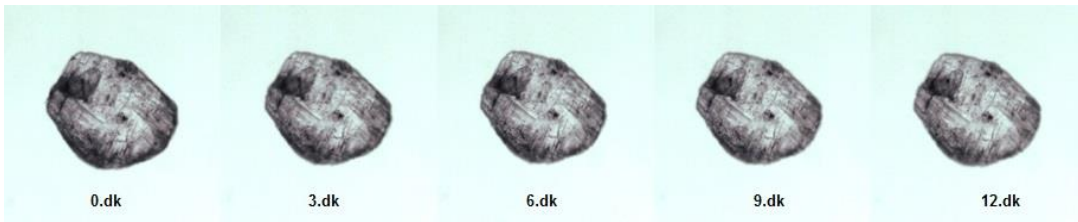
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 23,846 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 2,5128



Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 24,172 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,4021

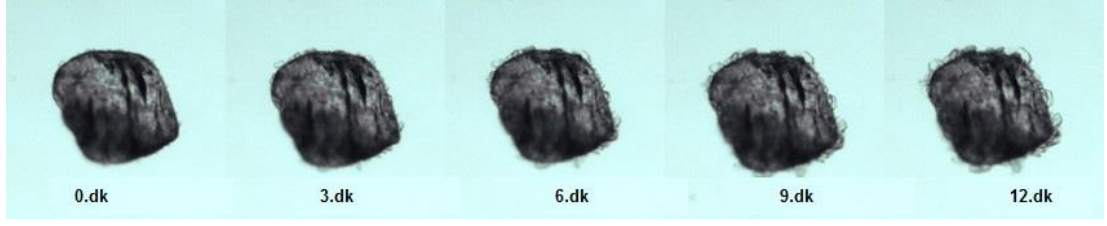


Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 24,696 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,0625

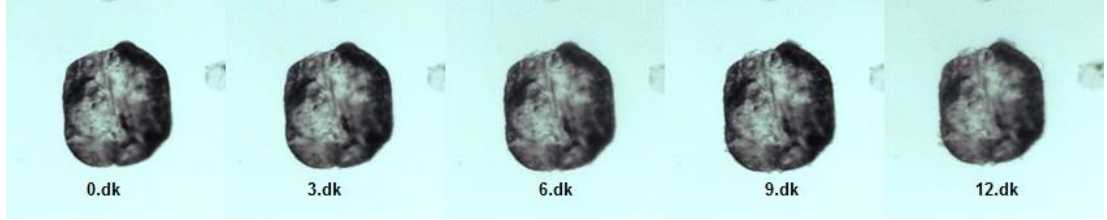


Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,320 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,4551

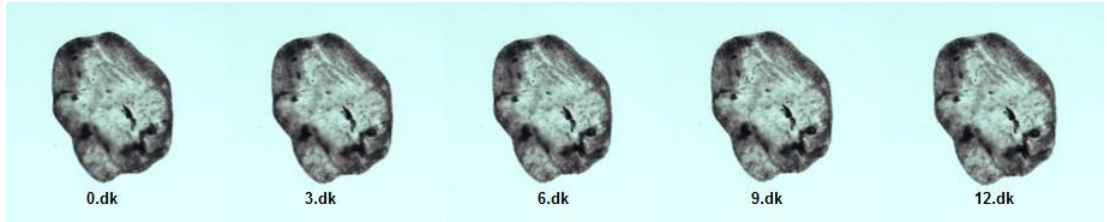
Şekil 4.1 : Durgun ortam tek kristal hücresinde borik asit kristalinin büyüme / çözünme davranışı (Saf ortam).



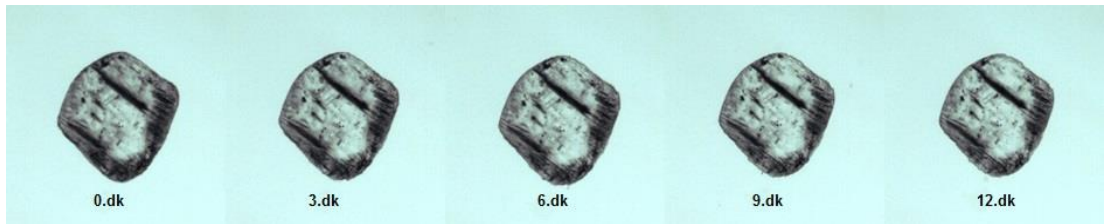
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,760 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,8651



Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,262 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,4945



Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,524 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2835

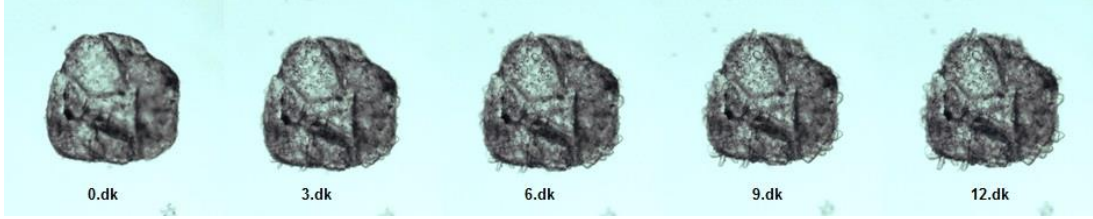


Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 23,606 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,0163

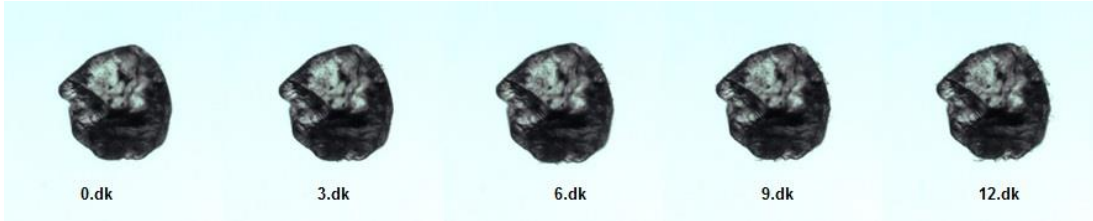
Şekil 4.2 : Durgun ortam tek kristal hücresinde borik asit kristalinin büyüme / çözünme davranışı (%0,5 kalsiyum propiyonatlı ortam).

Şekil 4.3’de %1.0 kalsiyum propiyonat konsantrasyonuna sahip borik asit çözeltisine yerleştirilen kristallerin farklı sıcaklıklardaki büyümesi ve çözünmesi sırasında elde edilen görseller verilmiştir. Örnek olarak rastgele seçilen 4 farklı sıcaklık (T=

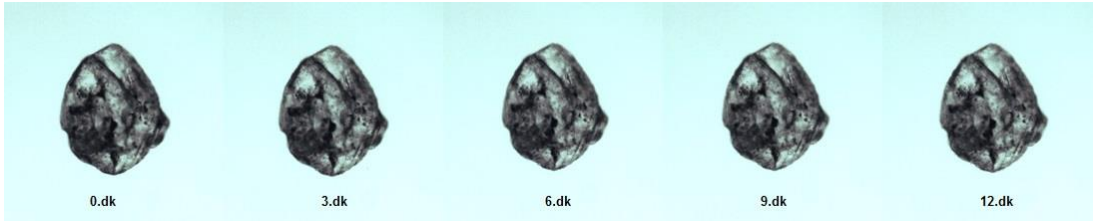
20,896°C, T= 21,362°C, T= 22,044°C, T= 22,850°C) için büyüme ve çözünme sırasındaki şekil değişiklikleri gösterilmiştir. Deneydeki tüm sıcaklıklar için olan görseller Ek-A grubu Şekil A.3’de gösterilmektedir.



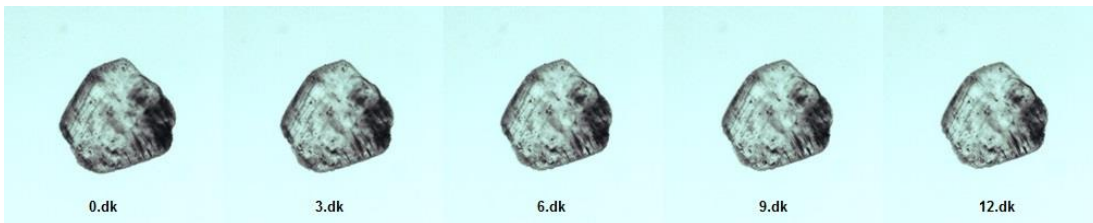
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,896 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 2,6440



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
Ortalama sıcaklığı = 21,362 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,1013

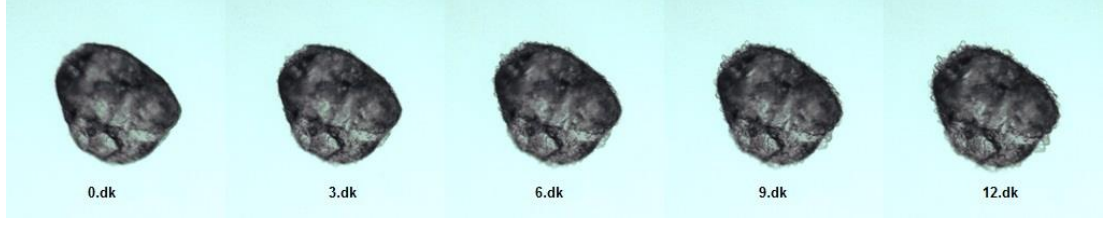


Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
Ortalama sıcaklığı = 22,044 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2011



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
Ortalama sıcaklığı = 22,858 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,1788

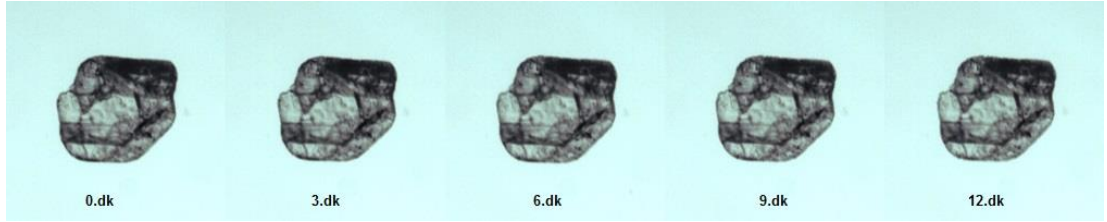
Şekil 4.3 : Durgun ortam tek kristal hücresinde borik asit kristalinin büyüme / çözünme davranışı (%1,0 kalsiyum propiyonatlı ortam).



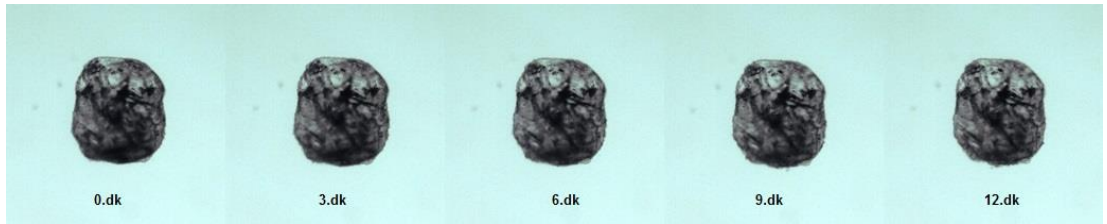
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 20,202 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 2,1890



Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 20,548 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,3001



Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,372 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2168



Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,094 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,7406

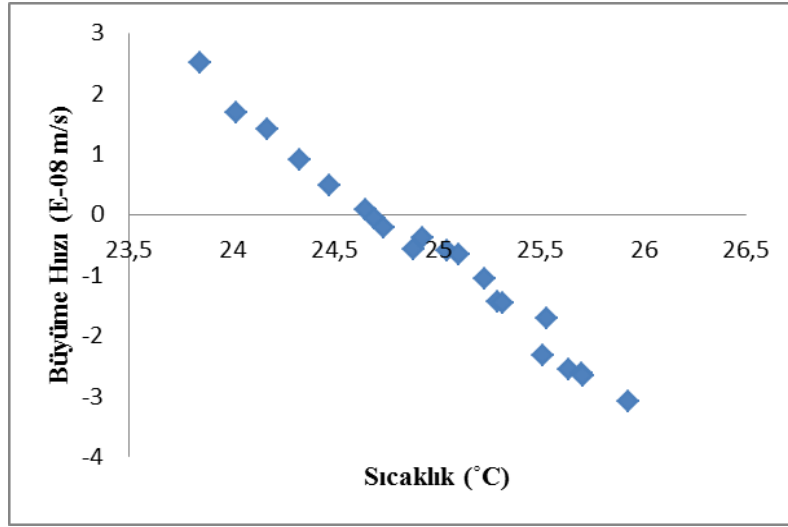
Şekil 4.4 : Durgun ortam tek kristal hücresinde borik asit kristalinin büyüme / çözünme davranışı (%1,5 kalsiyum propiyonatlı ortam).

Benzer şekilde Şekil 4.4, %1,5 kalsiyum propiyonat konsantrasyonuna sahip borik asit çözeltisine yerleştirilen kristalin farklı sıcaklıklardaki büyümesi ve çözünmesi sırasında elde edilen görselleri göstermektedir. Örnek olarak rastgele seçilen 4 farklı

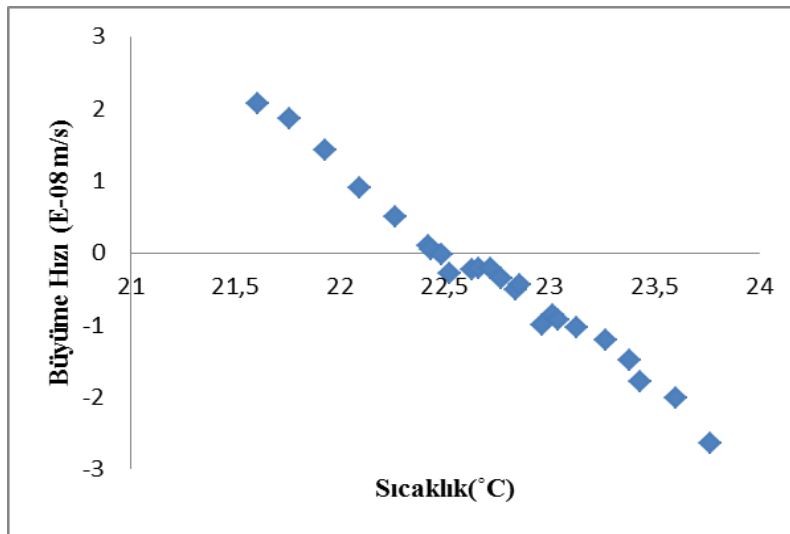
sıcaklık ($T= 20,896^{\circ}\text{C}$, $T= 21,362^{\circ}\text{C}$, $T= 22,044^{\circ}\text{C}$, $T= 22,850^{\circ}\text{C}$) için büyüme ve çözünme sırasındaki şekil değişiklikleri gösterilmiştir. Deneydeki tüm sıcaklıklar için olan görseller Ek-A grubu Şekil A.4’de gösterilmektedir.

Ek A bölümündeki Şekil A1-A4 arasında bulunan tüm şekillerde de görüldüğü gibi borik asit tüm aşırı doygunluklarda dentritik yapıda büyümektedir.

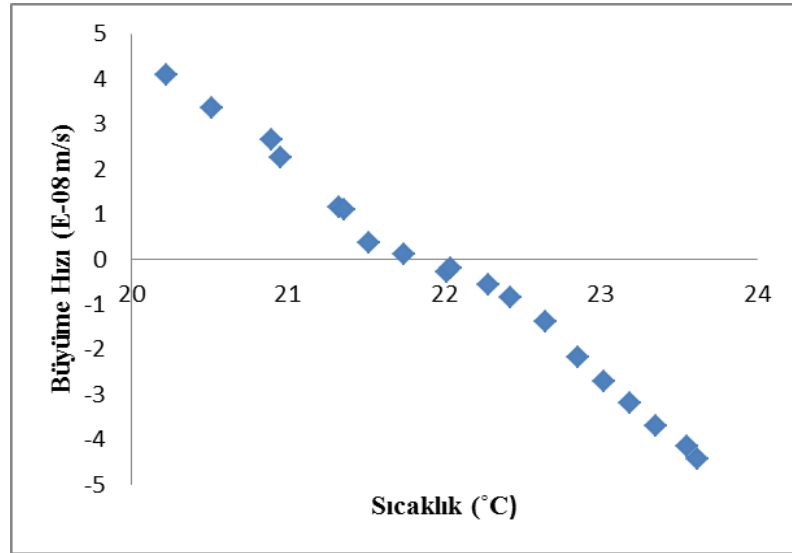
Ek A1-A4 arasındaki şekillerin eşdeğer çaplarına göre hesaplanan büyüme hızlarının ardından bu deneylere ait her bir ölçümde elde edilen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.5-8’de gösterilmektedir.



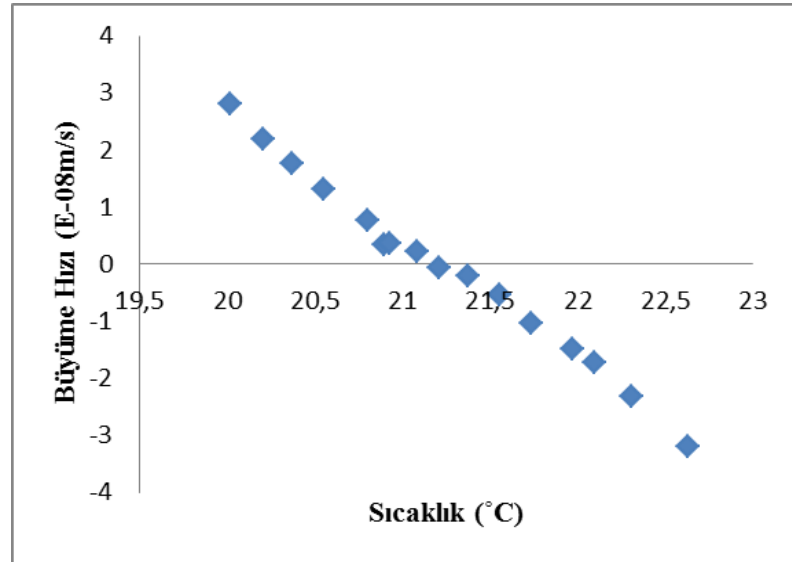
Şekil 4.5 : Tek kristal hücredeki kalsiyum propiyonat içermeyen çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme / çözünme hızı değişimi.



Şekil 4.6 : Tek kristal hücredeki %0,5 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme / çözünme hızı değişimi.



Şekil 4.7 : Tek kristal hücreesindeki %1,0 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme / çözünme hızı değişimi.

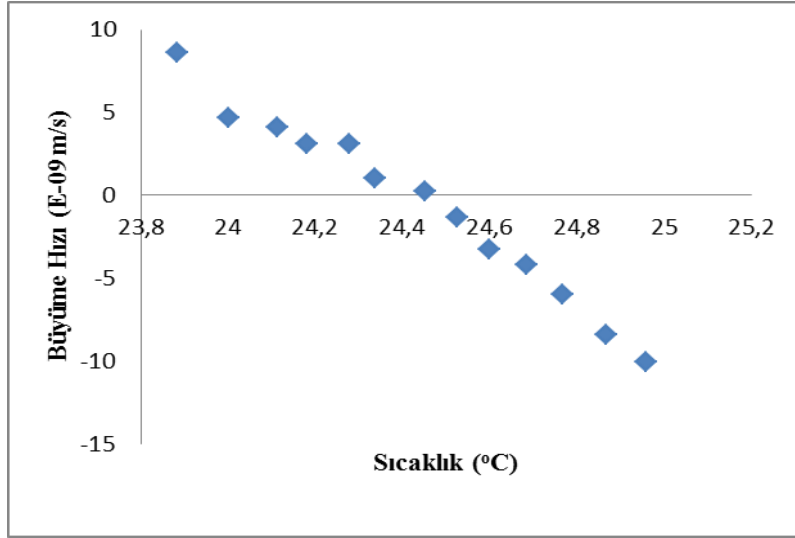


Şekil 4.8 : Tek kristal hücreesindeki %1,5 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme / çözünme hızı değişimi.

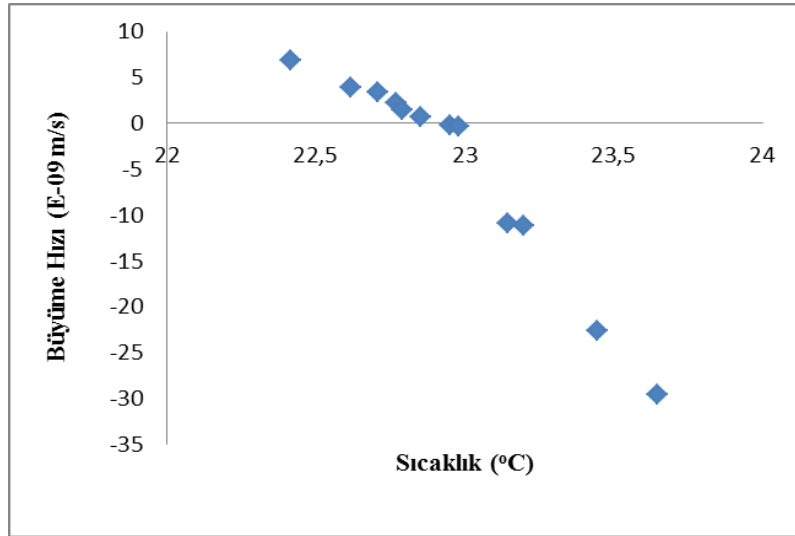
4.1.2 Akışkan yataklı hücredeki büyüme hızları

Deneyler sırasında yaklaşık 25°C’de doymuş borik asit çözeltilerinde büyüyen kristallerin belli sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda büyüme ve çözünme hızları tespit edilmiştir. Büyüme hızlarının elde edilmesi için deneyin gerçekleştiği yatağa yerleştirilen kristallerin ilk ağırlıklarıyla son ağırlıkları arasındaki farktan yararlanılmıştır. Eşitlik 3.5 yardımı ile hesaplanan büyüme hızları Ek B grubunda Çizelge B1-B4’de tablo olarak gösterilmiştir.

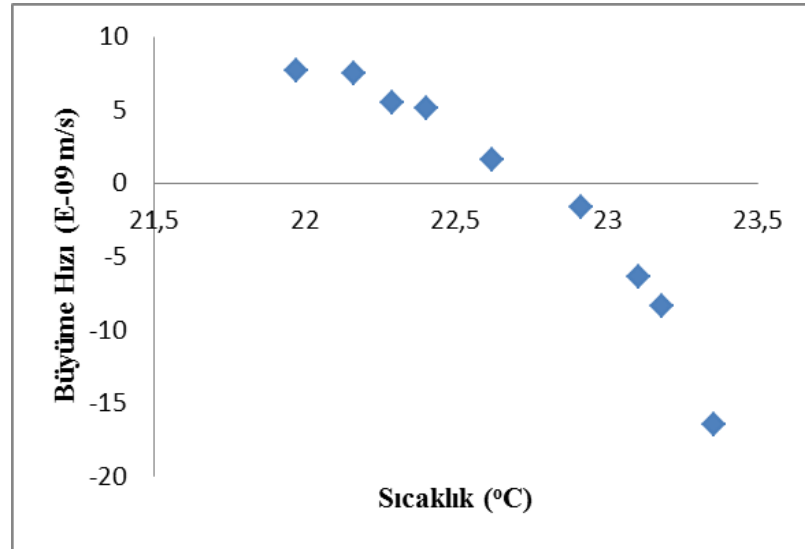
Ağırlık farklarından hesaplanan büyüme hızlarının ardından bu deneylere ait her bir ölçümde elde edilen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.9-12’de gösterilmektedir.



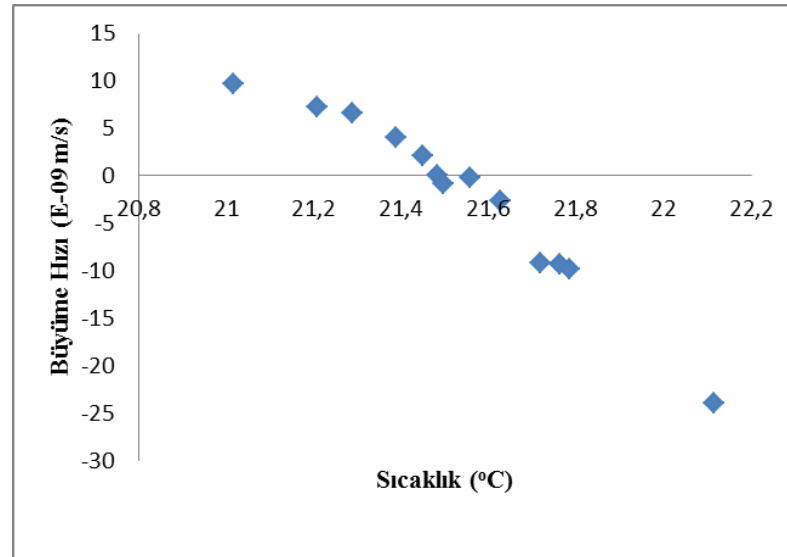
Şekil 4.9 : Akışkan yatak içerisindeki kalsiyum propiyonat içermeyen çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme / çözünme hızı değişimi.



Şekil 4.10 : Akışkan yatak içerisindeki %0,5 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme / çözünme hızı değişimi.



Şekil 4.11 : Akışkan yatak içerisindeki %1,0 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme / çözünme hızı değişimi.



Şekil 4.12 : Akışkan yatak içerisindeki %1,5 kalsiyum propiyonat içeren çözeltide borik asit kristalinin sıcaklığa karşı büyüme / çözünme hızı değişimi.

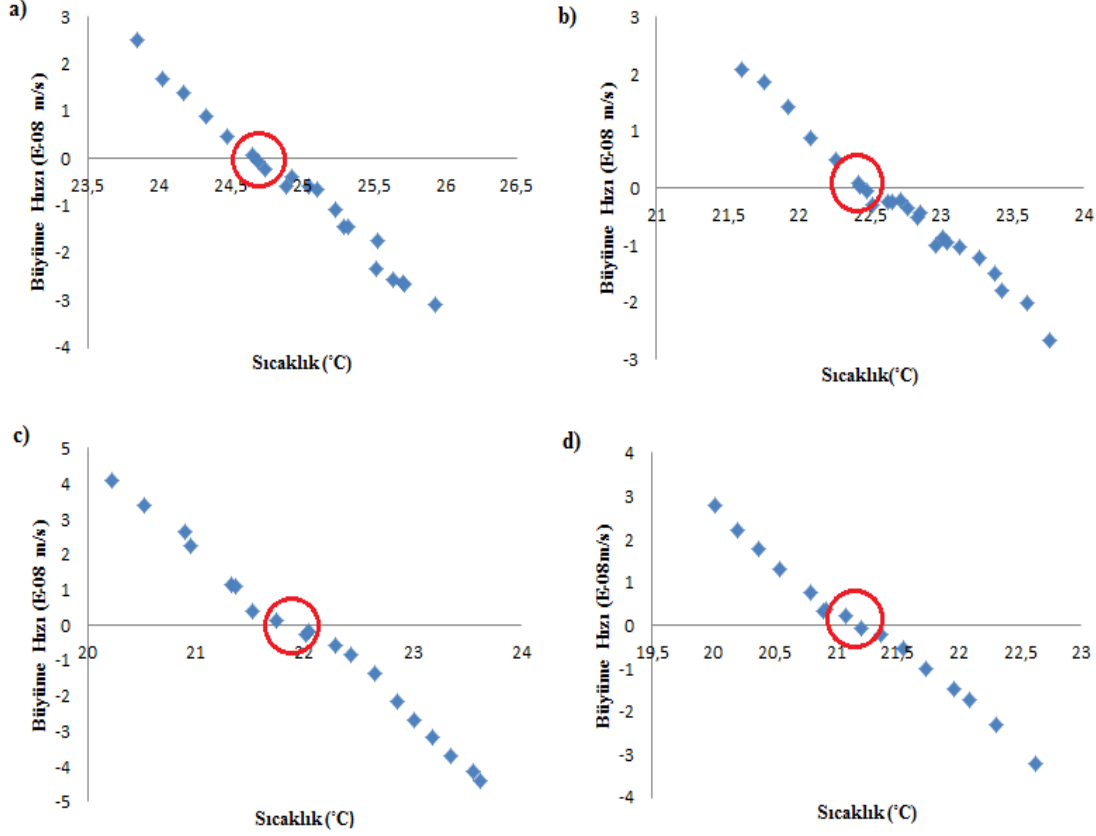
4.2 Doygunluk Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Doygunluk sıcaklıkları, deneysel noktalardan geçen en yüksek korelasyonlu doğruların yatay eksenini kestiği noktalardan elde edilmiştir.

4.2.1 Tek kristal hücresindeki doygunluk sıcaklıklarının belirlenmesi

Bölüm 4.1.1’de elde edilen sıcaklığa karşı büyüme hızı grafiklerinden yararlanılarak doygunluk sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu durumda doygunluk sıcaklıkları sırasıyla kalsiyum propiyonatsız ortam için 24,68°C, %0,5 kalsiyum propiyonatlı ortam için

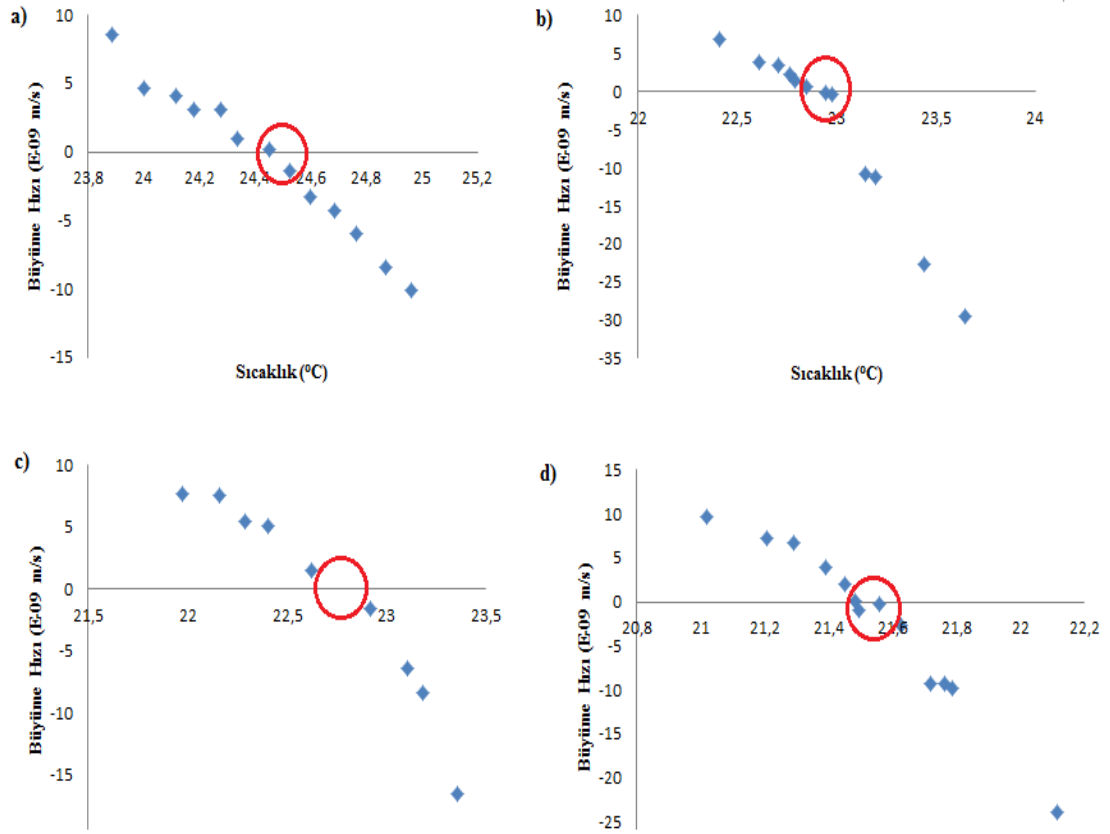
22,48°C, %1,0 kalsiyum propiyonatlı ortam için 21,85°C ve %1,5 kalsiyum propiyonatlı ortam için 21,20°C'dir. Bu sıcaklıkların grafiklerden belirlenmesi Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Bu sonuçlar kalsiyum propiyonat konsantrasyonu arttıkça borik asitin çözünürlüğünün arttığını göstermektedir. Bu sonuç Kuşkay'ın ölçümleri ile uyum içindedir [3].



Şekil 4.13 : Tek kristal hücresinde doygunluk sıcaklıklarının belirlenmesi a) Saf ortam b) %0,5 kalsiyum propiyonat c) %1,0 kalsiyum propiyonat d) %1,5 kalsiyum propiyonat.

4.2.2 Akışkan yataklı kristal hücresindeki doygunluk sıcaklıklarının belirlenmesi

Bölüm 4.1.2'de elde edilen sıcaklığa karşı büyüme hızı grafiklerinden yararlanılarak doygunluk sıcaklıkları belirlenecektir. Bu durumda doygunluk sıcaklıkları sırasıyla kalsiyum propiyonatsız ortam için 24,47°C, %0,5 kalsiyum propiyonatlı ortam için 22,94°C, %1,0 kalsiyum propiyonatlı ortam için 22,75°C ve %1,5 kalsiyum propiyonatlı ortam için 21,48°C'dir. Bu sıcaklıkların grafiklerden belirlenmesi Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



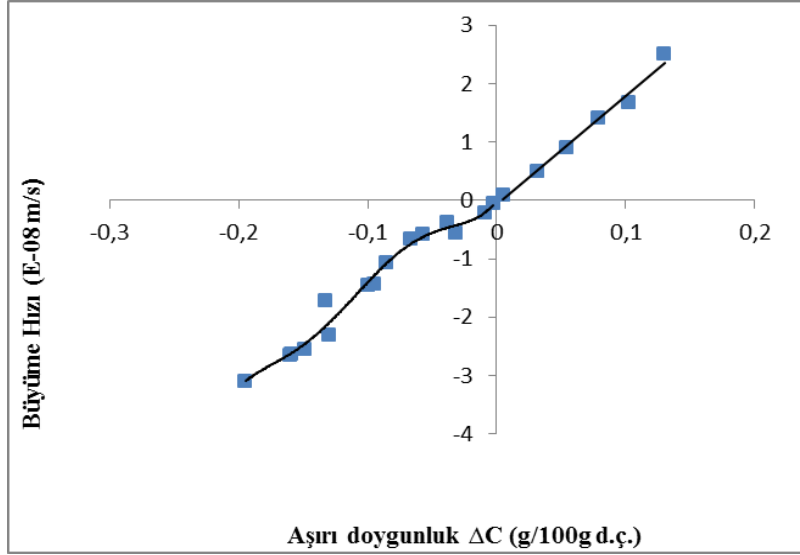
Şekil 4.14 : Doygunluk sıcaklıklarının belirlenmesi a) Saf ortam b) %0,5 kalsiyum propiyonat c) %1,0 kalsiyum propiyonat d) %1,5 kalsiyum propiyonat.

4.3 Aşırı Doygunluk – Büyüme Hızı Eğrileri

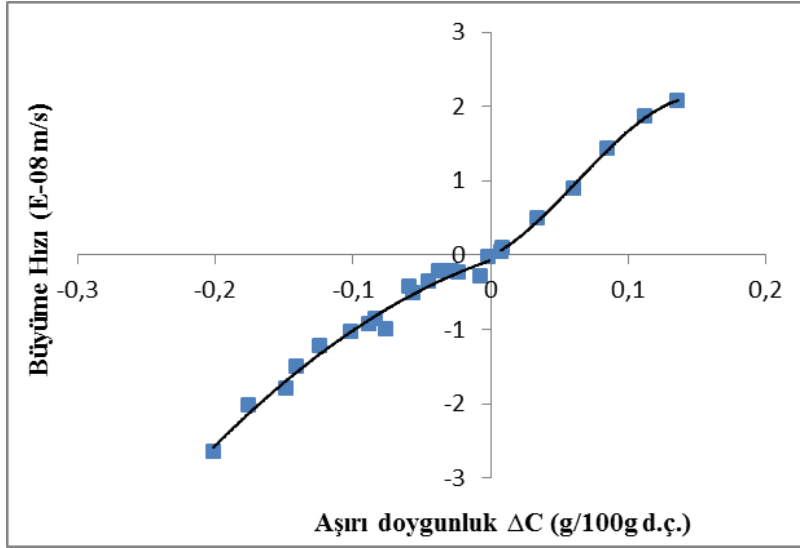
4.3.1 Tek kristal hücreesindeki büyümenin aşırı doyumlukla değişimi

Ek A1-A4 görsellerinde verilen farklı kalsiyum propiyonat konsantrasyonları varlığındaki kristalin şekil değişimleri ile hesaplanan büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doyumlukla değişimi grafiğe geçirilmiştir. Büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişim grafiğinden, çözünürlük eğrisinin eğimi kullanılarak hesaplanan büyüme ve çözünmenin aşırı doyumlukla değişim grafikleri Şekil 4.15-4.18 arasında verilmektedir.

Tek kristal hücreesinde gerçekleştirilen tüm deney sonuçlarının farklı çözelti yapılarındaki değişiminin daha kolay takibi açısından Şekil 4.19’da sonuçlar bir arada verilmiştir. Hem büyüme bölgesi hem de çözünme bölgesi için kristal büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doyumlukla değişimi, içerisinde borik asit kristalinin büyümesi ve çözünmesi takip edilen tüm çözeltiler için toplu olarak gösterilmektedir.



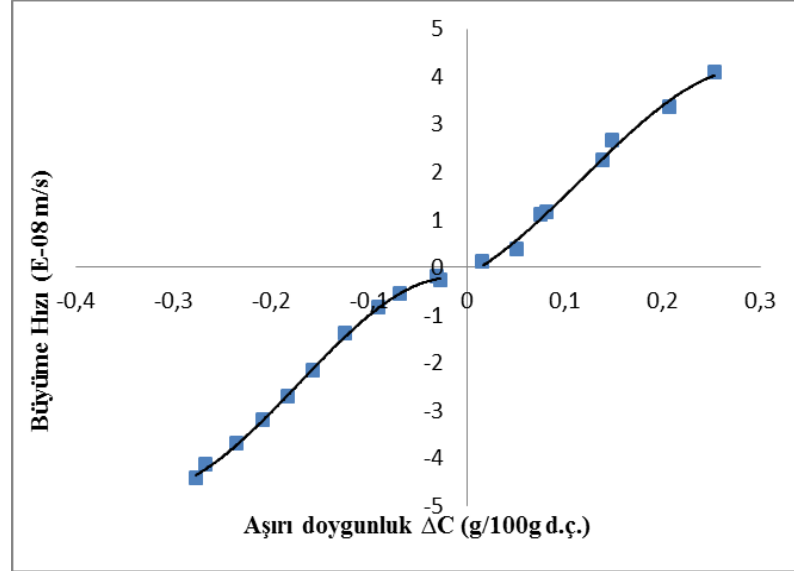
Şekil 4.15 : Tek kristal hücresindeki kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi (Ortam: Saf borik asit çözeltisi).



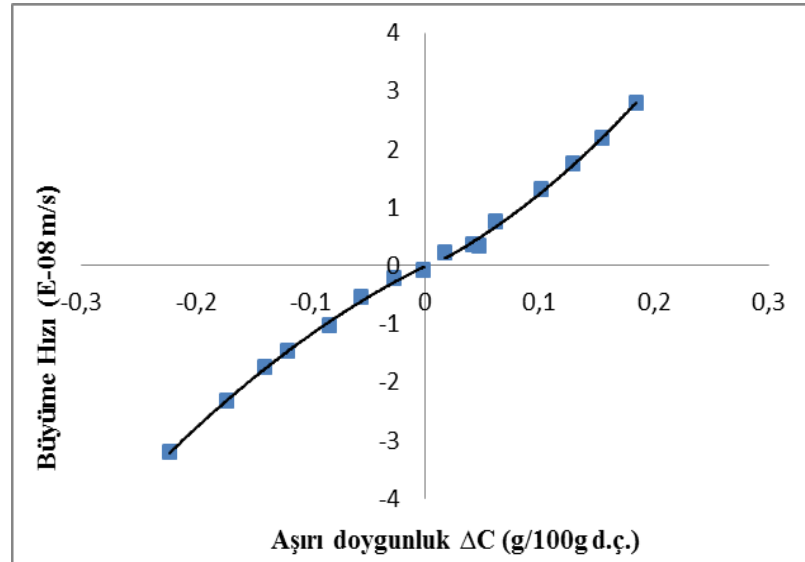
Şekil 4.16 : Tek kristal hücresindeki kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi (Ortam: %0,5 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisi).

Şekil 4.19'den görüldüğü üzere, tek kristal hücresinde gerçekleşen deneylerde borik asit kristallerinin farklı aşırı doymuluklarda büyüme hızlarındaki değişim çözeltideki kalsiyum propiyonat konsantrasyonundan bağımsız olarak değiştiği şeklinde bir görünüm sunmuştur. Oysa artan kalsiyum propiyonat konsantrasyonu ile aynı aşırı doymuluklarda daha az büyüme hızları elde edilmesi beklenmektedir. Büyüme bölgesi için incelenecek olursa ortamda kalsiyum propiyonat bulunmaması ve %0,5 oranında bulunması durumlarında daha fazla büyüme hızları elde edilirken, %1,0 ve %1,5 kalsiyum propiyonat içeren çözeltilerde büyüme hızlarında küçük oranda da

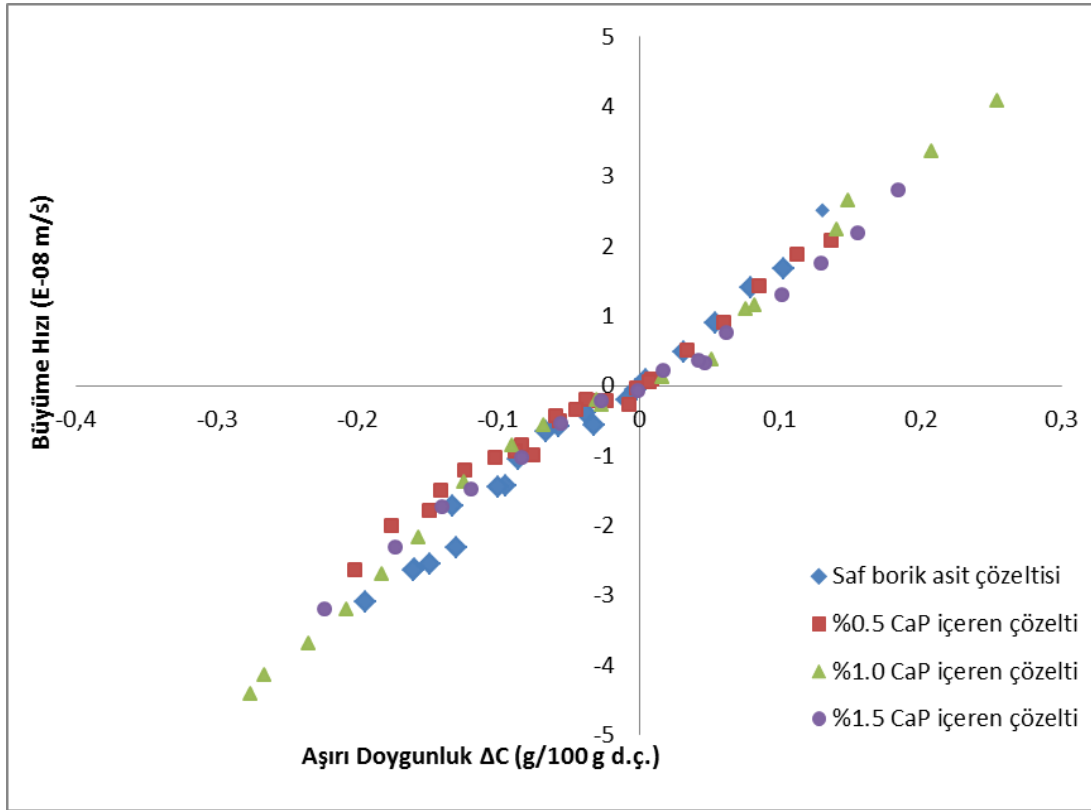
olsa bir düşme görülmüştür. Çözünme bölgesinde kalsiyum propiyonat varlığı çözünme hızını düşürmüş olup en büyük etki %0,5 lik kalsiyum propiyonat varlığında belirlenmiştir. Düşük doymamışlık değerlerinde rastlanan ve yüzey etkisini gösteren eğrisellik tüm çözeltiler için geçerlidir.



Şekil 4.17 : Tek kristal hücreesindeki kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değışimi (Ortam: %1,0 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltilisi).



Şekil 4.18 : Tek kristal hücreesindeki kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değışimi (Ortam: %1,5 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltilisi).



Şekil 4.19 : Tek kristal hücresindeki 4 farklı yapıdaki çözeltide kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişiminin toplu gösterimi.

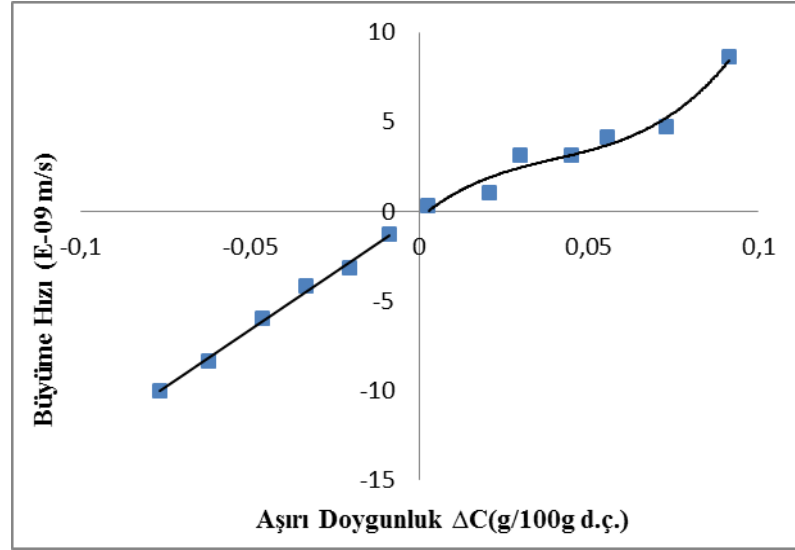
4.3.2 Akışkan yataklı kristal hücresindeki büyümenin aşırı doymunlukla değişimi

Ek B1-B4 tablolarında elde edilen farklı kalsiyum propiyonat konsantrasyonları varlığındaki kristallerin büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi grafiğe geçirilmiştir. Büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişim grafiğinden, çözünürlük eğrisinin eğimi kullanılarak hesaplanan büyüme ve çözünmenin aşırı doymunlukla değişim grafikleri Şekil 4.20-4.23 arasında verilmektedir. Deney sonuçlarına göre çözünme bölgesinde çözünme hızı konsantrasyon farkıyla doğrusal olarak değişmektedir. Bu bölgede düşük aşırı doymunluklarda çözünürlük doğrusunun eğrisel bir görünüşe geçtiği görülmektedir.

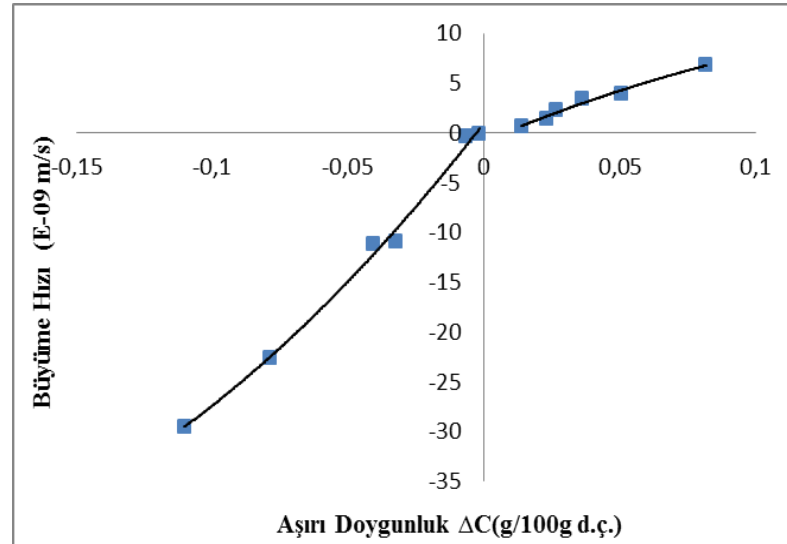
Çözünme bölgesinin ele alacak olursak, çözünme olayı difüzyon ile gerçekleştiğinden çözünme hızının konsantrasyon farkı olan ΔC ile lineer olarak değişmesi beklenmektedir.

Fakat düşük aşırı doymunluklarda çözünme hızının eğrisel değişimi, çözünme olayının difüzyon olayından başka bir olayın da kontrolü altında yürütüldüğünü göstermektedir. Eğriselliğin varlığı olaya yüzeysel bir etkinin katıldığını göstermektedir.

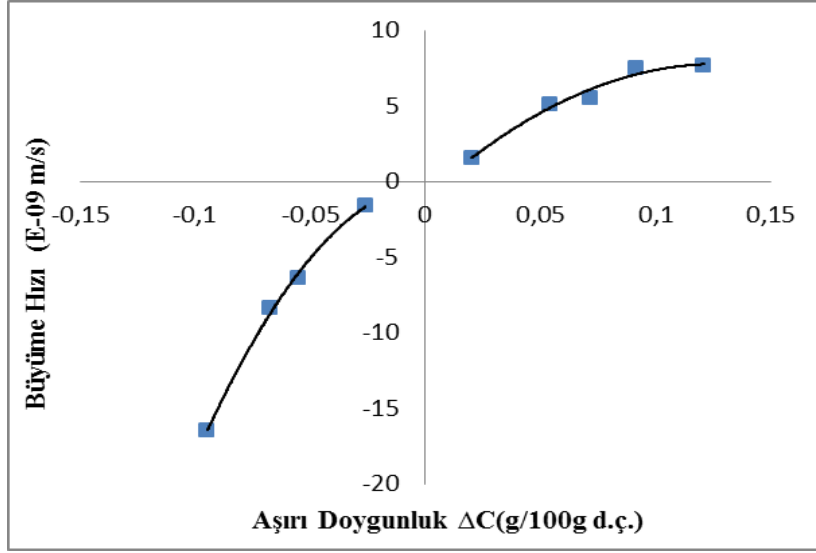
Büyüme bölgesinde ise, büyüme hızının aşırı doymunlukla değişimi lineer değildir. Borik asit kristallerinin büyümesinde yüzey yükünün varlığı büyümeyi bastırmaktadır.



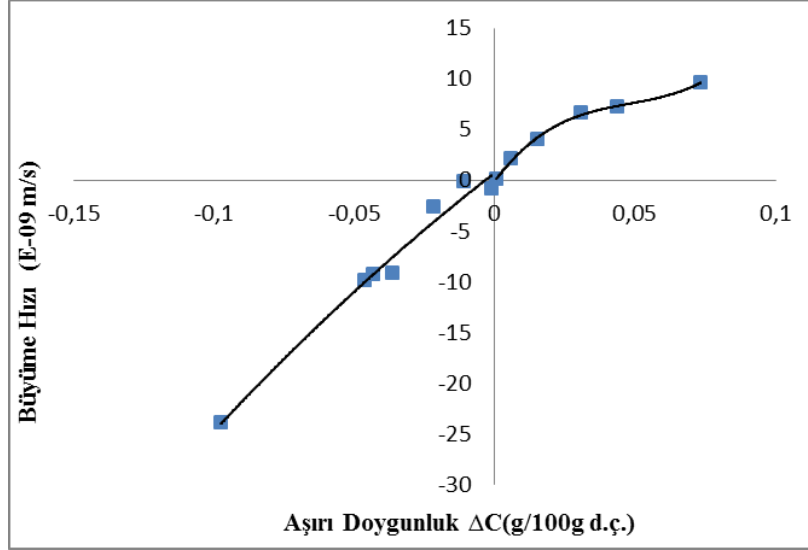
Şekil 4.20 : Akışkan yataktaki kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi (Ortam:Saf borik asit çözeltisi).



Şekil 4.21 : Akışkan yataktaki kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi (Ortam:% 0,5 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisi).

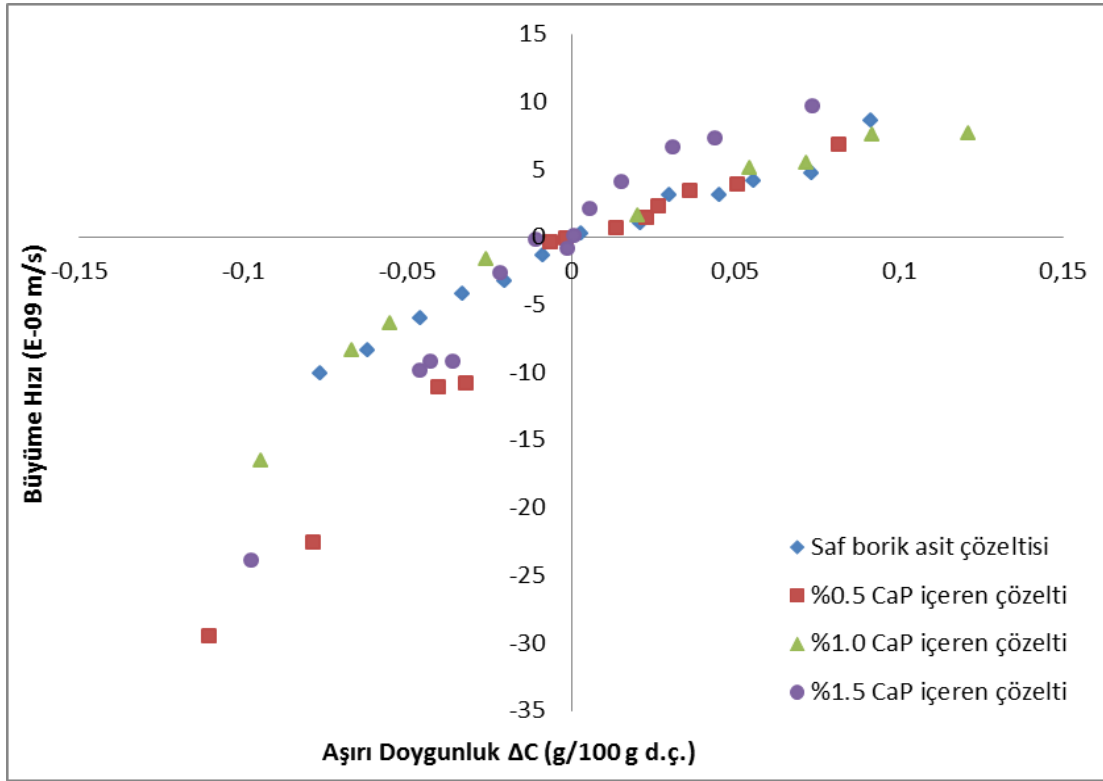


Şekil 4.22 : Akışkan yataktaki kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi (Ortam: %1,0 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisi).



Şekil 4.23 : Akışkan yataktaki kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi (Ortam: %1,5 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisi).

Akışkan yataklı kristal hücresinde gerçekleştirilen tüm deney sonuçlarının farklı çözelti yapılarındaki değişiminin daha net belirlenebilmesi için Şekil 4.24'de sonuçlar bir arada verilmiştir. Hem büyüme bölgesi hem de çözünme bölgesi için kristal büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi içerisinde borik asit kristalinin büyümesi takip edilen tüm çözeltiler için toplu olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.24 : Akışkan yataktaki 4 farklı yapıdaki çözeltide kristal büyüme / çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişiminin toplu gösterimi.

Şekil 4.24 den görüleceği gibi en düşük büyüme hızları saf borik asit çözeltisinde ve %0,5 kalsiyum propiyonatlı ortamda iken en yüksek büyüme hızları %1,5 kalsiyum propiyonatlı ortamda elde edilmiştir. Bu sonuçlar tek kristal hücrelerinde elde edilen sonuçlara terstir. Bunun nedeni dentritik yapıda büyüyen kristallerin tek kristal hücrelerinde kırılması söz konusu değilken akışkanlaşma ortamında bunun mümkün hale gelmesidir. Buradan çıkartılabilecek sonuç %1,5 kalsiyum propiyonatlı ortamda dentritik oluşumun bastırılması veya daha sağlam dentritlerin oluşumudur. Çözünme bölgesinde ise en yüksek çözünme hızları %0,5 kalsiyum propiyonatlı ortamda oluşmuştur. Bu sonuçlar da tek kristal hücrelerinde elde edilen sonuçlara terstir. İki ölçüm sistemi arasındaki fark tek kristal hücrelerinde difüzyon tabakasının daha kalın olmasına karşılık akışkan yataklı ortamda bu tabakanın incelmesidir. Büyüme hız mertebesindeki değişimin etkisi tek kristal hücrelerinde daha az hissedilirken akışkan yataklı sistemde daha etkin hale gelecektir. Farkın hidrodinamik koşullardaki değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4 Büyüme Mertebesi (n) ve Büyüme Hız Sabitinin (K_G) Belirlenmesi

4.4.1 Tek kristal hücresindeki büyüme mertebesi ve hız sabiti

Lineer büyüme hızının aşırı doymunlukla değişimi,

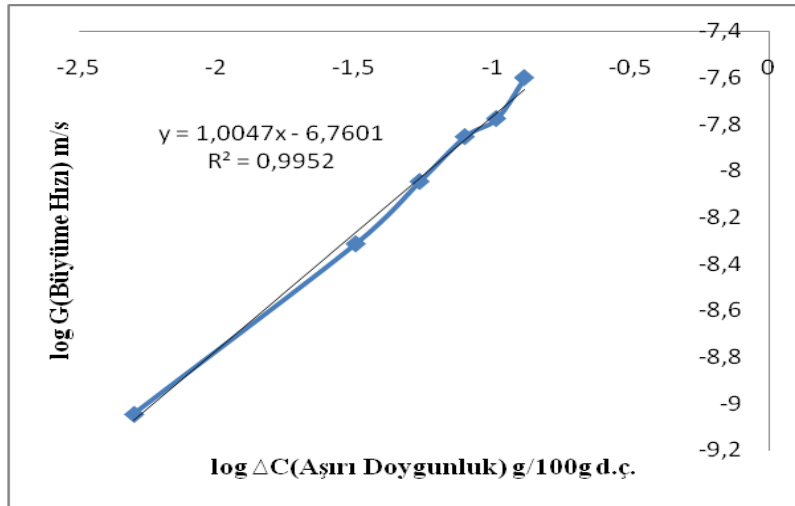
$$G = K_G (\Delta C)^n \quad (4.1)$$

şeklinde gösterilebileceği göz önüne alınarak deney sonuçlarını kullanarak n ve K_G değerlerini belirleyebilmek için Eşitlik 4.1'i doğrusallaştırarak büyüme hızlarının logaritma değerleri logaritma ΔC 'ye karşı grafiğe geçirilip yeniden incelenmiştir.

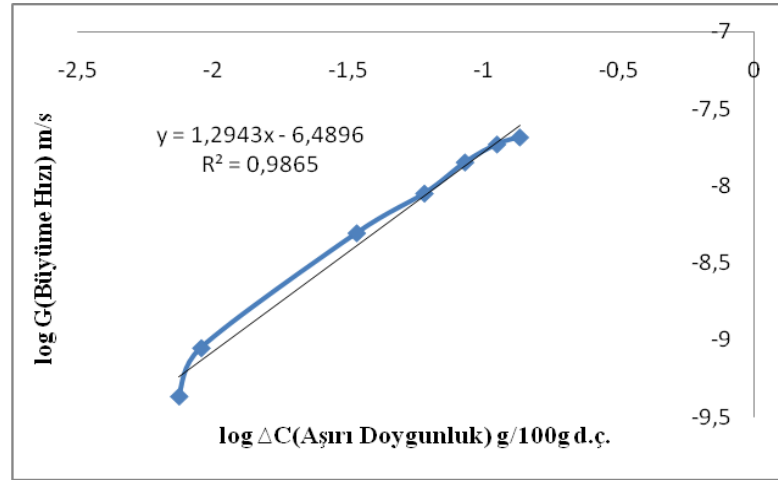
$$\log G = \log K_G + n \log(\Delta C) \quad (4.2)$$

Şekil 4.25 - 4.28 de verilen $\log G - \log \Delta C$ grafiklerinden, +250-300 μm boyutundaki kristallerin büyümelerini karakterize eden, büyüme hız mertebesi (n) ve büyüme hız sabiti (K_G) değerleri elde edilmiştir. Bu elde edilen değerler deneysel noktalardan geçen en uygun doğru denklemi türetilerek bulunmuştur.

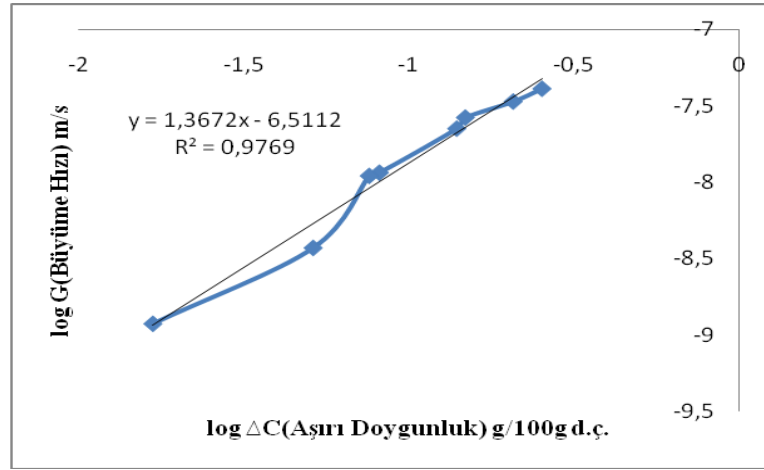
Elde edilen bu doğrulardaki en önemli sapmanın nedeni çok düşük aşırı doymunluklardaki ölçüm hatalarıdır. Dentritik yapıda büyümenin yarattığı ölçüm zorluğu diğer bir hata kaynağıdır. Bu sakıncalara rağmen elde edilen doğruların korelasyon katsayıları oldukça yüksektir.



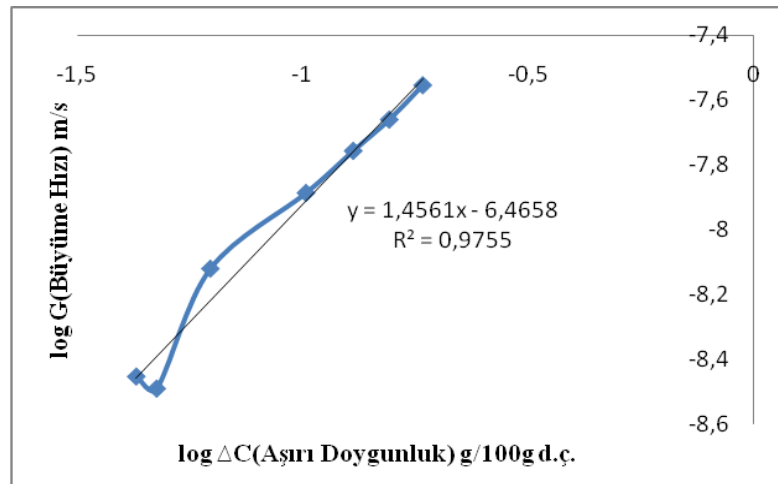
Şekil 4.25 : Tek kristal hücresindeki büyüme hızları ile aşırı doymunluğun logaritmik değişimi (Ortam: Saf borik asit çözeltisi).



Şekil 4.26 : Tek kristal hücresindeki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %0,5 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi).



Şekil 4.27 : Tek kristal hücresindeki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %1,0 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi).



Şekil 4.28 : Tek kristal hücresindeki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %1,5 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi).

Çizelge 4.1’de, bulunan n ve K_G değerleri verilmiştir. Elde edilen n değerlerinin 1 civarında olması, borik asit kristallerinin büyümesinde difüzyon kademesinin etkin olduğunu göstermektedir.

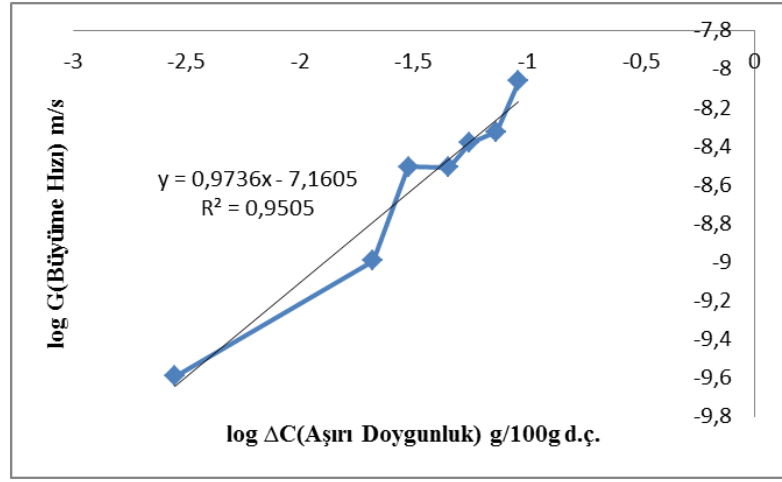
Çizelge 4.1 : Tek kristal hücreinde kalsiyum propiyonat konsantrasyonlarına göre büyüme hız sabitleri ve mertebeleri.

Kalsiyum propiyonat konsantrasyonu %	Büyüme Hız Mertebesi (n)	Büyüme Hız Sabit (K_G)
-	1,0047	$7,737 \times 10^{-7}$
0,5	1,2943	$3,239 \times 10^{-7}$
1,0	1,3672	$3,082 \times 10^{-7}$
1,5	1,4561	$3,421 \times 10^{-7}$

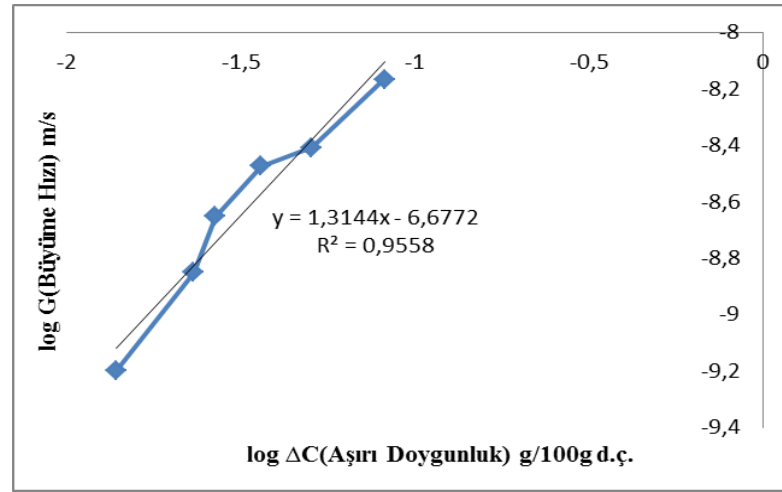
4.4.2 Akışkan yataklı kristal hücreindeki büyüme mertebesi ve hız sabiti

Eşitlik 4.2 kullanılarak, Şekil 4.29- 4.32’de verilen $\log G - \log \Delta C$ grafiklerinden, +180-250 μm boyutundaki kristallerin büyümelerini karakterize eden, büyüme hız mertebesi (n) ve büyüme hız sabiti (K_G) değerleri elde edilmiştir. Bu elde edilen değerler deneysel noktalardan geçen en uygun doğru denklemi türetilerek bulunmuştur. Dentritik kırılmalar nedeni ile elde edilen doğruların korelasyon katsayıları, tek kristal ölçümlerinden elde edilenlere göre düşmektedir.

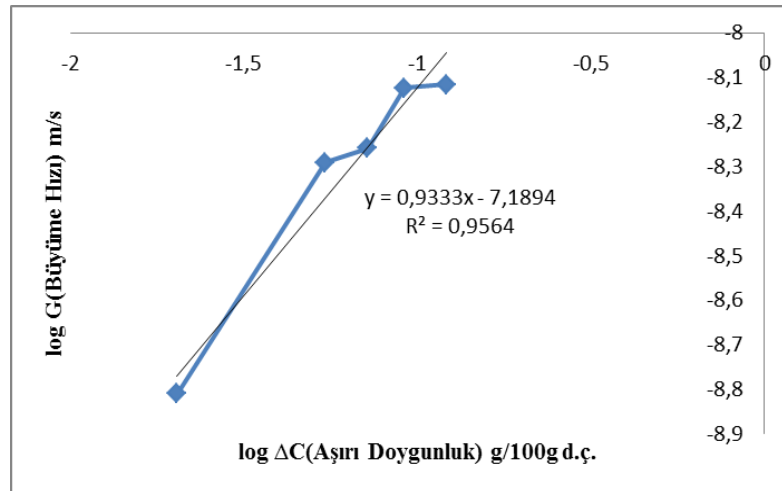
Çizelge 4.2’de, bulunan n ve K_G değerleri verilmiştir. Elde edilen n değerlerinin 1 civarında olması, borik asit kristallerinin büyümesinde difüzyon kademesinin etkin olduğunu göstermektedir.



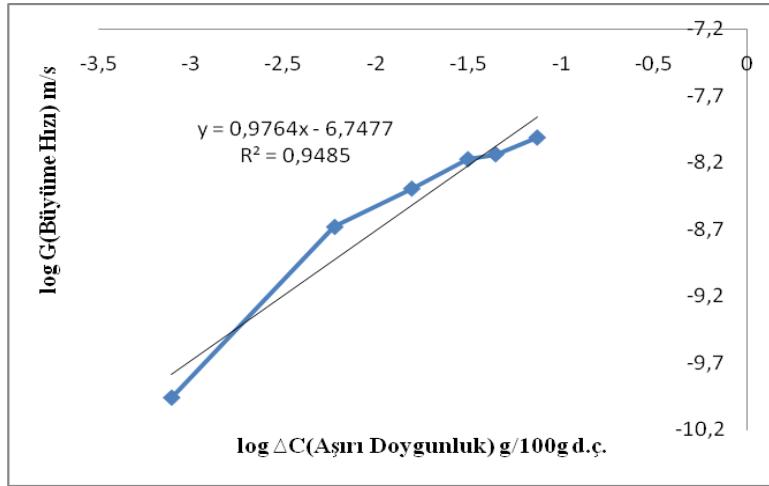
Şekil 4.29 : Akışkan yataktaki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: Saf borik asit çözeltisi).



Şekil 4.30 : Akışkan yataktaki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %0,5 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi).



Şekil 4.31 : Akışkan yataktaki büyüme hızları ile aşırı doygunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %1,0 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi).



Şekil 4.32 : Akışkan yataktaki büyüme hızları ile aşırı doymunluğun logaritmik değişimi (Ortam: %1,5 kalsiyum propiyonatlı borik asit çözeltisi).

Çizelge 4.2 : Akışkan yatakta kalsiyum propiyonat konsantrasyonlarına göre büyüme hız sabitleri ve mertebeleri.

Kalsiyum propiyonat konsantrasyonu %	Büyüme Hız Mertebesi (n)	Büyüme Hız Sabit (K_G)
-	0,9736	$6,910 \times 10^{-8}$
0,5	1,3144	$2,103 \times 10^{-7}$
1,0	0,9333	$6,465 \times 10^{-8}$
1,5	0,9764	$1,788 \times 10^{-7}$

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

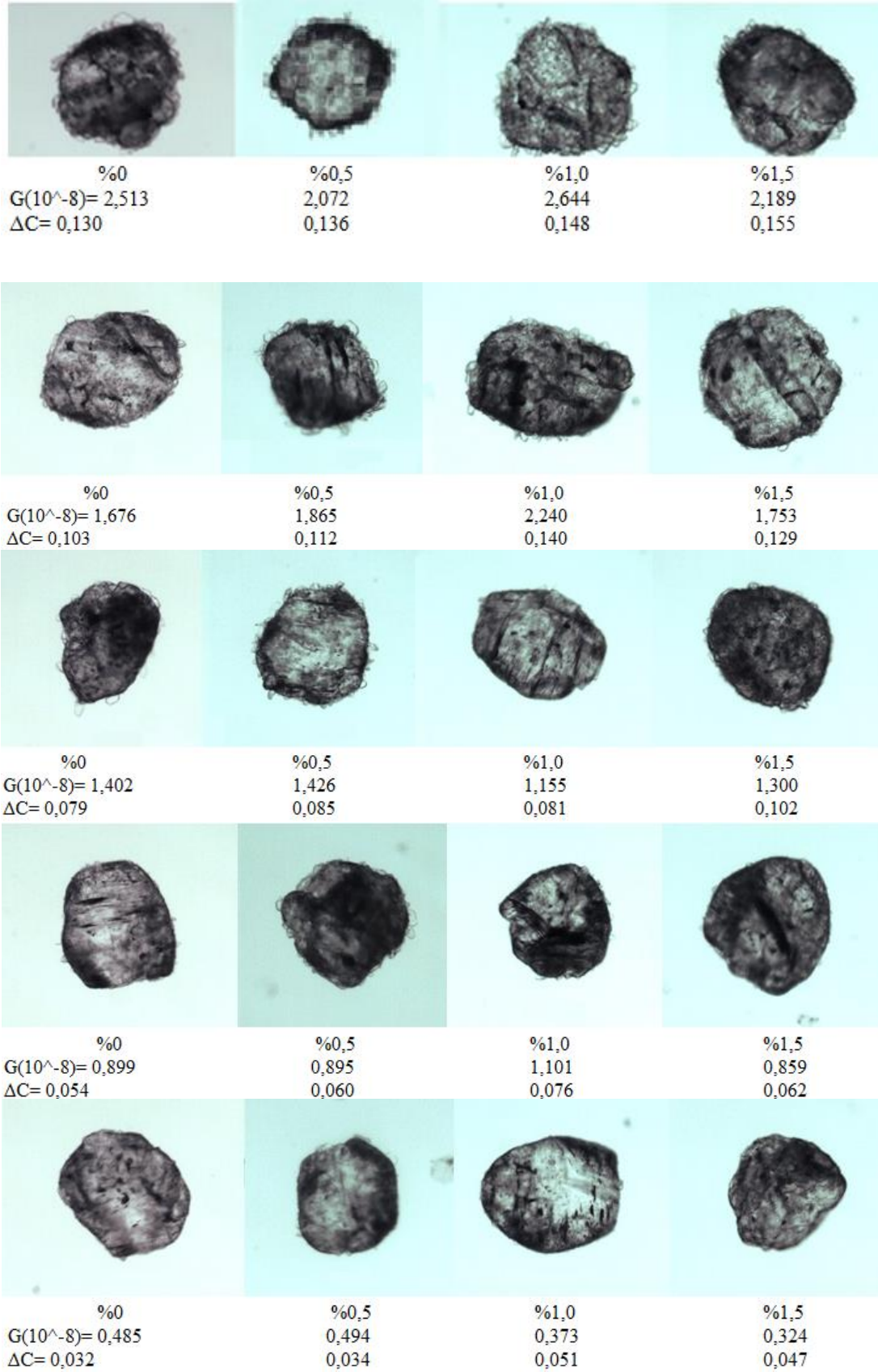
5.1 Kristal Büyüme Şeklinin İrdelenmesi

Şekil 5.1’de değişik kalsiyum propiyonat katkılı ortamda değişik aşırı doymunlukta büyüyen kristallerin şekilleri verilmiştir. Aynı hızda olan şekiller mümkün olduğunca yakın büyüme hızlarına sahip ölçümlerden seçilmiştir.

Kalsiyum propiyonatın ortama ilave edilmesi ile borik asitin çözünürlüğü artmaktadır. Çözeltide bulunan Ca^{+} iyonu doymunluk sıcaklığı üzerinde büyük değişikliğe neden olmaktadır. Fakat elde edilen büyütölmüş kristallerin mikroskop altında incelenmesi sonucu kalsiyum propiyonat içeren çözeltilerdeki büyümenin saf ortamdakine benzer şekilde dentritik yapıda olduğu görölmektedir.

Farklı aşırı doymunlukdaki büyüyen kristallerin görsellerinden aşağıdaki gözlemler çıkartılmıştır:

- a) Düşük aşırı doymunluklarda dentritik büyüme bastırılırken yüksek aşırı doymunluklarda etkin hale gelmektedir.
- b) Borik asit çözeltilerindeki incelenen tüm kalsiyum propiyonat konsantrasyonlarında dentritik büyüme vardır ve bu katkı %0,5 kalsiyum propiyonat katkılı ortam hariç önemli bir fark yaratmamıştır.
- c) %0,5 kalsiyum propiyonat katkılı ortamda çok düşük aşırı doymunluklarında dahi dentritik büyüme gözlenmiştir. Ancak artan kalsiyum propiyonat konsantrasyonu bu etkiyi bastırmaktadır.



Şekil 5.1: Tek kristal büyüme hücresinde yapılan deneylerde yakın büyüme hızlarına sahip kristal görselleri.

5.2 Kristal Büyüme Mertebesi ve Büyüme Hız Sabitlerinin İrdelenmesi

Bölüm 4.1’de gösterilen Çizelge 4.1’den görülebileceği gibi tek kristal hücresindeki ölçümlerden elde edilen veriler kalsiyum propiyonat konsantrasyonunun artması büyüme hız mertebesini artırırken büyüme hız sabitini düşürmektedir. Hız sabitinin değişimi incelenen kalsiyum propiyonat konsantrasyon bölgesinde kalsiyum propiyonat konsantrasyonundan hemen hemen bağımsızdır.

Çizelge 4.2’den görülebileceği gibi akışkan yataklı kristal büyüme hücresindeki ölçümlerden elde edilen veriler kalsiyum propiyonat konsantrasyonunun artması ile büyüme hız mertebesinin, %0,5 kalsiyum propiyonat katkı konsantrasyonu hariç, sabit ve yaklaşık 1 civarında yani difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Bu sebeple borik asit için büyüme hızı ölçümleri ölçüm sistemine göre farklılık gösterebilmektedir. Borik asitin tek kristal hücresinde elde edilen büyüme hızı değerleri akışkan yataklı büyüme hücresinden elde edilen büyüme hız değerlerinden yaklaşık 10-15 kat daha yüksektir. Bu farkın nedeni, akışkan yataklı büyüme hücresinde büyüyen dentritlerin kırılma ihtimallerinin artmasıdır.

Sonuç olarak, kalsiyum propiyonat ilavesi ile borik asitin çözünürlüğünde meydana gelen değişimin büyüme hızı ve dentritik büyüme üzerine çok fazla etkisi olmadığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1]**Devlet Planlama Teşkilatı**, 2000, “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu: Bor Bileşikleri”, Ankara
- [2]**Bulutcu, A.N.**, 2001, “Özelleştirmenin Gölgesindeki Borlarımızın Durumu”, İ.T.Ü Kimya Müh. Böl., Özel Rapor, İstanbul
- [3]**Kuşkay Çelikoyan B.**, 2008, Kolemanitten Propiyonik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- [4]**Kemp, H.P.**, 1956, The Chemistry of Borates: Part I. Borax Consolidated Ltd., London
- [5]**Bilal, C.**, 2003, Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [6]**Barker, J.M., Lefond, S.J.**, 1985, Borates: Economic Geology and Production, Soc. Of Min. Eng. Of the Am. Min., Met and Petroleum Engineers Inc. New York.
- [7]**Bay, K.**, 2002, Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8]**Tolun, R., Emir, B.D., Kocakusak, S. and Yalaz, N.**, 1981, Tinkalden Elektroliz Yöntemi ile Borik Asit ve Sodyum Hidroksit Üretimi Ön Raporu”, TÜBİTAK MAE Kimya Bölümü Yayını, Ocak
- [9]**Bulutcu, A.N., Civelekoğlu, H., Tolun, R.**, 1987, İnorganik Teknolojiler I, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [10]**Garret, D.E.**, 1998, Borates, Academic Press Ltd., New York.
- [11]**Jansen, L. H.**, 1999, Boron Compounds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.4, John Wiley & Sons, p.377.
- [12]**T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı**, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri IV (Çimento Hammaddeleri) Çalışma Grubu, Ankara.
- [13]**Linke, W. F. and Seidell, A.**, 1965, Solubilities of İnorganic and Metal Organic Compounds, Fourth Edition, American Chemical Society, Washington, D.C.
- [14]**Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie**, 1954, 8. Aufl System Nr. 13.
- [15]**The Commission of The European Communities**, 1996, Commission Directive 96/77/EC, Laying Down Specific Purity Criteria on Food Additives Other than Colors and Sweeteners, p 27-28

- [16]**Linke, W.F.**, 1958, Solubilities-Inorganic and Metal Organic Compounds, Volume 1, page. 511, Fourth Edition, American Chemical Society, Washington D.C.
- [17]**Techniques de l'ingenieur**, Feuille J 6020-61, Rue des Cassettes/ Paris
- [18] **Coleman, D.A.**, 1977, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, pp.57-66, Eds. Mc Ketta, J.J., Cunningham, W.A., Volume 5, Marcel Dekker, Inc., NY, pp 57-66.
- [19]**d'Ans, J.**, 1955, Calcium sulfate, Kali u. Steinsalz, 9, 17-38
- [20]**Bulutcu, A. N.**, 2002, Rafine Bor Ürünlerinin Üretimindeki Teknolojik Sorunlar, Balıkesir Bor Sempozyumu, Balıkesir.
- [21]**Mullin, J.W., Garside, J., Gasca, J.**, 1967, Crystallisation of Aluminium Potassium Sulfate Single Crystals Trans Instn Chem Eng 45.
- [22]**Mullin, J.W., Gasca, J.**, 1969, The Growth and Dissolution Potassium Sulphate Crystals in a Fluidized Bed Crystallizer.The Canadian Journal Of Chem. Eng. 47
- [23]**Mullin, J.W., Garside, J., Gasca, J.**, 1966, A Laboratory Scale Fluidized Bed Crystallizer, Chemistry and Industry, Oct 88
- [24]**Chu, J.C., Kalil, J., Wetteroth, W.A.**, 1953, Mass Transfer in a Fluidized Bed. Chem. Eng. 49.
- [25]**Bramson, S.H., Trogles, G.A.R.**, Mass Transfer in a Fluidized Bed Crystallizer AIChE Journal 10(6) p.847.
- [26]**Jancic, S.J., Grootsholten A.M.**, 1984, Industrial Crystallisation Delft University Press
- [27]**Karakaya C.**, 1990, Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Safsızlıkların Etkisi,Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28]**Mullin, J.W.**, 1972, Crystallisation Butterworths, p.185-190, London.
- [29]**Jancic, S.J., Grootsholten A.M.**, 1984, Industrial Crystallisation Delft University Press p.40.
- [30]**Garside, J., Mersmann, A., Nyvlt, J.**, 1980, Measurement of Crystal Growth Rates, 1st Ed., European Federation of Chem. Eng.
- [31]**Randolph, A.D., Larson, M.A.**, 1988, Theory of Particulate processes, Analyses and Techniques of Continuous Crystallization, Academic Press Inc., San Diego, CA, p.107
- [32]**Matz, G., Padberg, f., Seifert, D.**, 1982, Messansrtnungen zur Bestimmung von Kristallwachstumgeeshwinndigkaton, Fortschritt-Berichte Der V.D.I. p.19
- [33]**Offermann, H.**, 1982, Messansrtnungen zur Bestimmung von Kristallwachstumgeeshwinndigkaton, Fortschritt-Berichte Der V.D.I. p.24
- [34]**Busac, D.B., Mullin, J.W.**, 1969, A Rapid Method for the Measurement of Crystal Growth Rates in a Fluidized Bed Crystallizer,Industrial Crystallisation Sym. London

- [35]**Mullin, J.W., Garside, J.**, 1966, Continous Measurement of Crystal Growth Rates in Fluidized Bed crystallizer. *Chemy Ind.*
- [36]**Randolph, A.D., Larson, M.A.**, 1988, Theory of Particulate Processes, 2nd edn, Academic Press, San Diego, CA.,p.169.
- [37]**Ramanarayanan, K.A., Burglung, K.A., Larson, M.A.**, 1985, Growth Kinetics in the Presence of Growth Rate Dispersion From Batch Crystallizers, *Chem. Eng. Sci.*, 40, s.1604-1608.
- [38]**Ploss, R.**, 1990, Modell zur Kontaktkeimbildung durch Rührer-Kristall-Kollisionen in Leitrohtkristallisatoren, PhD Thesis, TU München.
- [39]**Pohlisch, J., E.**, 1987, Einfluss von mechanischer Beanspruchung und Abrieb auf die Korngrössenenverteilung in Kühlungskristallisatoren, PhD Thesis, TU München.
- [40]**Bourne, J.R., Zabelka, M.**, 1980, The Influences of Gradual Classification on Continuous Crystallization, *Chem. Eng. Sci.* Vol.35, s.533-542

EKLER

EK A : Tek kristal hücresindeki borik asit çözeltisinde kristalin büyüme şekli

Ek A-1 : Tek kristal hücresinde doygun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli (Saf ortam).

Ek A-2 : Tek kristal hücresinde %0,5 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli.

Ek A-3 : Tek kristal hücresinde %1,0 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli.

Ek A-4 : Tek kristal hücresinde %1,5 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli.

EK B : Akışkan yataklı hücrede borik asit çözeltisinde kristal büyüme hızları

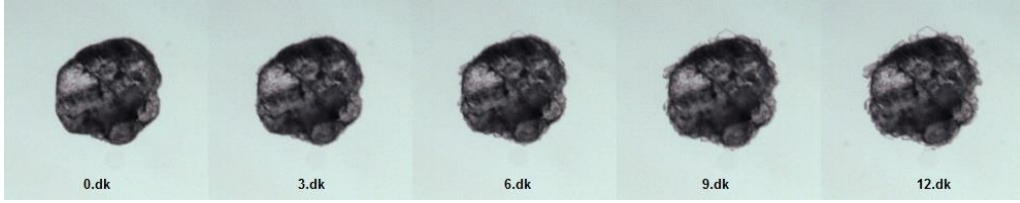
Ek B-1 : Akışkan yataklı hücrede saf borik asit çözeltisinde kristal büyüme / çözünme hızları (Saf ortam).

Ek B-2 : Akışkan yataklı hücrede %0,5 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisinde kristal büyüme / çözünme hızları.

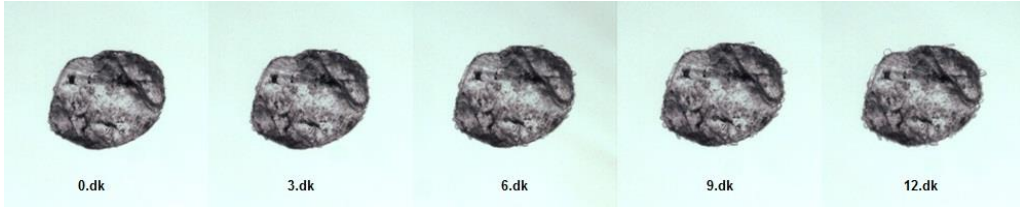
Ek B-3 : Akışkan yataklı hücrede %1,0 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisinde kristal büyüme / çözünme hızları.

Ek B-4 : Akışkan yataklı hücrede %1,5 kalsiyum propiyonatlı doygun borik asit çözeltisinde kristal büyüme / çözünme hızları.

EK A-1 : Tek kristal hücresinde doymun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli (Saf ortam).



Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
Ortalama sıcaklığı = 23,846 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 2,5128



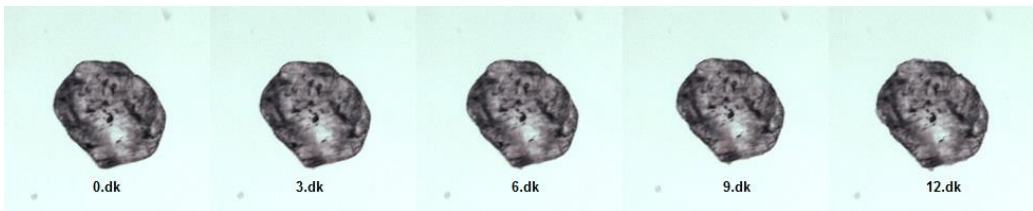
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
Ortalama sıcaklığı = 24,020 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,6755



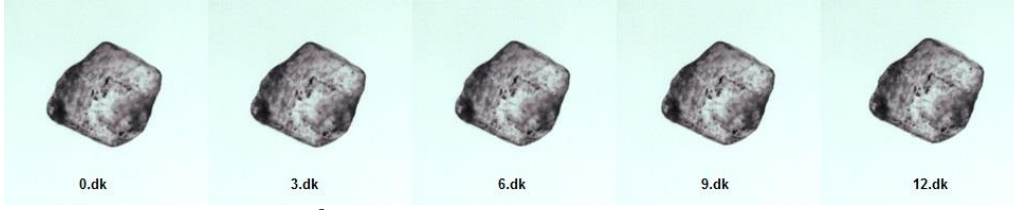
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
Ortalama sıcaklığı = 24,172 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,4021



Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
Ortalama sıcaklığı = 24,332 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,8995



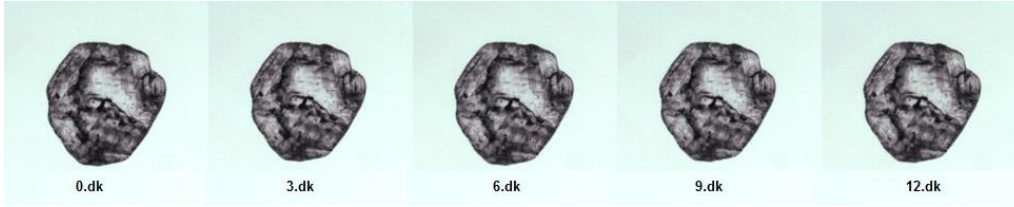
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
Ortalama sıcaklığı = 24,476 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,4850



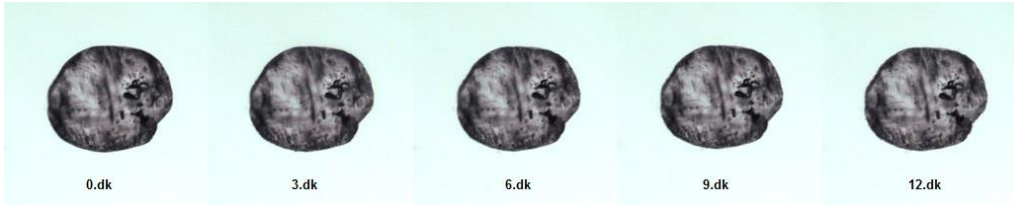
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 24,648 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,0896



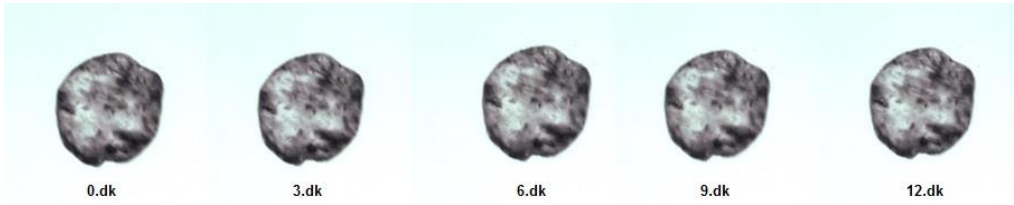
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 24,696 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,0625



Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 24,738 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2080



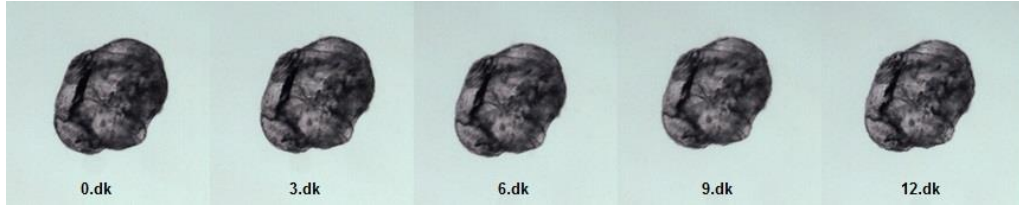
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 24,884 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,5698



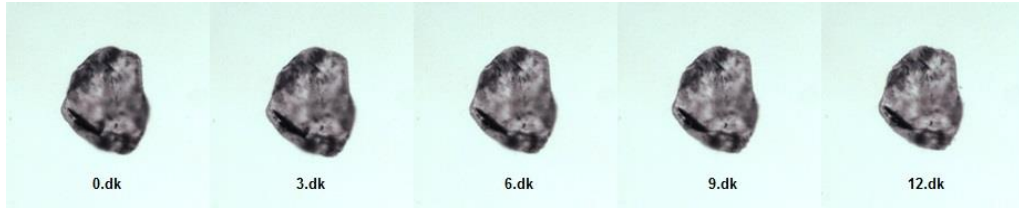
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 24,926 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,3820



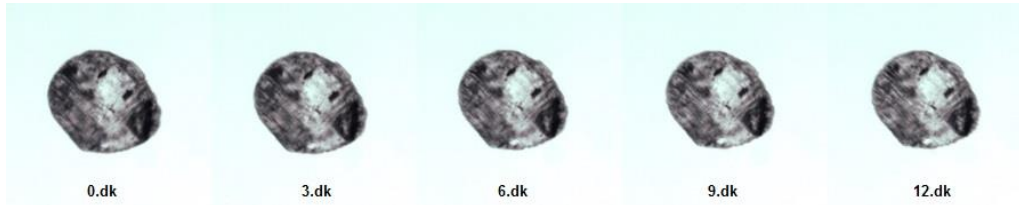
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,044 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,5891



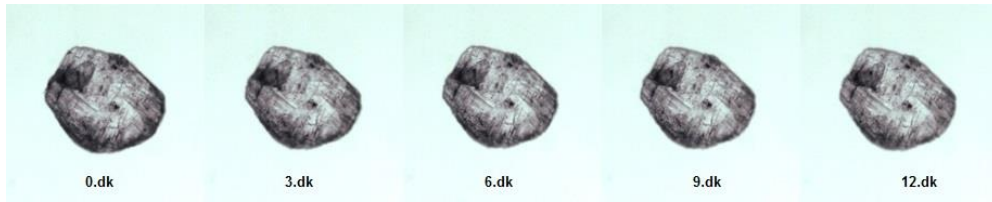
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,106 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,6548



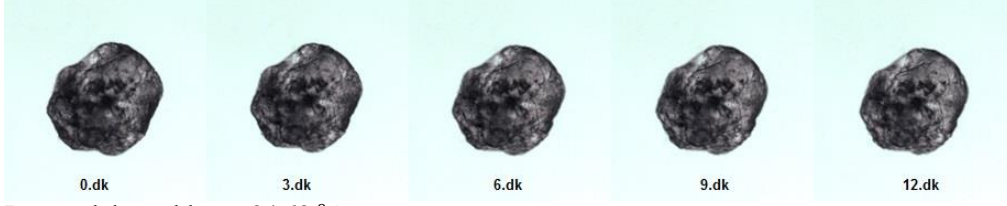
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,228 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,0620



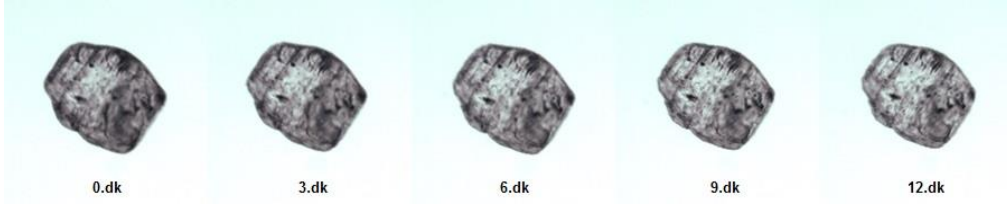
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,290 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,4356



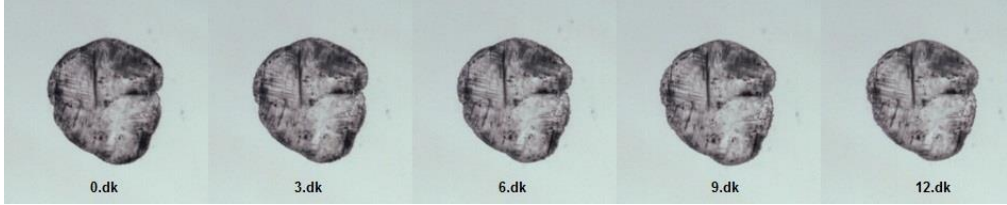
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,320 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,4551



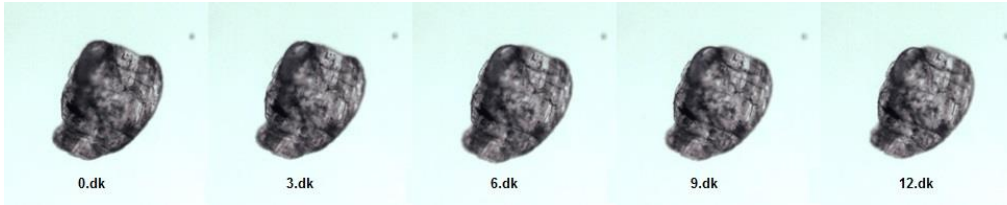
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,514 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,3166



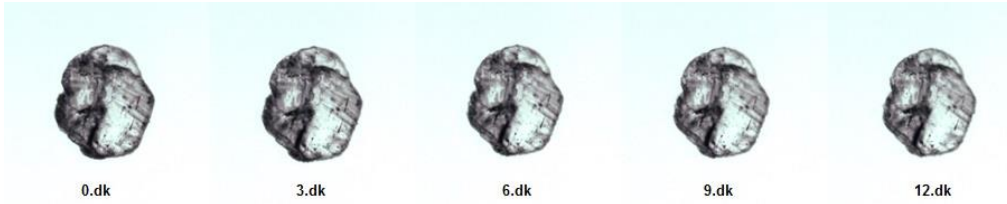
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,528 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,7238



Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,636 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,5541



Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,700 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,6261



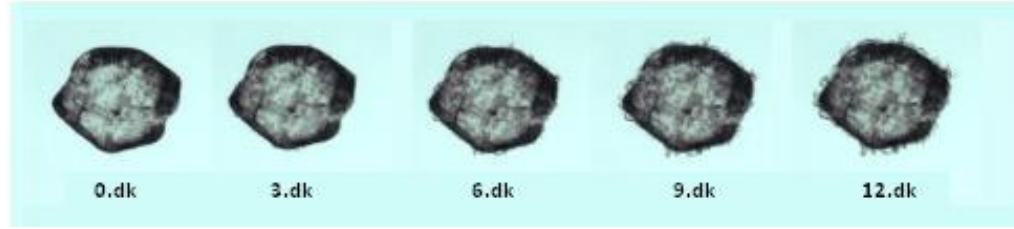
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,708 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,6538



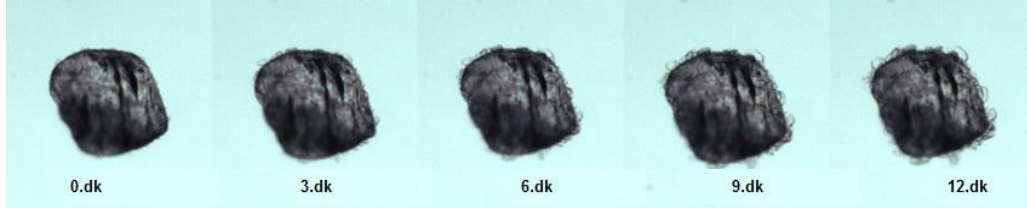
Doygunluk sıcaklığı = 24,68 °C
 Ortalama sıcaklığı = 25,928 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -3,0910

Şekil A.1 : Tek kristal hücresinde doymun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli (Saf ortam).

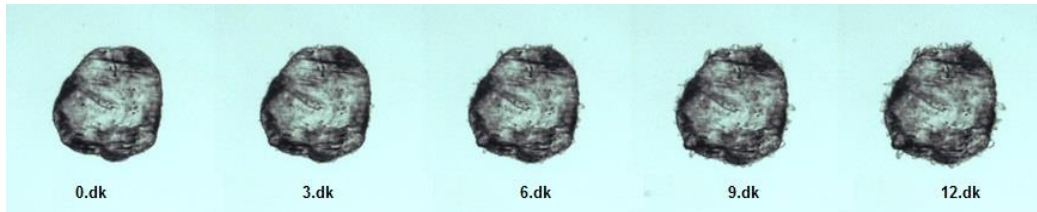
EK A-2 : Tek kristal hücresinde %0,5 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli.



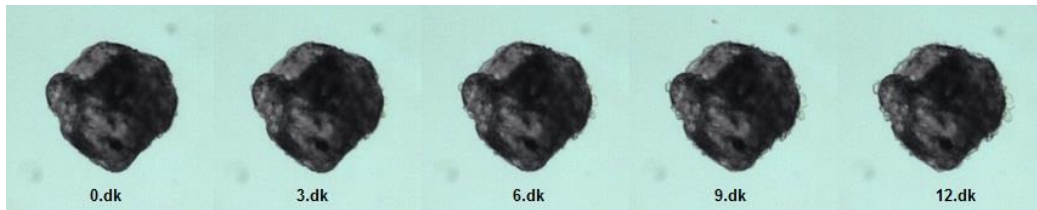
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,606 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 2,0716



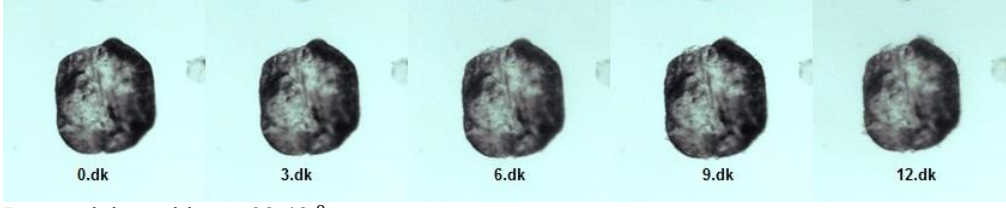
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,760 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,8651



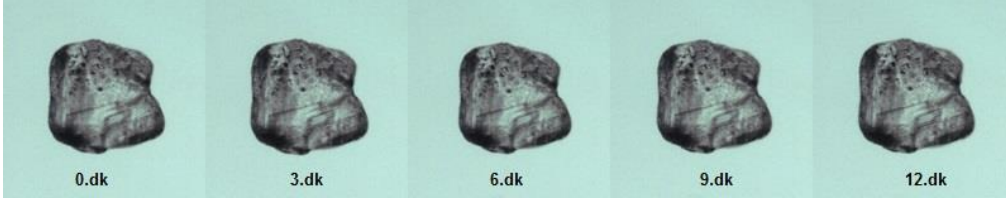
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,932 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,4256



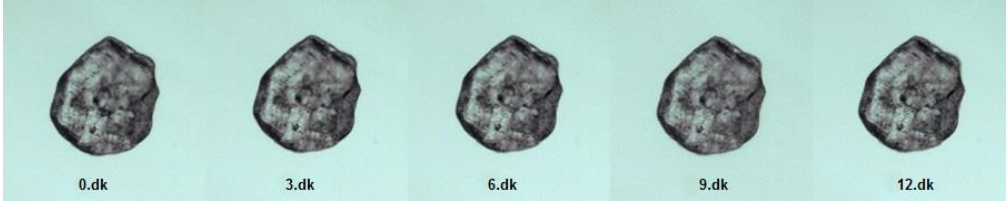
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,092 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,8946



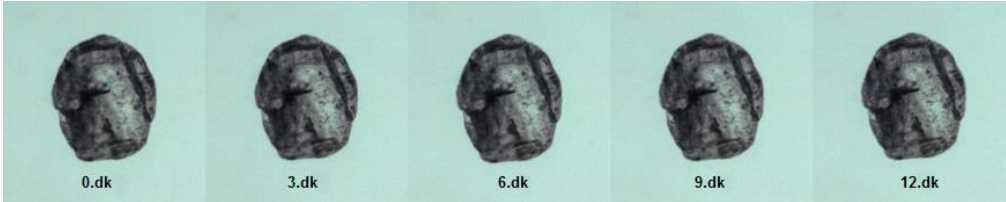
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,262 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,4945



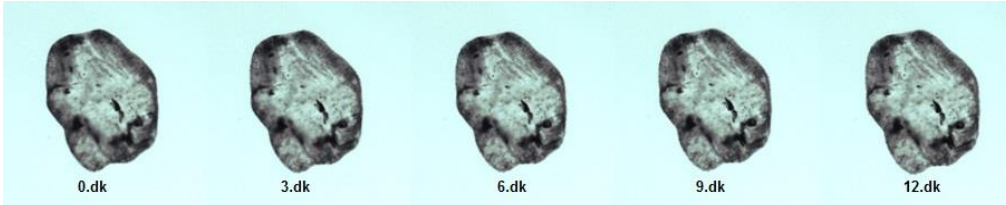
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,422 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,0886



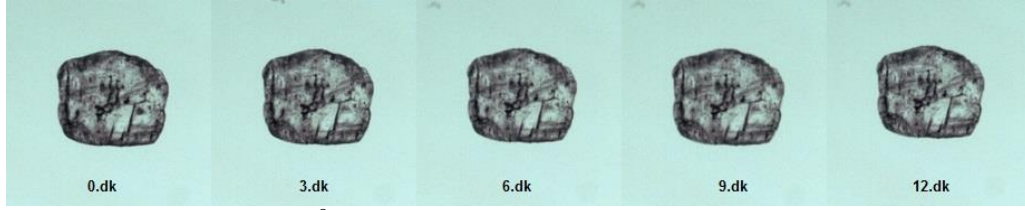
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,432 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,0430



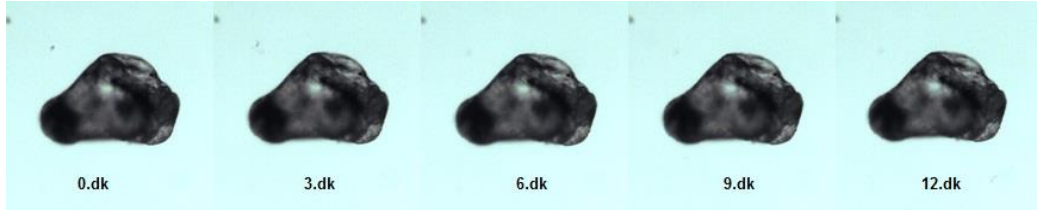
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,488 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,03366



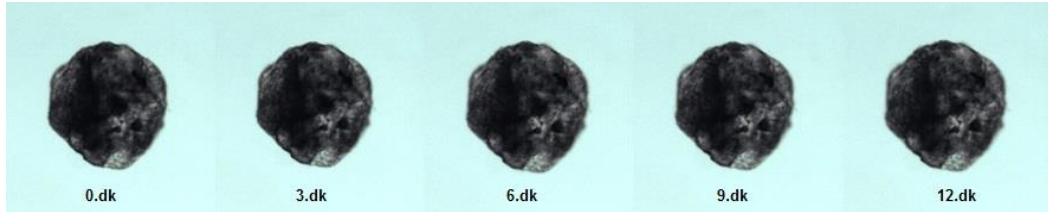
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,524 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2835



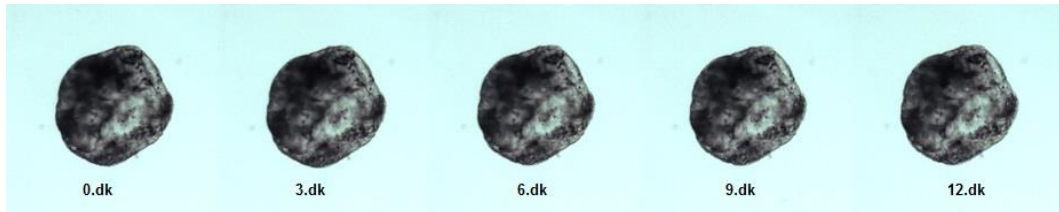
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,628 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2318



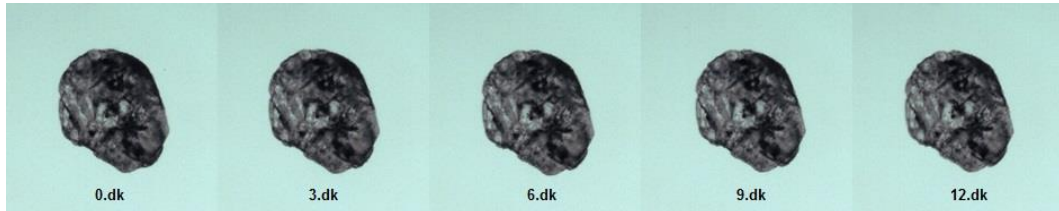
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,660 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2255



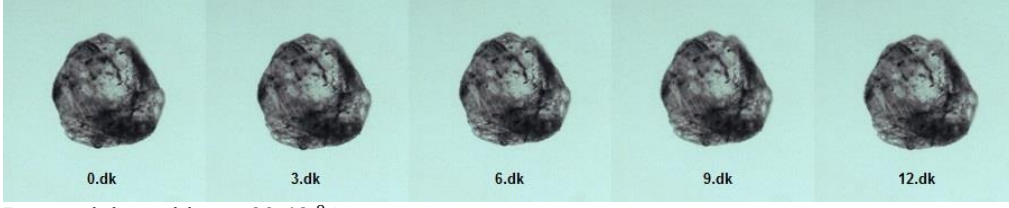
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,721 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2123



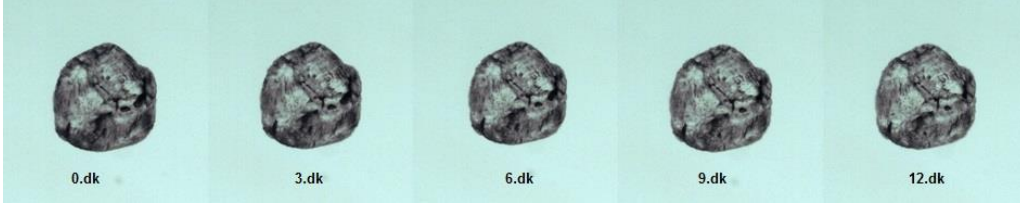
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,768 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,3536



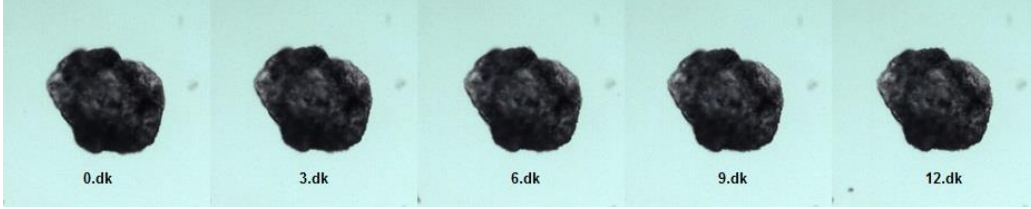
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,842 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,5196



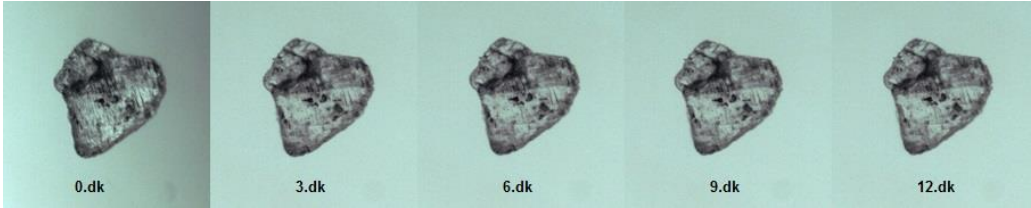
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,856 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,4355



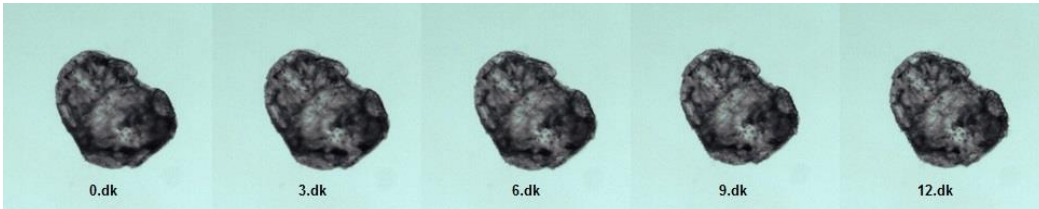
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,964 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,0075



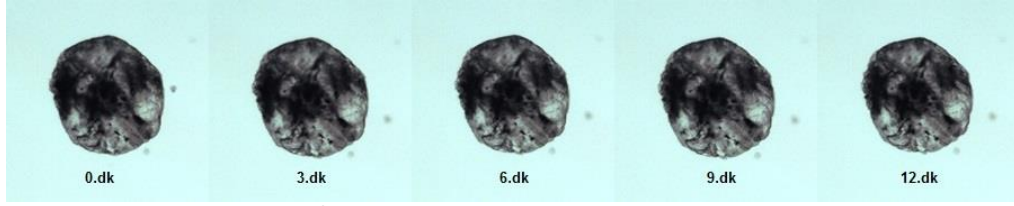
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 23,016 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,8586



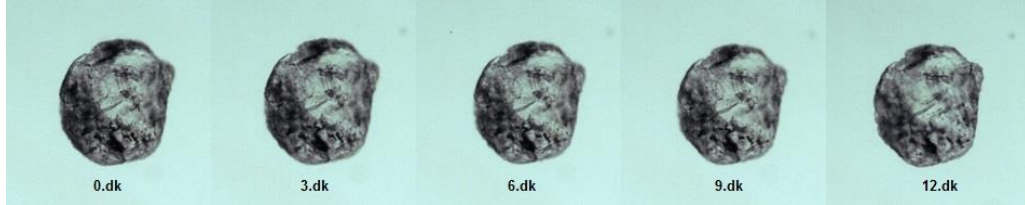
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 23,042 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,9383



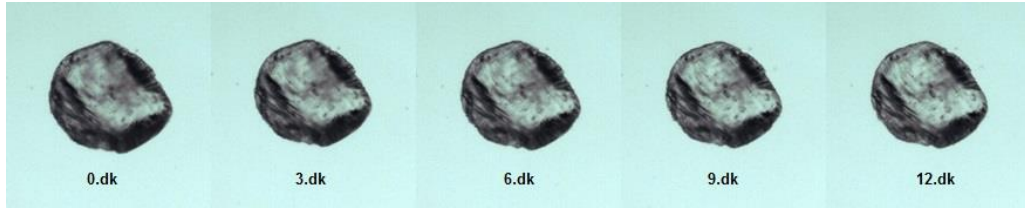
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
 Ortalama sıcaklığı = 23,132 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,0391



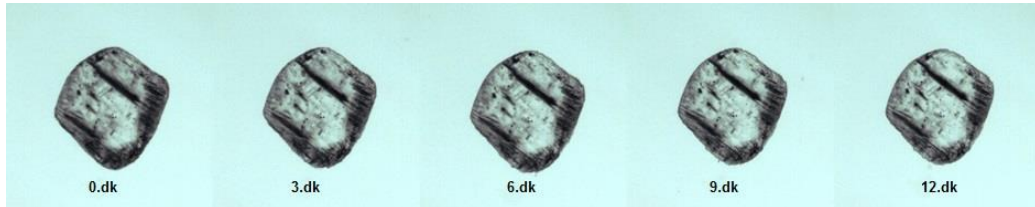
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
Ortalama sıcaklığı = 23,272 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,2193



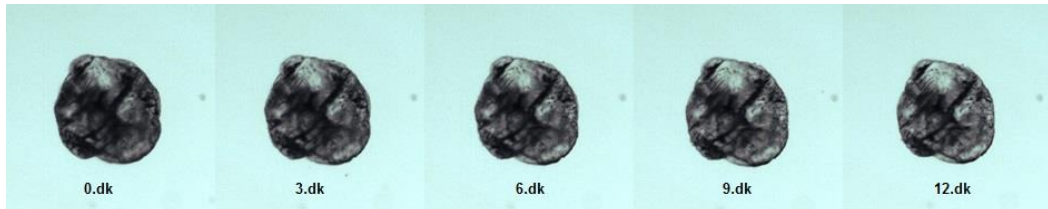
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
Ortalama sıcaklığı = 23,384 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,4991



Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
Ortalama sıcaklığı = 23,432 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,7958



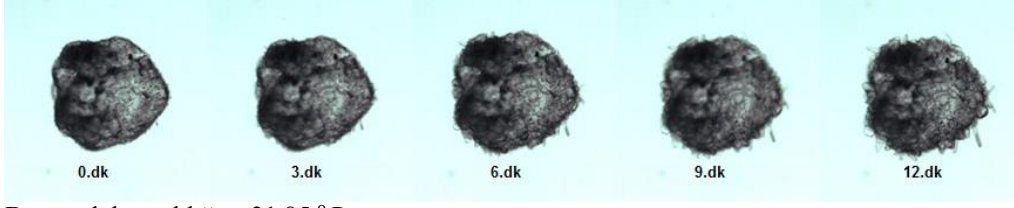
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
Ortalama sıcaklığı = 23,606 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,0163



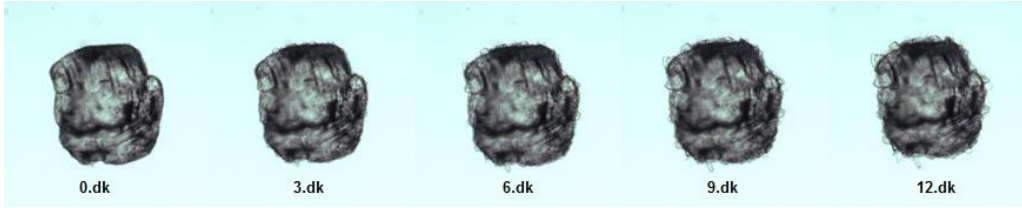
Doygunluk sıcaklığı = 22,48 °C
Ortalama sıcaklığı = 23,770 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,650

Şekil A.2: Tek kristal hücresinde %0,5 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli.

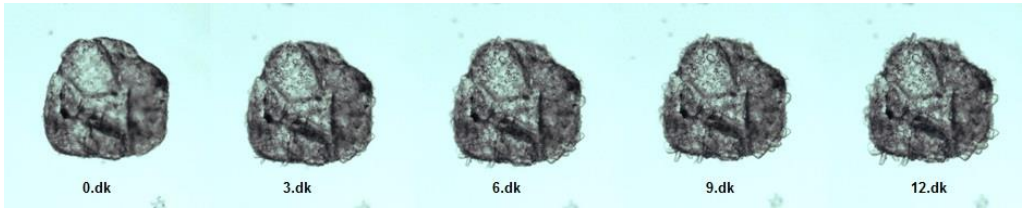
EK A-3 : Tek kristal hücresinde %1,0 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli.



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,222 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 4,0778



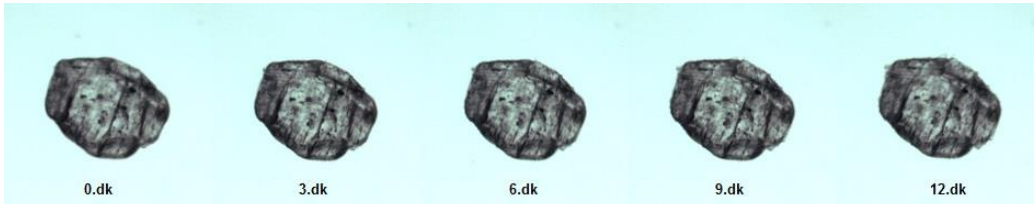
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,518 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 3,3650



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,896 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 2,6440



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,952 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 2,2400



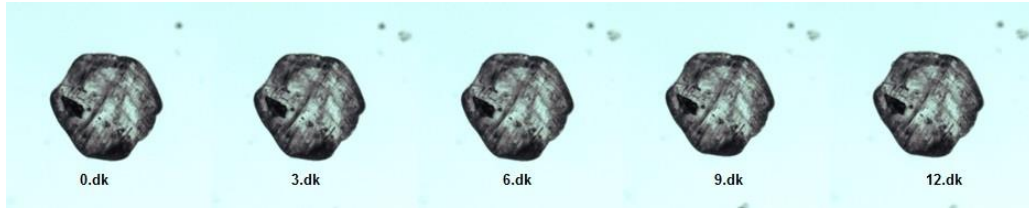
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
Ortalama sıcaklığı = 21,326 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,1548



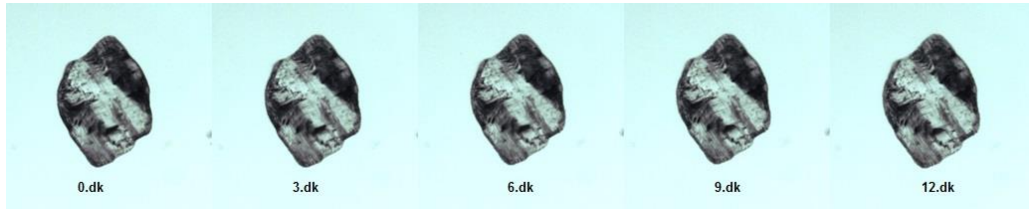
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,362 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,1013



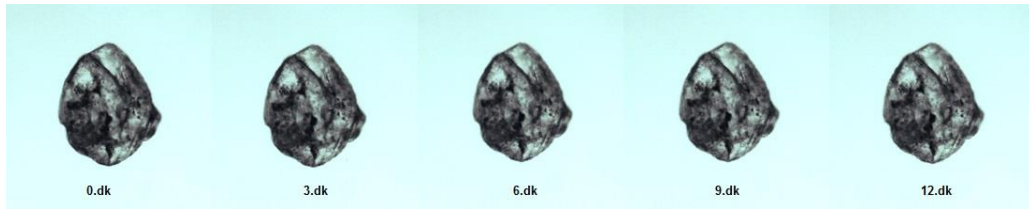
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,520 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,3732



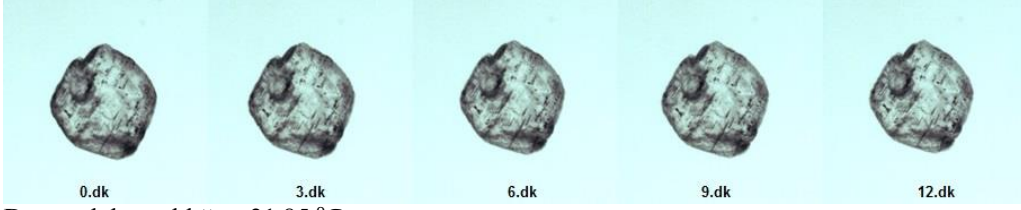
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,742 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,1193



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,020 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2763



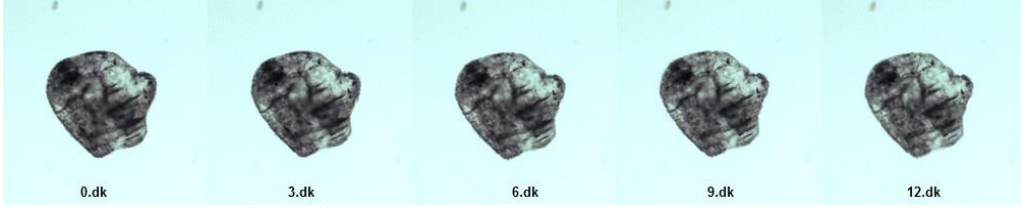
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,044 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2011



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C

Ortalama sıcaklığı = 22,284 °C

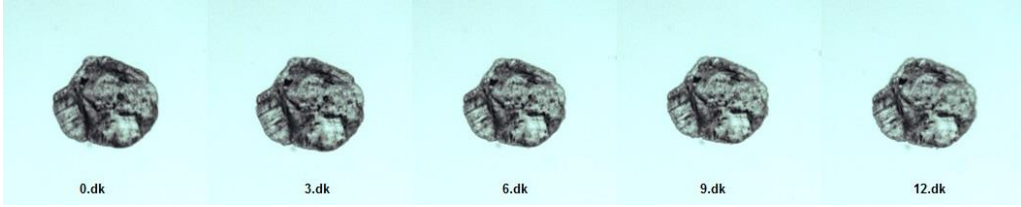
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,5663



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C

Ortalama sıcaklığı = 22,428 °C

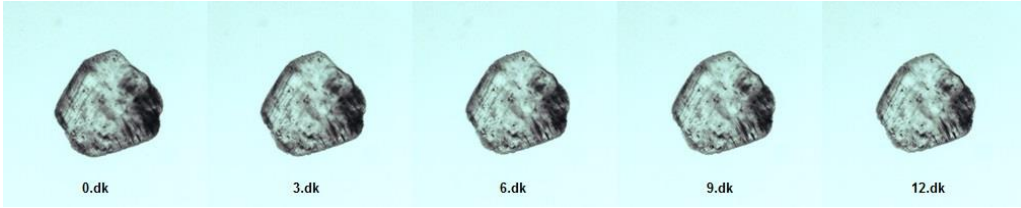
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,8485



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C

Ortalama sıcaklığı = 22,648 °C

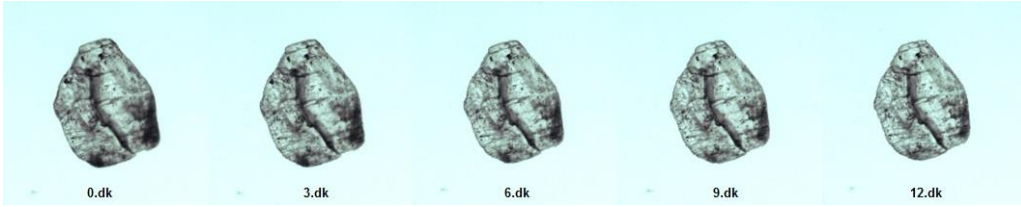
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,3868



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C

Ortalama sıcaklığı = 22,858 °C

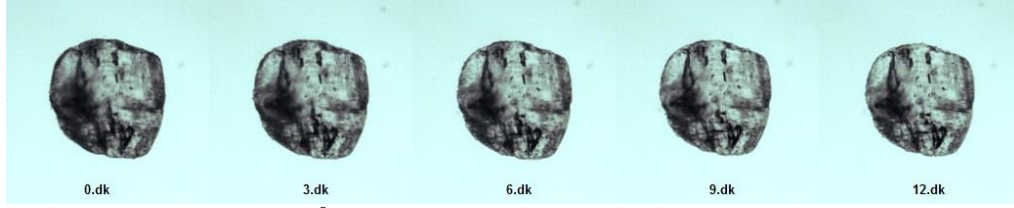
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,1788



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C

Ortalama sıcaklığı = 23,020 °C

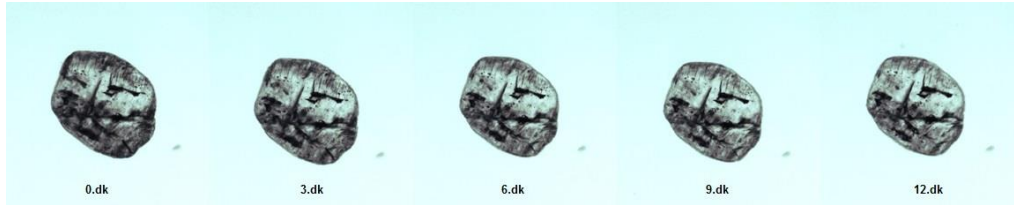
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,7018



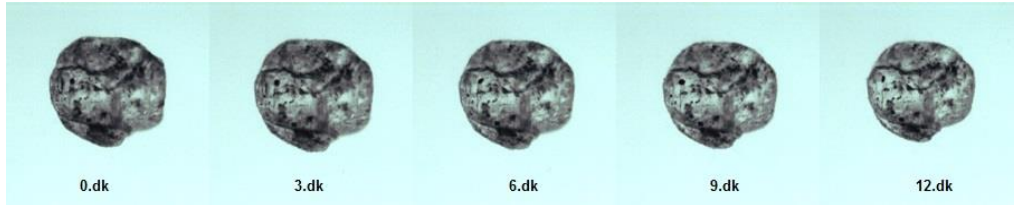
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
 Ortalama sıcaklığı = 23,186 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -3,2028



Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
 Ortalama sıcaklığı = 23,354 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -3,6982



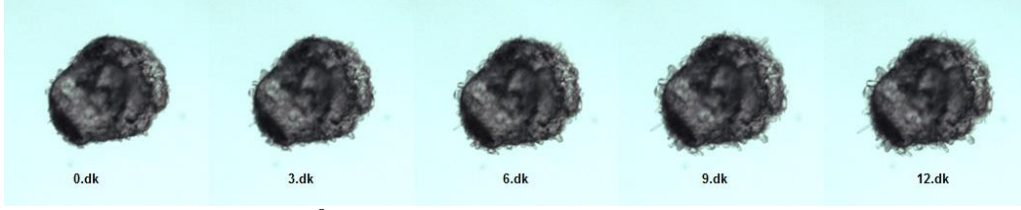
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
 Ortalama sıcaklığı = 23,556 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -4,1438



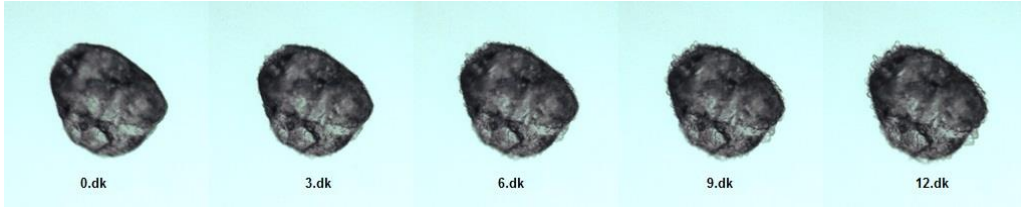
Doygunluk sıcaklığı = 21,85 °C
 Ortalama sıcaklığı = 23,622 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -4,4165

Şekil A.3: Tek kristal hücresinde %1,0 kalsiyum propiyonatlı doygün borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli.

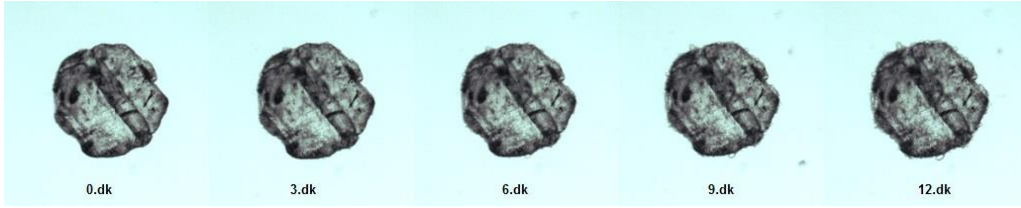
EK A-4 : Tek kristal hücresinde %1,5 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli.



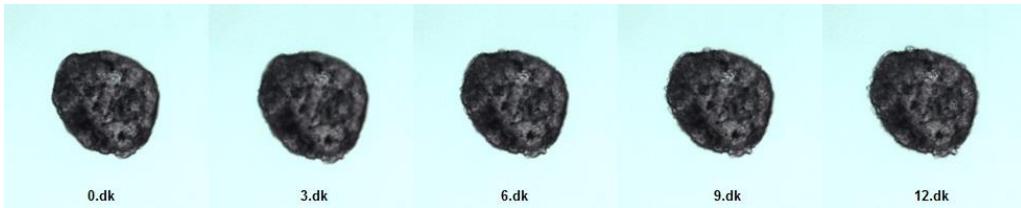
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,016 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 2,7953



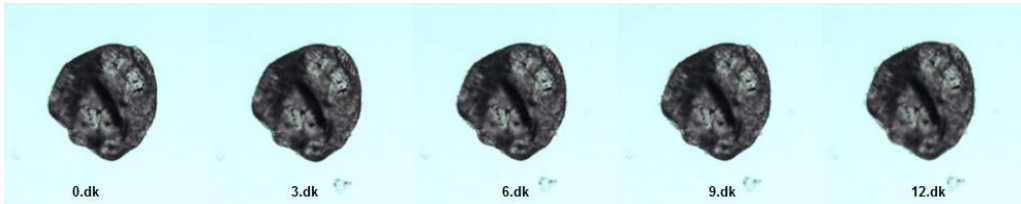
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,202 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 2,1890



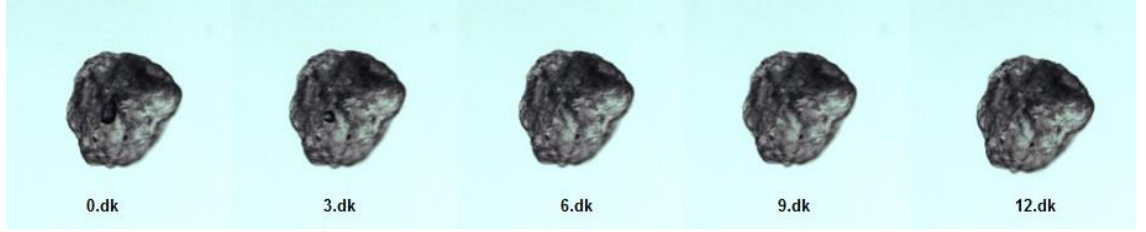
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,370 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,7525



Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,548 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 1,3001



Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
Ortalama sıcaklığı = 20,800 °C
Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,7590



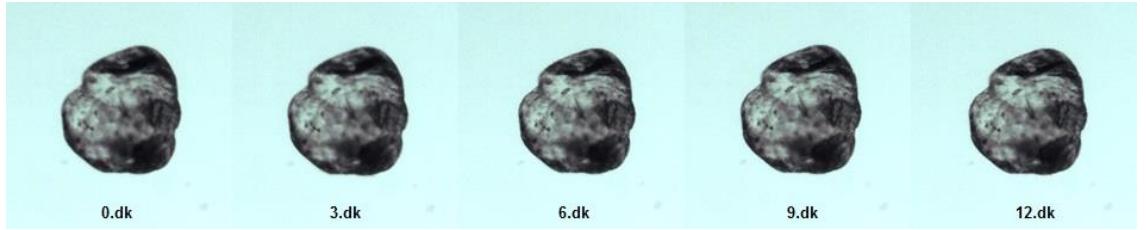
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 20,896 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,3235



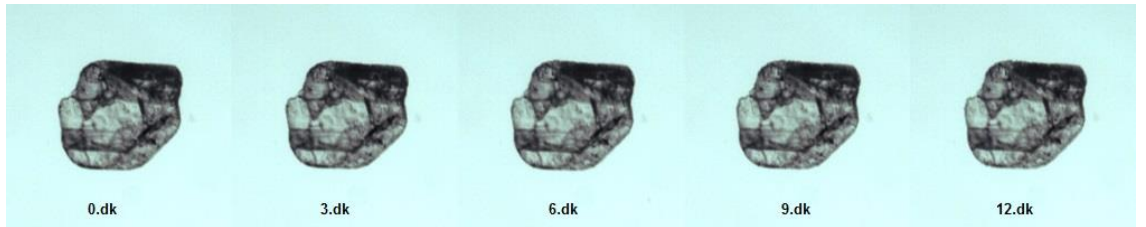
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 20,926 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,3526



Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,086 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = 0,2158



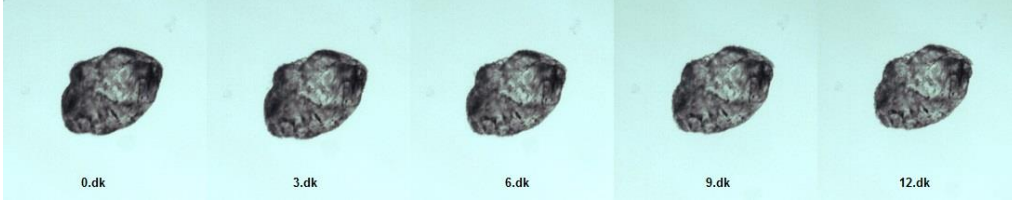
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,206 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,0770



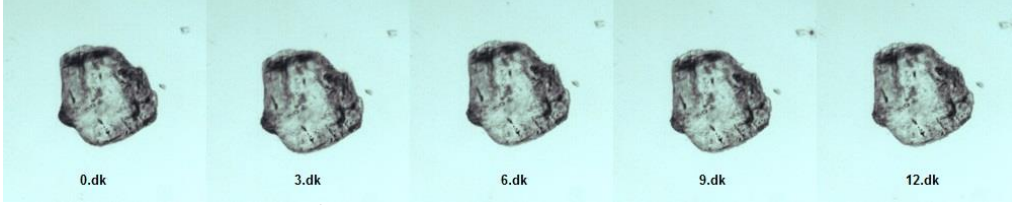
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,372 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,2168



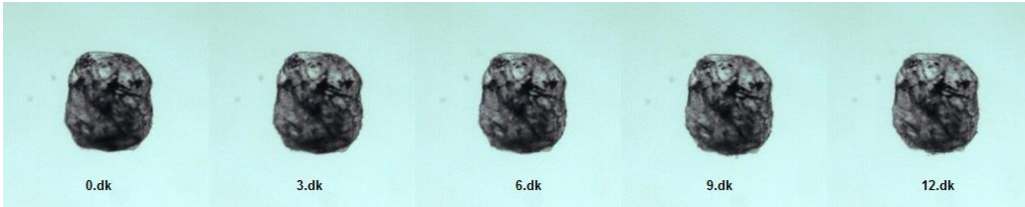
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,552 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -0,5530



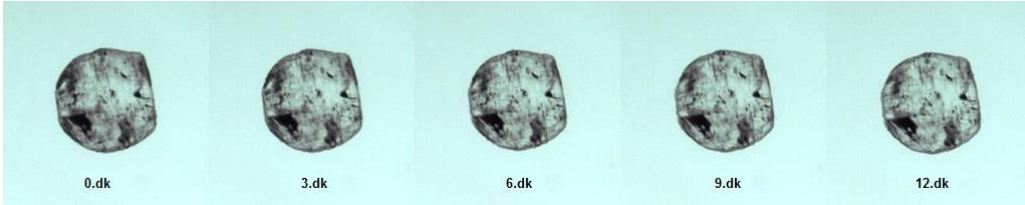
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,732 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,0325



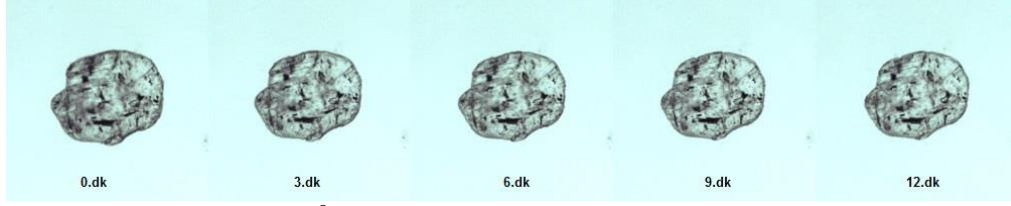
Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 21,966 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,4838



Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,094 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -1,7406



Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C
 Ortalama sıcaklığı = 22,310 °C
 Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -2,3285



Doygunluk sıcaklığı = 21,20 °C

Ortalama sıcaklığı = 22,630 °C

Büyüme/çözünme hızı (10^{-8} m/s) = -3,2126

Şekil A.4: Tek kristal hücresinde %1,5 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisinde kristalin büyüme / çözünme şekli.

EK B**Çizelge B.1 :** Akışkan yataklı hücrede saf borik asit çözeltisinde kristal büyüme ve çözünme hızları (Saf ortam).

Deney no	Süre (sn)	Kristalin ilk ağırlığı(m_0)	Kristalin son ağırlığı(m_1)	T_{ort} (°C)	m_1/m_0	Büyüme Hızı (m/s)
1	720	3,0281	2,9311	24,600	0,9679	-3,22316E-09
2	720	2,9998	3,0075	24,452	1,0025	2,55277E-10
3	720	3,0172	3,1125	24,278	1,0315	3,11140E-09
4	720	2,9860	3,1121	24,114	1,0422	4,14567E-09
5	720	3,0062	2,8808	24,684	0,9582	-4,21118E-09
6	720	3,0066	2,9667	24,526	0,9867	-1,32682E-09
7	720	2,9868	3,0173	24,336	1,0102	1,01299E-09
8	720	3,0096	2,8323	24,766	0,9410	-5,98295E-09
9	720	3,0066	2,7607	24,868	0,9182	-8,37342E-09
10	720	3,0076	3,1019	24,182	1,0313	3,08881E-09
11	720	3,0115	3,2798	23,884	1,0890	8,61689E-09
12	720	2,9770	2,6865	24,960	0,9024	-1,00472E-08
13	720	3,0081	3,1526	24,002	1,0480	4,70688E-09

Çizelge B.2: Akışkan yataklı hücrede %0,5 kalsiyum propiyonatlı doymun borik asit çözeltisinde kristal büyüme ve çözünme hızları.

Deney no	Süre (sn)	Kristalin ilk ağırlığı(m_0)	Kristalin son ağırlığı(m_1)	T_{ort} (°C)	m_1/m_0	Büyüme Hızı (m/s)
1	720	2,9810	2,9763	22,950	0,9984	-1,57018E-10
2	720	2,9804	2,9994	22,851	1,0063	6,33203E-10
3	720	2,9855	3,0526	22,769	1,0224	2,22057E-09
4	720	3,0088	3,1113	22,708	1,0340	3,35311E-09
5	720	2,9685	2,6476	23,200	0,8918	-1,11730E-08
6	720	2,9545	2,3328	23,444	0,7895	-2,26145E-08
7	720	2,9600	2,1666	23,646	0,7319	-2,94979E-08
8	720	2,9765	3,0946	22,616	1,0396	3,89827E-09
9	720	2,9910	2,9800	22,981	0,9963	-3,66517E-10
10	720	2,9485	2,9905	22,792	1,0142	1,41118E-09
11	720	2,9795	3,1882	22,416	1,0700	6,81537E-09
12	720	2,8722	2,5696	23,146	0,8946	-1,08782E-08

Çizelge B.3 : Akışkan yataklı hücrede %1,0 kalsiyum propiyonatlı doymuş borik asit çözeltisinde kristal büyüme ve çözünme hızları.

Deney no	Süre (sn)	Kristalin ilk ağırlığı(m_0)	Kristalin son ağırlığı(m_1)	T_{ort} ($^{\circ}C$)	m_1/m_0	Büyüme Hızı (m/s)
1	720	2,9897	3,0365	22,620	1,0156	1,55007E-09
2	720	2,9845	3,1405	22,402	1,0522	5,11470E-09
3	720	2,9868	3,1550	22,290	1,0563	5,50333E-09
4	720	2,9743	3,2050	22,162	1,0775	7,52910E-09
5	720	2,9862	3,2216	21,974	1,0788	7,64884E-09
6	720	2,9797	2,5119	23,356	0,8430	-1,65244E-08
7	720	2,9882	2,7440	23,180	0,9182	-8,36654E-09
8	720	2,9948	2,8060	23,104	0,9369	-6,41176E-09
9	720	2,9606	2,9127	22,916	0,9838	-1,61919E-09

Çizelge B.4 : Akışkan yataklı hücrede %1,5 kalsiyum propiyonatlı doymuş borik asit çözeltisinde kristal büyüme ve çözünme hızları.

Deney no	Süre (sn)	Kristalin ilk ağırlığı(m_0)	Kristalin son ağırlığı(m_1)	T_{ort} ($^{\circ}C$)	m_1/m_0	Büyüme Hızı (m/s)
1	720	2,9925	3,0554	21,451	1,0210	2,07770E-09
2	720	2,9701	2,7023	21,764	0,9098	-9,25891E-09
3	720	2,9936	2,7071	21,785	0,9042	-9,84727E-09
4	720	2,9566	2,8781	21,627	0,9734	-2,66653E-09
5	720	2,9760	2,9702	21,558	0,9980	-1,94116E-10
6	720	2,9718	2,9751	21,484	1,0011	1,10489E-10
7	720	2,9860	2,3251	22,114	0,7786	-2,38913E-08
8	720	2,9906	2,7225	21,720	0,9103	-9,20403E-09
9	720	2,9872	2,9609	21,496	0,9911	-8,78932E-10
10	720	2,9763	3,0978	21,390	1,0408	4,00928E-09
11	720	3,0000	3,2050	21,290	1,0683	6,65240E-09
12	720	3,0020	3,2255	21,208	1,0744	7,23391E-09
13	720	2,9738	3,2712	21,018	1,1000	9,63983E-09

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Kübra AKINCIOĞLU
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 1991
Adres : Değerbilir Sokak Hacer Apt. No:19/3 Erenköy/İST.
E-posta : kubraakincioglu@gmail.com
Lisans : Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü