

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

**SODYUM VE POTASYUM TETRAFLOROBORAT BİLEŞİKLERİNİN
ÜRETİMİNDE KRİSTALİZASYON ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

MEHMET SENA ÇELİK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

TEMMUZ-2019

**Tezin Başlığı: Sodyum ve Potasyum Tetrafloroborat Bileşiklerinin Üretiminde
Kristalizasyon Şartlarının Belirlenmesi**

Tezi Hazırlayan: Mehmet Sena ÇELİK

Sınav Tarihi: 25.07.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim
Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı:	Prof. Dr. Asım KÜNKÜL İnönü Üniversitesi	
	Prof. Dr. Ahmet BAYSAR İnönü Üniversitesi	
	Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN Fırat Üniversitesi	
	Doç.Dr. Nizametin DEMİRKİRAN İnönü Üniversitesi	
	Doç.Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN Konya Teknik Üniversitesi	

Prof. Dr. Kazım TÜRK
Fen bilimleri Enstitü Müdürü

Çok Kıymetli Aileme



ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Sodyum ve potasyum tetrafloroborat bileşiklerinin üretiminde kristalizasyon şartlarının belirlenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Mehmet Sena ÇELİK-2019



ÖZET

Doktora Tezi

SODYUM VE POTASYUM TETRAFLOROBORAT BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİMİNDE KRİSTALİZASYON ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

Mehmet Sena ÇELİK

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

234+ xxii sayfa
2019

Danışman: Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

İkinci Danışman: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

Bu çalışmada ilk olarak özellikle organik ve polimer teknolojisinde katalizör olarak çok sık kullanılan sodyum tetrafloroborat (NaBF_4) bileşiğinin üretimi ve kristalizasyon şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için sodyum tetrafloroborat bileşiğinin 250 rpm karıştırma hızı ile karıştırılan 30.7, 41.8, 52.3, 61°C sıcaklıklarındaki doymuş çözeltileri 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10°C/Sa soğutma hızlarında soğutulmuş nükleasyon sıcaklıkları bulunmuştur. Böylece metastabil bölge genişlikleri elde edilmiştir.

İndüksiyon periyodu çalışmaları kapsamında 30.7, 41.8, 52.3, 61°C sıcaklıklarda doymuş çözeltiler kendi metastabil bölgesindeki farklı sıcaklıklara maksimum soğutma hızı ile soğutulmuştur. Bu deneylerde ölçülen indüksiyon periyodu değerleri kullanılarak her bir çözeltide nükleasyon için kritik nüklei yarıçapı (r), kritik nüklei için molekül sayısı (i), oluşum enerjisi (ΔG_v), nüklei oluşumu için gerekli kritik enerji (ΔG^*) değerleri elde edilmiştir.

Sodyum tetrafloroboratin üretimi esnasında sodyum karbonat ve floroborik asit bileşiklerindeki reaksiyonun aktivasyon enerjisi 12,11 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Söz konusu reaksiyonda floroborik asit'e ait reaksiyon derecesi 1.4, sodyum karbonat'a ait reaksiyon derecesi ise 1,25 olarak bulunmuştur.

Sodyum tetrafloroboratin MSMPR kristalizöründe kristalizasyon ile üretim şartlarının belirlenmesi amacıyla kristallerin partikül boyut dağılımı üzerine; kalma zamanı, sıcaklık, karıştırma hızı, debi, karıştırıcı tipi, kalsiyum klorür ve magnezyum klorür safsızlığı, borik asit, sodyum karbonat ve floroborik asit fazlalığının etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda kristal boyut dağılımı için çözeltinin MSMPR kristalizöründe kararlı hal kalma zamanı 160dk. olarak bulunmuştur. MSMPR kristalizör sisteminde sıcaklık, karıştırma hızı, debi, karıştırıcı tipindeki pervane sayısı, kalsiyum klorür, magnezyum klorür, borik asit, sodyum karbonat ve floroborik asit derişimleri niceliklerinin tümünde artış söz konusu olduğu zaman kristal boyut dağılımında düşüş olduğu elde edilen bulgular arasındadır.

Tez çalışmasının ikinci basamağında alüminyum alaşımında kullanılan potasyum tetrafloroborat (KBF_4) bileşiğinin üretim verimi, kristalizasyon ve reaksiyon kinetiğini etkileyen parametreler incelenmiştir.

Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon verimi ve partikül boyut dağılımı üzerine karıştırma hızı, karıştırma süresi, sıcaklık, kalsiyum klorür ve magnezyum klorür safsızlık derişimi, borik asit fazlalığı ve HBF_4/KOH mol oranının etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda sıcaklık artışının reaksiyon verimi üzerine olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir. Reaktif derişimlerinin artması ve HBF_4/KOH mol oranının artması reaksiyon verimini arttırmaktadır. Reaksiyon verimi açısından optimum karıştırma süresi ise 30dk. olarak belirlenmiştir. Kalsiyum klorür safsızlığı reaksiyon verimini azaltmakta ve borik asit katkısı da aynı şekilde reaksiyon verimini düşürmektedir. Karıştırma hızı ise 500rpm'e kadar verime önemli bir etkisi yok iken 700rpm'de reaksiyon verimini düşürmektedir.

Reaktiflerin derişimi potasyum tetrafloroborat bileşığının partikül boyut dağılımını arttırırken kalsiyum klorür, magnezyum klorür, safsızlıkları ve borik asit katkısı potasyum tetrafloroborat bileşığının partikül boyut dağılımını azaltmaktadırlar.

Potasyum tetrafloroborat bileşığı; potasyum hidroksit ve floroborik asit arasındaki reaksiyon ile oldukça hızlı bir şekilde oluşmaktadır. Çöktürme kristalizasyonu yöntemiyle potasyum tetrafloroborat bileşığının üretiminde reaktiflerin derişimi ve reaksiyon hızı arasında kabul edilebilir bir katsayısı elde edilemediğinden aktivasyon enerjisi değeri hesaplanamamıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Metastabil bölge, indüksiyon periyodu, potasyum tetrafloroborat, sodyum tetrafloroborat, reaksiyon kinetiğı, MSMPR, çöktürme yöntemi, partikül boyut dağılımı.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

DETERMINATION OF CRYSTALLIZATION CONDITIONS IN THE PRODUCTION OF SODIUM AND POTASSIUM TETRAFLUOROBORATE COMPOUNDS

Mehmet Sena ÇELİK

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
234+ xxii pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Co-Supervisor: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

In this study, firstly the production and crystallization conditions of sodium tetrafluoroborate (NaBF_4) compound, which is used frequently as catalyst in organic and polymer technology, is determined. For this purpose, nucleation temperatures were found by cooling the saturated solutions of the sodium tetrafluoroborate compound at 30.7, 41.8, 52.3, 61 ° C at a mixing speed of 250 rpm at cooling rates of 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ° C / h. Thus, metastable region widths were obtained.

Within the scope of induction period studies, saturated solutions were cooled to different temperatures in their metastable region with maximum cooling rate at 30.7, 41.8, 52.3, 61 ° C. Using the induction period values measured in these experiments, critical nuclei radius (r), number of molecules for critical nuclei (i), formation energy (ΔG_v) and critical energy (ΔG^*) required for nucleation were obtained in each solution.

The activation energy of the reaction between sodium carbonate and fluoroboric acid compounds during the production of sodium tetrafluoroborate was calculated as 12.11 kJ / mol. In this reaction, the reaction degree of fluoroboric acid was found to be 1.4 and the reaction degree of sodium carbonate was found to be 1.25.

Sodium tetrafluoroborate MSMPR crystallizer to determine the production conditions by crystallization on the particle size distribution of the crystals; effects of residence time, temperature, mixing speed, flow rate, mixer type, calcium chloride and magnesium chloride impurities, boric acid, sodium carbonate and fluoroboric acid excess were investigated. Steady-state residence time of the solution in the MSMPR crystallizer was found as 160 min for crystal size distribution. In the MSMPR crystallizer system, there is a decrease in the crystal size distribution when the amount of temperature, mixing speed, flow rate, mixer type impeller number, calcium chloride, magnesium chloride, boric acid, sodium carbonate and fluoroboric acid concentrations increase.

In the second step of the thesis, the parameters affecting the production yield, crystallization and reaction kinetics of potassium tetrafluoroborate (KBF_4) compound used in aluminum alloy were investigated.

The effects of mixing speed, mixing time, temperature, impurity concentration of calcium chloride and magnesium chloride, excess boric acid and HBF_4/KOH mole ratio on reaction yield and particle size distribution were investigated in potassium tetrafluoroborate production. In the studies carried out, it was determined that temperature increase had a negative effect on the reaction yield. Increased reactant concentrations and increased molar ratio of HBF_4/KOH increase the reaction yield. The optimum mixing time in terms of reaction yield is 30min. as determined. Calcium chloride impurity reduces the reaction yield and boric acid addition also reduces the reaction yield. Mixing speed does not have a significant effect on the yield up to 500rpm, while reducing the reaction yield at 700rpm.

The concentration of the reactants increases the particle size distribution of the potassium tetrafluoroborate compound, while the calcium chloride, magnesium chloride, impurities and boric acid addition reduce the particle size distribution of the potassium tetrafluoroborate compound.

The potassium tetrafluoroborate compound is formed quite rapidly by the reaction between potassium hydroxide and fluoroboric acid. In the production of potassium tetrafluoroborate compound by precipitation crystallization method, activation energy value could not be calculated since an acceptable coefficient could not be obtained between the concentration of the reactants and the reaction rate.

KEYWORDS: Metastable region, induction period, potassium tetrafluoroborate, sodium tetrafluoroborate, reaction kinetics, MSMRP, precipitation method, particle size distribution.

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmalarında gerek bizzat laboratuvarında, gerekse bilgisi ve tecrübesi ile bana maddi, manevi hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, çalışmalarımın zorlu süreçlerinde bana moral, motive veren sayın Prof.Dr. Ömer ŞAHİN'e özellikle sonsuz teşekkür ederim. İnönü üniversitesi mühendislik fakültesi kimya mühendisliği öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Asım KÜNKÜL'e her türlü katkı ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim. Ayrıca Sayın Prof. Dr. Hikmet SİS'e her türlü yardımlarından ötürü teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında tecrübesinden ve gösterdiği pratik yollardan faydalandığım için her zaman desteğini yanımda hissettiğim sayın Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

İnönü üniversitesi Biyomedikal mühendisliği bölümü öğretim üyelerinden Dr.Öğr. Üyesi Cihangir BOZTEPE, Bursa Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümü öğretim üyelerinden Dr.Öğr. Üyesi Hakan ÜLKER'e de ayrıca her türlü yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Üniversitemiz öğretim elemanlarından sayın Dr.Arş. Gör Serdar ABUT ve Doç.Dr. Sait İZGİ'ye de desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Ayrıca beni yetiştirip bu günlere getiren sevgili annem ve babama teşekkürü bir borç bilirim. Bu tez çalışmasında kendilerini ihmal ettiğimi düşündüğüm aileme de hoşgörü ve destekleri için teşekkürlerimi sunuyorum.

Mehmet Sena ÇELİK
MALATYA-2019

Bu çalışma, 2016/35 nolu proje olarak İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	ÖZET	iv
	ABSTRACT.....	vi
	TEŞEKKÜR	viii
	İÇİNDEKİLER	ix
	ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
	ÇİZELGE DİZİNİ	xxiii
	SİMGELER VE KISALTMALAR	xxv
1.	GİRİŞ	1
2.	KURAMSAL TEMELLER	4
2.1.	Kimyasalların tanıtılması	4
2.1.1.	Bor ve bor ürünleri hakkında genel bilgiler	4
2.1.2.	Floroborik asit	5
2.1.3.	Alkali grubu tetrafloroboratlar	7
2.1.5.	Bor triflorür	11
2.1.4.	Geçiş metalleri ve diğer ağır metal tetrafloroboratlar	9
2.1.6.	Hidrojen florür	13
2.1.7.	Borik asit	19
2.1.7.1.	Kolemanitten borik asit üretimi	20
2.1.7.2.	Tinkalden borik asit üretimi	21
2.1.8.	Sodyum karbonat	22
2.1.8.1.	Amonyak – Soda Yöntemi	23
2.1.9.	Potasyum hidroksit	24
2.2.	Kristalizasyon İşlemi Hakkında Genel Bilgiler	25
2.2.1.	Doygun çözelti-çözünürlük-aşırı doygunluk-metastabil bölge	26
2.2.2.	Nükleasyon	29
2.2.2.1.	Birincil nükleasyon	29
2.2.2.1.1.	Homojen nükleasyon	30
2.2.2.1.2.	Heterojen nükleasyon	31
2.2.2.2.	İkincil nükleasyon	33
2.2.3.	İndüksiyon periyodu	34
2.2.4.	Kristal büyümesi	37
2.2.4.1.	Yüzey enerji teorisi	38
2.2.4.2.	Adsorbsiyon Tabaka Teorileri	39
2.2.4.3.	Difüzyon–reaksiyon teorileri	42
2.2.5.	Elektriksel yüklerin kristal büyüme hızı üzerine etkisi	43
2.2.6.	Kristal büyümesinde saçılma	44
2.2.7.	Katkı maddelerinin kristalizasyona etkisi	45
2.2.8.	İnhibitörler	46
2.2.9.	Kristalizasyonda safsızlıkların ve çözücülerin etkisi	46
2.2.10.	Kristalizasyon Kinetiği Üzerine Etki Eden Faktörler	48
2.2.10.1.	Sıcaklığın etkisi	48
2.2.11.	Kristalin şeklini belirleyen faktörler	49
2.2.12.	Katı halin şekil gelişimindeki rolü	50
2.2.13.	Çözücülerin hacim ve yüzey difüzyon basamakları üzerindeki etkisi	50
2.2.14.	Sayı yoğunluğu teorisi ve MSMRP tipi kristalizöre uygulanması	52
2.2.15.	Kristal sayı dengesi	54
2.2.16.	Sayı yoğunluğunun deneysel olarak belirlenmesi	57

2.2.17.	Çöktürme metodu.....	58
2.2.18.	Çözünürlük ve aşırı doymuluk yürütücü kuvveti.....	59
2.2.19.	Yüzey kimyası ve kolloid stabilitesi.....	60
2.2.20.	Kristal büyüme hızını etkileyen faktörler.....	60
2.2.20.1.	Gibbs Thomson etkisi.....	60
2.2.20.2.	Partikül yoğunluğu etkisi.....	61
2.2.21.	Çöktürmeyi etkileyen diğer prosesler.....	61
2.2.21.1.	Oswalt olgunlaşması.....	61
2.2.21.2.	Aggregasyon.....	62
2.2.21.3.	Karıştırma.....	62
2.2.22.	Kristalizasyon ve floroboratlara üzerine yapılan çalışmalar.....	63
2.2.23.	Reaksiyon kinetiği.....	66
2.2.23.1.	Tepkime hız sabiti yöntemi.....	67
2.2.23.2.	Grafiksel yöntem.....	67
2.2.23.3.	Yarılanma süresi yöntemi.....	67
2.2.23.4.	Başlangıç reaktif derişim oranlarını değiştirme yöntemi.....	69
2.2.24.	Aktivasyon enerjisinin bulunması.....	70
2.2.25.	İletkenliğin derişime bağlılığı.....	70
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	71
3.1.	Materyal.....	71
3.1.1.	Floroborik Asit Üretimi.....	71
3.1.2.	Sodyum tetrafloroborat üretimi.....	73
3.2.	Yöntem.....	74
3.2.1.	Sodyum tetrafloroborat için metastabil bölge genişliği tayini ve indüksiyon periyodu belirleme çalışmaları.....	74
3.2.2.	Sodyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon hız parametrelerinin belirlenmesi.....	76
3.2.3.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyon işleminde kullanılan MSMRP sistemi.....	77
3.2.4.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon hız parametrelerinin belirlenmesi.....	78
3.2.5.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde farklı parametrelerin reaksiyon verimi üzerine etkisinin belirlenmesi.....	79
3.2.6.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde partikül boyutu üzerine etki eden parametrelerin belirlenmesi.....	79
4.	ARAŞTIRMALAR VE BULGULAR.....	80
4.1.	Metastabil bölge çalışmaları.....	80
4.1.1.	Sodyum tetrafloroborat saf çözeltileri ile yapılan nükleasyon çalışmaları.....	80
4.1.2.	Sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı pH ve safsızlık derişimi değerleri için yapılan nükleasyon çalışmaları.....	87
4.1.3.	Metastabil Bölge Genişliğinin Soğutma Hızı İle Değişimi.....	94
4.2.	Sodyum tetrafloroborat ile ilgili yürütülen indüksiyon periyodu çalışmaları.....	95
4.2.1.	Saf sodyum tetrafloroborat çözeltileri ile yapılan indüksiyon periyodu çalışmaları.....	95
4.2.1.1.	31.7 °C’de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltisi (112g/100mL-su) için elde edilen bulgular.....	95
4.2.1.2.	41.8 °C’de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltisi (124g/100mL-su) için elde edilen bulgular.....	99

4.2.1.3	52.3°C'de doymun sodyum tetrafloroborat çözeltisi (136g/100mL-su) için elde edilen bulgular.....	102
4.2.1.4.	61 °C'de doymun sodyum tetrafloroborat çözeltisi (150g/100mL-su) için elde edilen bulgular.....	106
4.3.	Çeşitli safsızlıklar ile yapılan doymun sodyum tetrafloroborat çözeltisinin indüksiyon periyodu çalışmaları.....	109
4.3.1.	250 ppm sodyum klorür safsızlığı katkılı sodyum tetrafloroborat çözeltileri ile yapılan indüksiyon periyodu çalışmaları için elde edilen bulgular	110
4.3.2.	250 ppm kalsiyum klorür safsızlığı katkılı sodyum tetrafloroborat ile yapılan indüksiyon periyodu çalışmaları için elde edilen bulgular .	113
4.3.3.	250 ppm magnezyum klorür safsızlığı katkılı sodyum tetrafloroborat ile yapılan indüksiyon periyodu çalışmaları için elde edilen bulgular	116
4.4.	Sodyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon kinetiği parametrelerinin belirlenmesi.....	120
4.4.1.	Floroborik asit derişiminin reaksiyon hızı üzerine etkisi.....	120
4.4.2.	Sodyum karbonat derişiminin reaksiyon hızı üzerine etkisi	122
4.4.3.	Floroborik asit ile sodyum karbonat arasındaki reaksiyonun aktivasyon enerjisinin bulunması	123
4.4.4.	Floroborik asit ile sodyum karbonat arasındaki reaksiyonun hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	126
4.5.	Sodyum tetrafloroborat için yapılan MSMR kristalizasyon çalışmaları	128
4.5.1.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna kalma zamanının etkisi .	128
4.5.2.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi	130
4.5.3.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna debi etkisi.....	134
4.5.4.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna aşırı doymunluk etkisi ...	138
4.5.5.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna karıştırıcı tipinin etkisi..	141
4.5.6.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna katkı ve safsızlıkların etkisi.....	145
4.5.6.1.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna sodyum karbonat fazlalığı etkisi.....	146
4.5.6.2.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna floroborik asit miktarının etkisi.....	149
4.5.6.3.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna borik asit miktarının etkisi.....	152
4.5.6.4.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna kalsiyum klorür safsızlığının etkisi.....	155
4.5.6.5.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna magnezyum klorür safsızlığının etkisi	158
4.6.	Potasyum tetrafloroborat ile ilgili yürütülen deneysel çalışmalar ...	164
4.6.1.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyonun kinetik parametrelerin belirlenmesi	164
4.6.1.1.	Farklı potasyum hidroksit derişimlerinin reaksiyon hızı üzerine etkisi.....	164
4.6.1.2.	Farklı floroborik asit derişimlerinin reaksiyon hızına etkisi.....	166
4.6.1.3.	Floroborik asit ile potasyum hidroksit arasındaki reaksiyonun aktivasyon enerjisinin bulunması.....	167

4.6.2.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon verimine etki eden parametreler	168
4.6.2.1.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde sıcaklığın reaksiyon verimine etkisi.....	169
4.6.2.2.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde karıştırma süresinin reaksiyon verimine etkisi.....	170
4.6.2.3.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde karıştırma hızının reaksiyon verimine etkisi.....	171
4.6.2.4.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde HBF ₄ /KOH mol oranının reaksiyon verimine etkisi	172
4.6.2.5.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaktiflerin derişiminin reaksiyon verimine etkisi.....	173
4.6.2.6.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde kalsiyum klorür safsızlık derişiminin reaksiyon verimine etkisi.....	174
4.6.2.7.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde magnezyum klorür derişiminin reaksiyon verimine etkisi	174
4.6.2.8.	Potasyum tetrafloroborat üretiminde borik asit katkısının reaksiyon verimine etkisi.....	175
4.7.	Potasyum Tetrafloroborat Partikül Boyutu Dağılımını Etkileyen Parametreler Üzerine Yapılan Çalışmalar	176
4.7.1.	Reaktif mol oranının potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi	176
4.7.2.	Reaktiflerin derişimlerinin potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi.....	177
4.7.3.	Karıştırma hızının potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi	178
4.7.4.	Sıcaklığın potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi.....	179
4.7.5.	Karıştırma süresinin potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi	179
4.7.6.	Kalsiyum klorür safsızlığı derişiminin potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi.....	180
4.7.7.	Magnezyum klorür safsızlığı derişiminin potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi.....	181
4.7.8.	Borik asit miktarının potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi	182
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	184
5.1.	Sonuçlar	184
5.2.	Öneriler	187
6.	KAYNAKLAR	189
7.	EKLER.....	201
	EK-1	201
	EK-2	228
	EK-3	232
	ÖZGEÇMİŞ.....	234

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Susuz HF'ün sıcaklığa bağlı olarak gizli ısı ve buhar basınçlarının değişimi.....	14
Şekil 2.2.	Sıvı susuz hidrojen florür bileşiğinin gizli ısının sıcaklık ile değişim.....	15
Şekil 2.3.	Hidrojen florürün su içindeki çözünme ısısı.....	15
Şekil 2.4.	Hidrojen florür-Su sistemi için donma noktası.....	16
Şekil 2.5.	HF-H ₂ O sisteminin kaynama noktası.....	16
Şekil 2.6.	Solvay prosesi akım şeması.....	23
Şekil 2.7.	Katı çözücü için Oswalt-Miers diagramı; kristalizasyon işleminde karşılaşılan bölgeler.....	28
Şekil 2.8.	Nükleasyon mekanizmalarının çeşitleri.....	30
Şekil 2.9.	Üç faz arasındaki sınırdaki yüzey gerilimi(iki katı, bir sıvı).....	32
Şekil 2.10.	Nüklei yarıçapına karşı serbest enerji diyagramı.....	36
Şekil 2.11.	Kristal yüzey büyüme hızları.....	39
Şekil 2.12.	Çıkıntısız kristal büyütme yöntemi.....	40
Şekil 2.13.	Kosel modelinin bir kristal yüzeyinde büyümeyi gösteren yüzeyler.....	41
Şekil 2.14.	Burgu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi.....	41
Şekil 2.15.	Kristal yüzeyindeki derişim değişimleri.....	43
Şekil 2.16.	Elektriksel çift tabaka gösterimi.....	44
Şekil 2.17.	Safsızlıkların kristal büyüme şekli üzerindeki etkisi.....	49
Şekil 2.18.	Kristal büyümesini etkileyen önemli difüzyonal süreçler.....	51
Şekil 2.19.	Kristal sayı dengesini gösteren sistem.....	55
Şekil 2.20.	MSMPR sisteminde; ideal kristalizasyon durumundan sapmaları gösteren grafik.....	57
Şekil 3.1.	Floroborik asit ve sodyum tetrafloroborat üretimleri için kullanılan sistem.....	73
Şekil 3.2.	Sodyum tetrafloroborat için metastabil bölge tayini ve indüksiyon periyodu belirleme çalışmaları için kullanılan sistem	75
Şekil 3.3.	Sodyum tetrafloroborat kinetik çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.....	76
Şekil 3.4.	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonu için kullanılan MSMPR sistemi	78
Şekil 4.1.	31.7°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı soğutma hızlarında çözelti sıcaklığının zamanla değişimi	80
Şekil 4.2.	31.7°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin nükleasyon sıcaklığının farklı soğutma hızları ile değişimi.....	81
Şekil 4.3.	41.8°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı soğutma hızlarında sıcaklığının zamanla değişimi	83
Şekil 4.4.	41,8°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin nükleasyon sıcaklığının farklı soğutma hızları ile değişimi.....	83
Şekil 4.5.	52.3 °C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin nükleasyon sıcaklığının farklı soğutma hızları ile değişimi.....	84

Şekil 4.6.	52.3°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin nükleasyon sıcaklığının farklı soğutma hızları ile değişimi.....	85
Şekil 4.7.	61°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı soğutma hızlarında çözelti sıcaklığının zamanla değişimi.....	85
Şekil 4.8.	61°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin nükleasyon sıcaklığının farklı soğutma hızları ile değişimi.....	86
Şekil 4.9.	Farklı pH değerlerindeki sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin sıcaklığının zamanla değişimi.....	88
Şekil 4.10.	Farklı pH değerlerindeki sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin metastabil bölge genişliği ve nükleasyon sıcaklığının pH ile değişimi.....	89
Şekil 4.11.	Farklı kalsiyum klorür derişiminde sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin sıcaklığının zamanla değişimi.....	90
Şekil 4.12.	Metastabil bölge, doymuşluk ve çökme sıcaklığının kalsiyum klorür safsızlık miktarı ile değişimi	90
Şekil 4.13.	Metastabil bölge, doymuşluk ve çökme sıcaklığının magnezyum klorür safsızlık miktarı ile değişimi.....	91
Şekil 4.14.	Metastabil bölge, doymuşluk ve çökme sıcaklığının magnezyum klorür safsızlık miktarı ile değişimi.....	92
Şekil 4.15.	Farklı sodyum klorür derişiminde sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin sıcaklığının zamanla değişimi.....	93
Şekil 4.16.	Metastabil bölge, doymuşluk ve çökme sıcaklığının sodyum klorür safsızlık miktarı ile değişimi.....	93
Şekil 4.17.	Farklı sıcaklıklardaki doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin metastabil bölge genişliğinin soğutma hızı ile değişimi.....	94
Şekil 4.18.	Sodyum tetrafloroborat çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi.	96
Şekil 4.19.	İndüksiyon periyodu ile aşırı doymuşluk oranı arasındaki ilişki (Sıcaklık: 331.7°C).....	96
Şekil 4.20.	$\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki.....	97
Şekil 4.21.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymuşluk oranı oranına bağlı değişim(Sıcaklık: 331.7°C).....	98
Şekil 4.22.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymuşluk oranı oranına bağlı değişim(Sıcaklık: 331.7°C).....	99
Şekil 4.23.	İndüksiyon periyodu ile aşırı doymuşluk oranı arasındaki ilişki (Sıcaklık:41.8°C)	100
Şekil 4.24.	$\ln t$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (Sıcaklık:41.8°C)	100
Şekil 4.25.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymuşluk oranı oranına bağlı değişimi (Sıcaklık:41.8°C).....	101
Şekil 4.26.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymuşluk oranı oranına bağlı değişimi (Sıcaklık:41.8°C)	101

Şekil 4.27.	İndüksiyon periyodu ile aşırı doymunluk oranı arasındaki ilişki (Sıcaklık:52.3°C).....	103
Şekil 4.28.	$\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (Sıcaklık:52.3°C).....	103
Şekil 4.29.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymunluk oranı oranına bağlı değişimi (Sıcaklık:52.3°C).....	105
Şekil 4.30.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymunluk oranı oranına bağlı değişimi (Sıcaklık:52.3°C).....	105
Şekil 4.31.	İndüksiyon periyodu ile aşırı doymunluk oranı arasındaki ilişki (Sıcaklık:61°C).....	106
Şekil 4.32.	$\ln t$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (Sıcaklık:61°C).....	107
Şekil 4.33.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymunluk oranı oranına bağlı değişimi (Sıcaklık:61°C).....	108
Şekil 4.34.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymunluk oranı oranına bağlı değişimi (Sıcaklık:61°C).....	108
Şekil 4.35.	İndüksiyon periyodu ile aşırı doymunluk oranı arasındaki ilişki (250 ppm sodyum klorür katkılı).....	111
Şekil 4.36.	$\ln t$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (250 ppm sodyum klorür katkılı).....	111
Şekil 4.37.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymunluk oranı oranına bağlı değişim(250 ppm sodyum klorür katkılı).....	112
Şekil 4.38.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymunluk oranı oranına bağlı değişimi (250 ppm sodyum klorür katkılı).....	113
Şekil 4.39.	İndüksiyon periyodu ile aşırı doymunluk oranı arasındaki ilişki (250 ppm kalsiyum klorür katkılı).....	114
Şekil 4.40.	$\ln t$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (250 ppm kalsiyum klorür katkılı).....	114
Şekil 4.41.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymunluk oranı oranına bağlı değişimi (250 ppm kalsiyum klorür katkılı).....	115
Şekil 4.42.	İndüksiyon periyodu ile aşırı doymunluk oranı arasındaki ilişki (250 ppm magnezyum klorür katkılı).....	116
Şekil 4.43.	$\ln t$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (250 ppm magnezyum klorür katkılı).....	117
Şekil 4.44.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymunluk oranı oranına bağlı değişimi (250 ppm magnezyum klorür katkılı).....	118

Şekil 4.45.	Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doygunluk oranı oranına bağlı değişimi (250 ppm magnezyum klorür katkılı).....	119
Şekil 4.46.	Farklı derişimdeki floroborik asit çözeltilerine 0,1 M sodyum karbonat çözeltisi ilavesiyle sodyum karbonat derişiminin zaman ile değişimi.....	121
Şekil 4.47.	Tepkime hızının doğal logaritması ile floroborikasit derişiminin doğal logaritması arasındaki grafik.....	121
Şekil 4.48.	2 M Floroborik asit başlangıç derişimi kullanılarak farklı derişimdeki sodyum karbonat ilavesiyle sodyum karbonat derişiminin zamana bağlı değişimi.....	122
Şekil 4.49.	Tepkime hızının doğal logaritması ile sodyum karbonat derişiminin doğal logaritması arasındaki ilişki.....	123
Şekil 4.50.	Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde sodyum karbonatın derişiminin zamana bağlı değişimi.....	125
Şekil 4.51.	$\ln(k)$ ile $1/T$ değerleri arasındaki değişimi.....	125
Şekil 4.52.	Farklı karıştırma hızlarında sodyum karbonat derişiminin zamana bağlı değişimi.....	127
Şekil 4.53.	Farklı karıştırma hızlarına göre başlangıç reaksiyon hız değişimi.....	127
Şekil 4.54.	Sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi.....	128
Şekil 4.55.	Ortalama partikül boyutu değerlerinin $\ln(n)$ değerleri ile değişimi.....	129
Şekil 4.56.	Farklı karıştırma hızlarında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi	131
Şekil 4.57.	MSMPR tipi kristalizörde farklı karıştırma hızlarında üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri...	132
Şekil 4.58.	Farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı	133
Şekil 4.59.	Akış debisi ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki.....	135
Şekil 4.60.	Farklı debi hızlarında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi.....	136
Şekil 4.61.	MSMPR kristalizörde farklı besleme hızlarında üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri...	136
Şekil 4.62.	Farklı debilerde MSMPR sisteminde üretilen sodyumtetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı.....	137
Şekil 4.63.	Reaktör sıcaklığı ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki.....	138
Şekil 4.64.	Farklı sıcaklıklarda MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi.....	139
Şekil 4.65.	MSMPR tipi kristalizatörde farklı sıcaklıklarda üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri.....	140

Şekil 4.66.	Farklı sıcaklıklarda MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı.....	141
Şekil 4.67.	Endüstride kullanılan karıştırıcı tipleri.....	142
Şekil 4.68.	Pervane sayısı ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki.....	142
Şekil 4.69.	Farklı karıştırıcı tipleri varlığında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi.....	143
Şekil 4.70.	MSMPR tipi kristalizörde farklı karıştırıcı ile üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri.....	144
Şekil 4.71.	Farklı floroborik asit miktarlarında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı.....	145
Şekil 4.72.	Farklı sodyum karbonat miktarlarının %'leri ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki.....	147
Şekil 4.73.	Farklı sodyum karbonat miktarlarının fazlalığı varlığında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi.....	147
Şekil 4.74.	MSMPR kristalizörde farklı sodyum karbonat miktarlarında üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri.....	148
Şekil 4.75.	Farklı sodyum karbonat %'lerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyumtetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı	149
Şekil 4.76.	Farklı floroborik asit %'leri ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki	
Şekil 4.77.	MSMPR sisteminde, farklı floroborik asit %'leri varlığında üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi.....	150
Şekil 4.78.	MSMPR kristalizörde farklı floroborik asit %'leri varlığında üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri	151
Şekil 4.79.	Farklı floroborik asit %'lerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı.....	152
Şekil 4.80.	Farklı borik asit miktarları ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki.....	153
Şekil 4.81.	Farklı borik asit %'lerinde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi	154
Şekil 4.82.	Farklı borik asit %'lerinde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri.....	154
Şekil 4.83.	Farklı borik asit %'lerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı.....	155
Şekil 4.84.	Kalsiyum klorür safsızlığı değişimi ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki.....	156

Şekil 4.85.	Farklı kalsiyum klorür derişimlerinde sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi	157
Şekil 4.86.	MSMPR kristalizörde farklı kalsiyum klorür safsızlığı derişiminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri.....	158
Şekil 4.87.	Farklı kalsiyum klorür derişimi varlığında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı.....	159
Şekil 4.88.	Magnezyum klorür safsızlığı derişimi ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki.....	159
Şekil 4.89.	Farklı magnezyum klorür miktarları derişimlerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi.....	160
Şekil 4.90.	MSMPR kristalizörde farklı magnezyum klorür derişiminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri	161
Şekil 4.91.	Farklı magnezyum klorür derişimlerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı	162
Şekil 4.92.	Farklı HBF_4/KOH mol oranlarında iletkenliğin zamana bağlı değişimi.....	165
Şekil 4.93.	Reaksiyon hızının potasyum hidroksit derişimi ile değişimi.....	165
Şekil 4.94.	Farklı HBF_4/KOH mol oranlarında iletkenliğin zamana bağlı değişimi	166
Şekil 4.95.	Reaksiyon hızının floroborik asit derişimi ile değişimi.....	167
Şekil 4.96.	Farklı sıcaklıklarda iletkenliğin zamana bağlı değişimi.....	168
Şekil 4.97.	Potasyum tetrafloroborat bileşiğinin çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi.....	169
Şekil 4.98.	Reaktör sıcaklığının reaksiyon verimi üzerine etkisi.....	170
Şekil 4.99.	Karıştırma süresinin reaksiyon verimi üzerine etkisi.....	171
Şekil 4.100.	Karıştırma hızının verim ile değişimi.....	172
Şekil 4.101.	HBF_4/KOH mol oranının reaksiyon % verimine etkisi.....	172
Şekil 4.102.	Kalsiyum klorür safsızlık derişiminin reaksiyonun reaksiyon % verimine etkisi.....	173
Şekil 4.103.	Reaktiflerin derişiminin reaksiyonun % verimine etkisi	174
Şekil 4.104.	Magnezyum klorür safsızlık derişiminin reaksiyonun % verimine etkisi.....	175
Şekil 4.105.	Borik asit katkı derişiminin reaksiyonun % verimine etkisi.....	175
Şekil 4.106.	Farklı HBF_4/KOH mol oranları kullanılarak gerçekteşen reaksiyonlarda potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi.....	176
Şekil 4.107.	Floroborik asit ve potasyum hidroksit derişimlerinin potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi.....	177

Şekil 4.108.	Karıştırma hızının potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi.....	178
Şekil 4.109.	Sıcaklığın potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi.....	179
Şekil 4.110.	Karıştırma süresinin, potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi.....	179
Şekil 4.111.	Kalsiyum klorür derişiminin, potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi.....	181
Şekil 4.112.	Magnezyum klorür derişiminin, potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi.....	182
Şekil 4.113.	Borik asit derişiminin, potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi.....	183



ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Önemli bor mineralleri ve %B ₂ O ₃ oranları.....	5
Çizelge 2.2.	Eti maden bor rezervleri.....	5
Çizelge 2.3.	Floroborik asitin bazı fiziksel özellikleri.....	6
Çizelge 2.4.	Alkali grubu tetrafloroboratlarda özellikleri.....	8
Çizelge 2.5.	Alkali tetrafloroboratlarda termodinamik değerleri (kJ/mol)...	9
Çizelge 2.6.	Bazı geçiş ve ağır metal floroboratlarda fiziksel özellikleri...	10
Çizelge 2.7.	Bor triflorürün fiziksel özellikleri.....	12
Çizelge 2.8.	Bor triflorür ün alkali, toprak alkaliler ve oksitleri ile olan reaksiyon son oluşan ürünler ve reaksiyon sıcaklığı.....	13
Çizelge 2.9.	Hidrojen florürün fiziksel özellikleri.....	17
Çizelge 2.10.	%70 Hidrojen florür sulu çözeltisinin bazı özellikleri.....	18
Çizelge 2.11.	Metal florürlerin susuz hidrojen florür de çözünürlük değerleri.....	19
Çizelge 2.12.	Borik asitin özellikleri.....	20
Çizelge 2.13.	Borik asidin sıcaklıkla çözünürlüğünün değişimi.....	20
Çizelge 2.14.	Sodyum karbonatın özellikleri.....	22
Çizelge 2.15.	Potasyum hidroksitinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	25
Çizelge 2.16.	Hız sabitini bulmada kullanıla integre hız eşitlikleri.....	67
Çizelge 2.17.	Reaksiyon dereceleri ve derecelere uygun integre hız eşitlikleri.....	69
Çizelge 3.1.	Deney sırasında kullanılan kimyasal hammaddeler.....	71
Çizelge 3.2.	Deney sırasında kullanılan malzeme ve cihazlar.....	72
Çizelge 4.1.	İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk verileri kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözelti için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250 rpm, 31,7°C’de doymun).....	98
Çizelge 4.2.	İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk verileri kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözelti için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250 rpm, 41.8°C’de doymun).....	102
Çizelge 4.3.	İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk verileri kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözelti için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250 rpm, 52.3°C’de doymun).....	104
Çizelge 4.4.	İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk verileri kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözelti için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250 rpm, 61°C’de doymun).....	107
Çizelge 4.5.	Farklı sıcaklıkların termodinamik değerler üzerinde etkisi.....	109
Çizelge 4.6.	İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözelti için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250rpm, 32°C’de doymun, 250 ppm sodyum klorür katkılı).....	112
Çizelge 4.7.	İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözelti için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250rpm, 32°C’de doymun, 250 ppm kalsiyum klorür katkılı).....	115

Çizelge 4.8.	İndüksiyon periyodu ve aşırı doygunluk kullanılarak çeşitli aşırı doygun çözeltiler için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250rpm, 32°C'de doygun, 250 ppm magnezyum klorür katkılı).....	117
Çizelge 4.9.	Çeşitli safsızlıkların varlığında elde edilen termodinamik parametrelerin karşılaştırılması.....	119
Çizelge 4.10.	Uygulanan koşullarda elde edilen nükleasyon ve kristal büyüme parametreleri.....	163



SİMGELER VE KISALTMALAR

ml:	:Mililitre
dk.:	:Dakika
rpm:	:Karıştırma hızı (devir/dk.)
°C:	:Santigrat derece
K:	:Kelvin derece
D _ç :	:Doygun çözelti
C:	:Çözelti derişimi (g/L)
C* :	:Çözeltinin denge derişimi (g/L)
ΔC:	:Derişim farkı (g/L)
S:	:Aşırı doygunluk oranı
TH:	:Tepkime hızı
σ :	:Bağıl aşırı doygunluk
L:	:Kristal partikül boyutu (μm)
L _{ort} :	:Ortalama partikül boyutu (μm)
ΔL:	:İki elek arası açıklık (μm)
n:	:Kristal sayı yoğunluğu (partikül/μm.m ³)
V _{MSMPR} :	:MSMPR tipi kristalizörün hacmi (m ³)
G:	:Kristal büyüme hızı (m/s)
n ^o :	:Nüklei boyutundaki sayı yoğunluğu (partikül/μm.m ³)
B:	:Nükleasyon hızı (partikül/s.m ³)
Q:	:Süspansiyon yoğunluğu (kg/m ³)
ΔW:	:Kümülatif elek fraksiyonu
α :	:Hacim şekil faktörü
M:	:mol/L(Molarite)
Sa:	:Saat
A:	:Alan (m ²)
L:	:Litre Kg: Kilogram
μm:	:Mikrometre
mm:	:Milimetre
T:	:Sıcaklık (°C)
ρ _s :	:Kristal yoğunluğu (kg/m ³)
ppm :	:Milyonda bir kısım
pH :	:Asitlik-bazlık derecesi
R ² :	:Reegrasyon katsayısı
MSMPR :	:Mixed Suspension Mixed Product Removal
ΔT _{maks} :	:Maksimum aşırı soğuma
ΔG _v :	:Nüklei oluşum enerjisi
ΔG*:	:Kritik nüklei enerjisi
r*:	:Kritik nüklei yarıçapı
i*:	:Kritik nüklei oluşumu için gerekli molekül sayısı
Q:	:Denge sabiti

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında ülkelerin ekonomi hacminde kimya endüstrisi ürünleri önemli yer tutmaktadır. Teknolojik gelişmelerin de etkisiyle artık kimyasal ürünlerin ihracatı toplam ihracat payı içinde gittikçe önem kazanmaktadır. Ülkemiz için böylesi önemli bir kaynak bor ürünleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bor ürünleri yaşamımızın birçok alanında kullanılmakta ve piyasada ekonomik değeri gittikçe artmaktadır. Kimya endüstrisindeki bu önemine binaen bor bileşiklerinin değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Türkiye bu açıdan, sahip olduğu yeraltı maden kaynağı bakımından büyük şansa sahip ülkelerdendir. Çünkü bor rezervlerinin yaklaşık % 73'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Dahası sıra dışı özellikleri taşıması bakımından geleceğin önemli teknolojik ham materyalleri arasında bulunmasına kesin gözüyle bakılmaktadır.

Ülkemizde yıllardır borik asit, boraks gibi temel bor bileşikleri sayılabilecek maddeler ile ilgili kapsamlı Ar-Ge çalışmalarının desteklendiği bilinmektedir. Endüstriyel olarak katma değeri daha yüksek bor ürünlerinin, uluslararası standartlara ve piyasa taleplerine uygun özelliklere sahip bor ürünlerinin geliştirilmesi zengin bor kaynağına sahip ülkemiz açısından önemli bir kazanç olacağı açıktır.

Ham bor bileşiklerinin kullanım alanları günden güne artmasına rağmen ülkemiz ekonomik değeri daha yüksek olan uç bor bileşiklerinin üretimi konusunda henüz istenilen seviyeyi yakalayamamıştır. Tabi ki, bor ürünlerin kullanım alanları günden güne artmakta ve bor zengini olan ülkemizde satışları ile bundan payını almaktadır. Fakat katma değeri daha yüksek olan rafineri bor bileşiklerinin üretimi konusunda ülkemiz henüz istenilen seviyede üretim yapamamaktadır. Bu çalışmada ise birçok kullanım alanı olan sodyum tetrafloroborat ve potasyum tetrafloroborat bor ürünlerinin endüstriyel üretim şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bileşiklerin birçok uygulama alanı olmakla birlikte uygun üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ile dünyada bor bileşiklerinin üretiminde söz sahibi olmamıza bu tip çalışmalardan çıkacak sonuçlar katkı sağlayacaktır. Bu nedenle yukarıda bahsedilen bor bileşiklerinin üretim şartlarının belirlenmesi ile ülkemizde endüstriyel üretiminin gerçekleştirilmesi durumunda ülkemizin bor konusunda dünya pazarındaki rekabet gücünün daha da arttırılmasına destekde bulunacaktır.

Üretilmesi düşünülen bu bileşiklerden sodyum tetrafloroborat, alüminyum ve alaşımlarının elektroliz kaplamasında, alkilasyon ve polimerizasyon gibi organik sentezlerde katalizör olarak, potasyum tetrafloroborat gibi tetrafloroborat tuzların

üretiminde, stabilize diazo tuzların üretiminde, galvanik banyoların bir bileşeni olarak kullanılmasında, metal kaplama devrelerinde, alev geciktirici üretiminde, öğütme rafinasyonunda etkin madde olarak, elektrolitik bor üretiminde, renkli camların hazırlanmasında kullanılır [1031, 2-8]. Potasyum tetrafloroborat seramik ve kimyasal madde endüstrisinde, zımpara taşı yapımında, aşındırıcıların üretiminde, lehimlemede etkin madde olarak kullanılır[9]. Ayrıca potasyum tetrafloroboratlar metal işleme imalatında, renkli camların üretiminde, köpük üretiminde, su florlama alanlarında kullanılır. Sodyum tetrafloroborat ve potasyum tetrafloroborat bileşikler Nükleer sanayide nötron absorblayıcısı, polimerizasyon ve organik teknoloji sanayisi gibi ileri kimya teknolojilerinde de kullanılmaktadırlar [10].

Kristalizasyon prosesi genel olarak bir maddenin bulunduğu çözücü ortamında farklı sıcaklıklarda farklı miktarda çözünmesi sebebiyle çözünenin daha az çözündüğü sıcaklığa getirilerek maddeyi katı faz ile çözeltiden ayırma işlemidir. Bu işlem birkaç basamakta gerçekleştirildiğinde işlem saflaştırma kategorisine girer. Organik veya inorganik bir maddenin kristalizasyon prosesi içerisinde birçok fiziksel ve kimyasal kaynaklı basamaklar bulunmaktadır. Genel olarak bu basamaklar difüzyon ve reaksiyon basamaklarıdır. Kristallendirilecek maddenin habit değişimi, tane boyut dağılımı, büyüklüğü, akıcılığı hatta kekleşme özelliği bu basamaklardan önemli derecede etkilenmektedir. Dolayısıyla istenen kristal özelliklerinin elde edilebilmesi için bu basamakların incelenmesi ve kristalizasyona etkisinin bilinmesi bir gereklilik arz etmektedir. Kristalizasyon olayının ilk aşaması nükleasyon, ikinci aşaması ise var olan nükleilerin büyüme yani kristallerin büyümesi aşamasıdır. Bu aşamalar difüzyon ve reaksiyon olaylarının bir son olarak gerçekleşmektedir. Bu aşamaların her biri çözelti ortamındaki pH, safsızlık derişimi ve cinsi, karıştırma hızı, karıştırma süresi, aşırı doyunluk etkisi, debi, sıcaklık vb. parametrelerden önemli oranda etkilenmektedir. Bu parametrelerdeki değişim söz konusu aşamaları etkileyip kristallenecek maddeye ayrı bir karakter katabilmektedir.

Sodyum tetrafloroborat çözünürlüğü sıcaklıkla değişen ve diğer birçok bor bileşimine nazaran yüksek çözünürlüğe sahip olduğundan üretim için önemli parametrelerin elde edildiği, MSMPR sistemleri kullanılarak kristalizasyon yoluyla üretilmiştir. Bu sistemlerle hem saf ortamda hem de çeşitli safsızlıklar varlığında çalışılarak uygun üretim şartlarının belirlenmesi için kristalizasyona etki eden aşırı doyunluk, sıcaklık ve hidrodinamik şartlar gibi parametrelerin etkin olanlarının incelenmesi ve sonuçların endüstriyel üretim için değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca üretim sırasında ürünlerden kaynaklanabilecek; kırılma aglomerasyon ve boyuta bağlı büyümelerden kaynaklanabilecek olumsuz koşullar belirlenip, endüstriyel üretim için optimum şartlar belirlenmiştir. MSMPR sisteminde endüstriyel üretim şartlarının belirlenmesi için çözelti besleme debisi, kristalizörde kalma zamanı, karıştırma hızı gibi faktörlerin elde edilen ürünün kalitesi ve partikül boyut dağılımına etkisini belirlemede kullanılmıştır. Diğer bir bor bileşiği olan potasyum tetrafloroborat ise suda çözünürlüğü oldukça düşük olduğundan çöktürme yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle potasyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyona giren bileşenlerin mol oranlarının, karıştırma hızının, karıştırma tipinin, sıcaklığın, pH ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin üretim prosesine etkileri incelenerek optimum üretim şartları belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kimyasalların tanıtılması

2.1. 1. Bor ve bor ürünleri hakkında genel bilgiler

Periyodik cetvelde yarı metal grubunda olan bor elementi, farklı değerler alabilmesinden ötürü çok farklı bileşikler oluşturabilmektedir. Dolayısıyla tabiatta bulunan sodyum klorür, kalsiyum klorür ve magnezyum klorür gibi bileşikler ile değişik kombinasyonlarda bileşikleri bulunabilmektedir. Bu bileşiklerin sayısı 230'dan fazla olmasına rağmen öne çıkan bor mineralleri tinkal, kolemanit, üleksit ve kernit ticari adıyla bilinen bor bileşikleridir. Genellikle bir bor bileşiğinin bor kalitesi o bileşiğin içindeki kütlece B_2O_3 oranına bağlı olarak ifade edilir. Çizelge 2.1'de bazı bor mineralleri ve % B_2O_3 değerleri verilmiştir. Bu minerallerden Türkiye'de en çok bulunanları, Üleksit, Tinkal ve Kolemanit'tir. Bu mineraller kullanılarak katma değeri daha yüksek endüstriyel bor ürünleri üretilmektedir. Bu ürünler hedef malzeme içinde % 0,01 ila % 20 arasında bir oranla kullanılmaktadır.

Dünya bor ticaretine bakıldığında Türkiye, Rusya, Güney Amerika ve ABD'de önemli bor rezervleri olduğu bilinmektedir. Sırbistan'da tespit edilen bor rezervleri de göz önüne alındığında, Avrupa kıtasının da bu alanda kaynak bakımından yoksun olmadığı söylenebilir. 2017 yılında dünya'da yaklaşık olarak 4,3 milyon ton bor bileşikleri üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu pay içinde Türkiye (ETİ MADEN A.Ş.), % 55 ile birinci sırada yer alırken, % 25 ile ABD ikinci sırayı ve % 20 ile diğer ülkeler takip etmişlerdir.

Türkiye'de 2017 yılı bor ürünlerinin tüketim mamulleri içinde sektörel bazlı dağılımı dikkate alındığında % 47 cam, % 16 tarım, % 15 seramik-frit ve % 2 deterjan-temizlik alanında kullanılmıştır.

Türkiye'de bilinen bor yatakları Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Ülkemizde bor madenlerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması Etimaden işletmeleri genel müdürlüğü tarafından gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 2.2'de 2017 verilerine göre Türkiyede'ki bor yataklarına göre bor rezervlerinin dağılımı mineral bazında gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Önemli bor mineralleri ve % B₂O₃ oranları
(<https://www.mindat.org/chemsearch.php>, 2017)

Mineral	Kimyasal Formülü	% B ₂ O ₃ (Ağırlıkça)
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	43.0
Hidroborasit	CaO. MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	50.5
Tinkal	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36.5
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50.8
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51.0
Klinometaborit	HBO ₂	79.45
Psödosinhalit	Mg ₂ Al ₃ O ₃ .(BO ₃) ₂ (OH)O ₃	19.32
Borsarit	Ca ₄ Mg ₂ B ₂ O ₃ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	13.9
Boromuskovit	KAl ₂ BSi ₃ O ₁₀ .(OH) ₂	9,1
Pandermit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	49,82
Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3
Halurgit	2MgO.4B ₂ O ₃ .5H ₂ O	62
Jadarit	Li ₂ O.Na ₂ O.2SiO ₂ .3B ₂ O ₃ .H ₂ O	61.5

Çizelge 2.2. Eti maden bor rezervleri [11]

Havza adı	Miktar (Ton)
Emet (Kolemanit, Üleksit, Probertit)	1.811.072.520
Kırka (Tinkal)	824.720.950
Bigadiç (Kolemanit, Üleksit)	628.350.480
Kestelek (Kolemanit)	5.254.920
Toplam	3.269.398.870

2.1.2. Floroborik asit

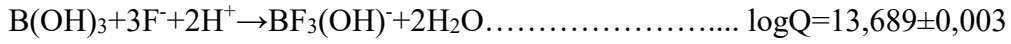
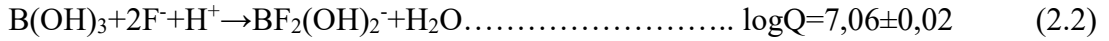
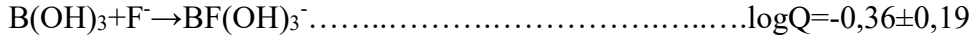
Floroborik asit genellikle HBF₄ olarak formüle edilir. Saf olarak var olmayan HBF₄ ancak bir iyon çifti halinde kararlı olabilir. Yani floroborik asit H₃O⁺BF₄⁻ ya da H₃O⁺BF₄⁻.4H₂O formlarında bulunabilir. Bu nedenle ticari olarak % 48 HBF₄ bulunmaktadır. Diğer isimleri hidrofloroborik asit, hidrobорофлорик asit'tir[12, 13]. Asit ve geçiş metal bileşikleri elektro kaplama ve kaplama alanında kullanılırlar. Bazı alkali tetrafloroboratlar ise lehimleme alanında kullanılırlar. Düşük miktarda floroborik asit elektrolit alüminyum üretimi için kriyolit imalatında kullanılır[14].



Reaksiyon son oluşan sülfürik asit ve borik asit CaF₂ ile reaksiyona sokularak elde edilen HBF₄ geri döngü ile sisteme sokulmaktadır. Ayrıca tetrafloroboratlar organik

ve polimer teknolojisinde etken madde ve katalizör olarak geniş alanda kullanılmaktadır[15].

Floroborik asit konsantre çözeltilerde kararlıdır ve hidroksifloroboratlara hidrolizi yavaştır. 25 °C de 1 molal NaCl çözeltisinde yapılan kimyasal denge çalışmaları borun flora karşı affinitesini göstermiştir[16-18].

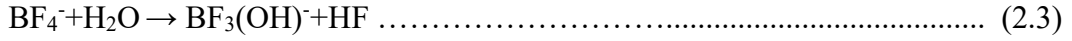


Floroborik Asitin Fiziksel özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Floroborik asitin bazı fiziksel özellikleri[19]

Özellik	Değer
25°C 1 molal çözeltide oluşum ısısı (kJ/mol)	-1527
Borik asit ve Hidrojenflorürden oluşum ısısı (kJ/mol)	-123,34
BF ₄ ⁻ (gaz) oluşum ısısı (kJ/mol)	-1765
BF ₄ ⁻ İyonunun entropisi (kJ/mol)	167
% 48, spesifik gravitesi	1,37
% 42, spesifik gravitesi	1,32
% 30, spesifik gravitesi	1,20
% 48 ve 25 °C de yüzey gerilimi(dyn/cm)	65,3
IR absorpsiyonu(cm ⁻¹)	1100

BF₄⁻ iyonunun hidrolizi son adım adım BF₃(OH)⁻, BF₂(OH)₂⁻ BF(OH)₃⁻ hidroksi tetrafloroboratlara oluşur. İlektrenlik çalışmaları sonunda borik asit ile hidrojen florür reaksiyonundan HBF₃(OH) hızlıca oluştuğu bilinmektedir. HBF₄, oluşumu HBF₃(OH)’dan daha yavaş gerçekleşmektedir. BF₄⁻ iyonunun kararlılığından dolayı BF₃(OH)⁻ ve HF bileşenlerine hidrolizi oldukça yavaştır.



Ayrıca kinetik ve ^{19}F NMR çalışmaları hidroksitetrafloroboratlarda florürle iyon değişimi yapmaya yatkın olduğunu göstermektedir[18, 20].

2.1.3. Alkali grubu tetrafloroboratlarda

Alkali tetrafloroboratlarda suda çözünürlükleri K, Rb, Cs hariç yüksektir. Çözünürlüğü yüksek tuzlar genellikle hidrat olarak kristallenirler. Çizelge 2.4’te alkali grubu tetrafloroboratlarda özellikleri yer almaktadır.

Lityum tetrafloroboratlarda sulu çözeltilerden $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve ya $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olarak kristalize olurlar. Monohidrat lityum tetrafloroboratlarda dehidrasyon ısısı 91°C de $70,9 \text{ kJ/mol}$ erime noktası ise 117°C dir[21]. Mg, Ca, Sr ve Ba tetrafloroboratlarda $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hidratlar olarak kristallenir. Bu tuzlar tamamen dehidrasyona tabi tutularak susuz hale getirilebilirler. Bu su içermeyen kristallerin kararlılığı aşağıdaki gibi azalmaktadır. $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 > \text{Sr}(\text{BF}_4)_2 > \text{Ca}(\text{BF}_4)_2 > \text{Mg}(\text{BF}_4)_2$.

Susuz magnezyum tetrafloroboratlarda en yüksek kristal enerjisine sahip ve termal olarak en az kararlı olan bileşiktir[22]. Bunlar diferansiyel termal analiz yöntemleriyle doğrulanmıştır. Floroboratlarda tuzları % 70 hidrojen florür ile borik asitin, oksitler, bikarbonatlar, karbonatlar, biflorürler, hidroksitler, floratlar değişik miktarda birleşimi ile elde edilirler. Floroboratlarda tuzları floroborik asit’e göre daha az korozif özellik gösterirler. Fakat hidrojen florür çıkarabilmesi bakımından yine de göz ardı edilmemelidir. Camlar bu maddenin saklanması için kullanılmamalıdır[22].

Sodyum tetrafloroboratlarda: Sodyum karbonat veya sodyum hidroksit ile floroborik asit reaksiyonu son sodyum tetrafloroboratlarda elde edilir.

Başka bir üretim yöntemi ise disodyum hegzaflosilikat ile borik asitin reaksiyonu son sodyum tetrafloroboratlarda elde edilebilir[23].



Çizelge 2.4’de alkali grubu tetrafloroboratlarda bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.5’te alkali tetrafloroboratlarda bazı termodinamik değerleri verilmiştir.

Potasyum tetrafloroboratlarda: Jelatimsi bir potasyum tetrafloroboratlarda çökeleği floroborik asit ile potasyum hidroksit veya potasyum karbonat muamelesi son elde edilir[24].

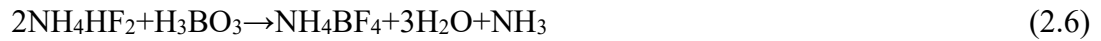


Çizelge 2.5’te bazı alkali tetrafloroboratlarda termodinamik değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Alkali grubu tetrafloroboratlara özellikleri[19]

Bileşik	Renk	Fiziksel form	Erime noktası(°C)	Yoğunluk (g/ml)	Suda çözünürlük (g.çözünen/100 ml su)	Kaynak
LiBF₄	Beyaz	-	-	-	Çok çözünür	[25]
NaBF₄	Beyaz	Ortorombik, $T > 240^{\circ}\text{C}$ Nonkübik, $T < 240^{\circ}\text{C}$	406	2,47	108 (26°C)	[25-27]
KBF₄	Renksiz	Kübik, $T > 283^{\circ}\text{C}$ Rombik, $T < 283^{\circ}\text{C}$	530	2,498	0,45(20°C) 6,27(100°C)	[25, 28]
RbBF₄	-	Ortorombik, $T > 240^{\circ}\text{C}$ Nonkübik, $T < 240^{\circ}\text{C}$	612	2,83	0,6 (17°C)	[25, 28]
CsBF₄	Beyaz	Ortorombik, $T < 140^{\circ}\text{C}$ Kübik, $T > 140^{\circ}\text{C}$	555	3,2	1,6 (17°C)	[25, 28]
NH₄BF₄	Beyaz	Ortorombik	487	1,871	3,09 (-1°C) 5,26 (-1,5°C) 10,85(-2,7°C) 12,2 (0°C) 25 (16°C) 25,83 (25°C) 44,09 (50°C)	[25, 28]
NaBF₃OH	-	Hegzagonal	-	2,46		[28]

Amonyum tetrafloroboratlara ve Lityum tetrafloroboratlara: Amonyum biflorür ile borik asit reaksiyonu son amonyum tetrafloroborata elde edilir. Lityum hidroksit veya lityum karbonat ile floroborik asit reaksiyonundan lityum tetrafloroborata elde edilebilir[22].



Magnezyum tetrafloroborata: Magnezyum metali, magnezyum oksit veya magnezyum karbonat ile floroborik asit reaksiyonu son magnezyum tetrafloroborata oluşur. Yan ürün olarak oluşan MgF_2 filtrelenir ve geri kalan çözeltide % 30 magnezyum tetrafloroborata oluşur.

Çizelge 2.5. Alkali tetrafloroboratlardan termodinamik değeri (kJ/mol) [19]

Bileşik	ΔH_{dis}	$-\Delta H_{kristal}$	ΔH_{fus}	ΔH_{ol}	$\log P = -aT^{-1} + b$			Kaynak
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>T</i> (°C)	
LiBF₄	15,9	699	-	-	833	6,4	210-320	[19]
NaBF₄	69,83	657,3	13,6	-	3650	8,75	400-700	[27, 29]
KBF₄	121	598	18	-	6317	8,15	510-830	[30]
RbBF₄	112,8	577	19,6	-	5960	9,57	600-1000	[30]
CsBF₄	112,5	556	19,2	-	5880	9,47	610-1040	[30]
NaBF₃OH	77	-	-	-1754	4024	9,11	400-700	[31]
NH₄BF₄	-	607	-	-	2469	8,94	-	[32]

2.1.4. Geçiş metalleri ve diğer ağır metal tetrafloroboratlardan

Geçiş metalleri tetrafloroboratlardan fiziksel ve kimyasal özellikleri alkali metal floroboratlardan kadar bilinmemektedir. Çoğu geçiş metalleri floroboratlardan kuvvetlice hidratize olmuşlardır ve bozulmadan su uzaklaştırılmaları oldukça güçtür. Sıklıkla çözeltilerin kristalizasyonu esnasında bozulma oluşur. Metal florürlerin kararlılığı bu problemi göstermektedir. Hidrolizden dolayı hidrojen florür kaybı reaksiyon ilerlemesini hızlandırır. Düşük sıcaklıkta vakumla kurutma kısmen bozulmayı önleyebilir ancak kuru tuz tekrar suyu kolayca absorbe edebilir. Bu grubun kristalleri genel olarak suda, alkolde, ketonlarda çözünür ancak hidrokarbon ve haloalkonlarda pek çözünmezler[13, 33]. Zn, Cd, Fe, Co ve Ni tetrafloroboratlardan hegzahidratları havadaki BF₃ ve H₂O kaybı sırasıyla 195, 215, 180, 185, 205°C derecede diferansiyel termal analiz metoduyla gözlenmiştir[23]. DTA eğrileri Zn, Cd, Fe tetrafloroboratlardan 107, 117 ve 150°C derecede erimeye başladığını göstermiştir. Susuz metalflorürler ve oksitler genellikle izole edilirler. Bu bileşiklerin hidrasyon suları hazırlandıkları çözücülerde çözücülerle yer değiştirebilirler. Örnek olarak etanol ve metanol ile hazırlandıklarında trietil veya trimetil ortoformatları oluştururlar[34, 35]. N,N dimetilasetamid çözeltilinde hazırlanan Co, Ni, Zn ve Cu tetrafloroboratlardan iletkenlik ve görünür spektral değeri tüm metallerin ML₆⁺² formatında olduğunu göstermiştir (M: Metal, L: ligand(BF₄)). Çözünmüş Cr⁺³, Fe⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Cu⁺ ve Zn⁺² tetrafloroborat kompleksleri dietil eter, nitrometan ve benzen çözücülerinden hazırlanmıştır. Ti(BF₄)₃, V(BF₄)₃, Fe(BF₄)₃ bileşiklerinin çözeltileri BF₃ ve metal

florür oluşturabilecekleri için hazırlanamamıştır[25]. Geçiş ve ağır metal oksitler, karbonatlar veya hidroksitler floroborikasitler ile reaksiyona sokularak tetrafloroboratlari oluştururlar. Saf elde edilmeleri zor olduğundan % 40-50'lik çözelti halinde satılırlar. Metal komplekslerinin çökmesinin engellenmesi amacıyla % 1-2 civarında aşırı floroBorik asit katılmaktadır. Çözeltiler polietilen plastik kaplarda satılmaktadır. Bazı geçiş ve ağır metal floroboratlari fiziksel özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir. Bazı durumlarda özellikle aktif olmayan metaller ile tetrafloroborat tuzlarının birincil üretimi elektrolitik hücre metodu ile gerçekleştirilmektedir. Sn, Pb, Cu ve Ni metallerin tetrafloroborat tuzlarının elektrolitik çözünmeleri patentlenmiştir[36, 37].

Tipik bir sürekli hücre, polietilen bağlı bir tankta dipte kalay anot ve yüzeye yakın bir gözenekli kutuda cıva havuzu katotundan oluşur[37]. Hücreye floroborikasit eklendiğinde elektroliz başlar. Kalay tetrafloroborat (SnBF_4) üretildiğinde farklı spesifik graviteden dolayı ürün anotun üzerinde birikir. Arzu edilen derişime ulaşıldığında kalay tetrafloroborat çekilir ve sürekli proses için ortama floroBorik asit eklenmeye devam edilir. FloroBorik asitin direkt kalay ile reaksiyonu yavaşdır ancak ortamdan hava veya oksijen geçirildiğinde reaksiyon hızlanmaktadır[38].

Çizelge 2.6. Bazı geçiş ve ağır metal floroboratlari fiziksel özellikleri ve bazı çözücülerdeki çözünürlükleri[19]

Bileşik formülü	Renk	Spesifik gravite	Çözünürlük
$\text{Mn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pembe	1,982	Su, etanol
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Yeşil	2,038	Su, etanol
$\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kırmızı	2,081	Su, alkol
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Yeşil	2,136	Su, alkol
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mavi	2,175	Su, alkol
$\text{AgBF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Renksiz	-	Su, alkolde az
$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Beyaz	2,12	Su, alkol
$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Beyaz	2,292	Su, alkol
$\text{In}(\text{BF}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Renksiz	-	Su
$\text{TlBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Renksiz	-	Su
$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Beyaz	-	Su
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Renksiz	-	-

Susuz gümüş tetrafloroborat etil benzen içerisinde AgF ile BF_3 reaksiyonu son olmaktadır. Metal tetrafloroboratlari kaplama ve kataliz alanında kullanılırlar. Kalay, bakır, çinko, nikel, kurşun tetrafloroboratlari oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklarda epoksi reçinelerde kullanılırlar[39, 40]. Çinko tetrafloroborat tekstil

endüstrisinde kırıksıklıkları azaltan ve yanmaya karşı direnç kazandıran ajan olarak kullanılmaktadır[19, 41].

AgBF_4 olefinler ile kompleks oluşturabildiğinden dolayı kemisorbsiyon metoduyla etilenin ayrılmasında kullanılmaktadır[19, 42]. CuBF_4 bileşiği de olefinler ile kompleks yapmaktadır. Benzer metotlarla hidrokarbon ayırmada kullanılırlar[43].

Kadmiyum, kalay, kurşun, çinko, mangan tetrafloroboratlari lineerpoliesterlerin üretiminde katalizör olarak kullanılırlar[19]. Siklohegzanon oksimden kaprolaktam eldesinde baryum tetrafloroborat katalizörü kullanılmaktadır[19]. Kaprolaktam $\text{Mn}(\text{BF}_4)_4$ katalizörü kullanılarak poliamid fibere polimerize edilir. Nikel ve kobalt tetrafloroboratlari ise konjugedienlerin polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılırlar[19]. Metal tetrafloroboratlardan elektrokaplama işleminin gerçekleşmesi hızlı ve kalite açısından önem arz etmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında anot ve katot verimliliği % 100'e ulaşması beklenebilir.

Bu tuzların yüksek çözünürlüklerinden dolayı herhangi bir kristalizasyona uğramadan yüksek derişim kullanılabilir. Bu çözeltilerin yüksek iletkenliği güç maliyetini düşürmektedir. Elektrolit banyosundaki metal içeriği kolaylıkla muhafaza edilebilmekte ve pH, HBF_4 ve amonyak ile ayarlanabilmektedir. Floroborat elektro banyolarının dezavantajı başlangıç maliyetidir[44].

Fe, Co, Ni yüksek akım yoğunluklarında ve pH değerlerinde aşırı ince tanelidir. Floroborat içerikli elektro banyolardan nikel, kobalt ve nikel-kobalt alaşımı kaplama mükemmel sertlik, mükemmel korozyon direnci sağlar[45]. Kurşun tek başına veya antimon, indiyum veya kalay ile beraber kaplanabilir. 0,5 mm bakır kaplı polipropilen veya naylon üzerine tetrafloroborat banyosundan Pb elektrolitik olarak kaplanarak kurşun-plastik ses izolatörleri elde edilirler. Çelik levha üzerine eşzamanlı olarak kurşun ve politetrafloroetilen elektrokapanılabilir. Lehim $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ ve $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ içeren çözeltilerde kaplama yapılır. Böylece Pb-Sn alaşımı içeren parlak bir cisim lehim üzerine kaplanmış olur[19].

2.1.5. Bor triflorür

BF_3 (Bor triflorür) ilk olarak 1809 yılında Gay-Lusac ve Thenard tarafından kalsiyumflorür ile borik asit arasındaki reaksiyon son sentezlenmiştir[46]. Gaz kuru halde renksizdir, fakat nemli ortamda keskin kokulu ve rahatsız edici beyaz renkli bir gaza dönüşmektedir. Birçok organik reaksiyonlarda özellikle petrol ve polimer alanında katalizör olarak kullanılmaktadır[47]. Bor triflorürün merkezindeki bor

atomu sp^2 hibritleşmesi yapmış ve dolayısıyla düzlemsel bir doymamış koordinasyona sahiptir. Böylelikle bu durum bortriflorüre lewis asidi özelliği kazandırmaktadır. Kimyası bu asit özelliğinden kaynaklanan doymamışlığın bir baz ile doymuş hale getirilerek tetrahedral (sp^3) bir yapıya kavuşturulmasına dayanmaktadır. Trihaloboranların asitlik kuvvetlerinin artışı $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$ şeklindedir. Bor triflorür için B-F bağ uzunluğu 0,13 nm ve F-B-F açısı ise 120 derecedir.

Seyreltik çözeltilerde hidroksi tetrafloroboratlar, floroborik asit ve borik asit oluşmaktadır. Mineral asitler ile BF_3 reaksiyonu son hidratlı BF_3 , hidroksifloroborik asitler, floroborik asit ve borik asit oluşur.

Alkali sulu çözeltilerde hidroksifloroborik asitin, fluoroborik asitin, borik asitin çözünür tuzlarını vermektedir. BF_3 hidrokarbonlarda, aromatik bileşiklerde, halohidrokarbonlarda çözünürlüğü oldukça azdır. Çizelge 2.7’de bor triflorürün alkali, toprak alkaliler ve oksitleri ile olan reaksiyon son oluşan ürünler ve reaksiyon sıcaklığı verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bor triflorürün fiziksel özellikleri[48]

Özellik	Değer	Kaynak
Molekül ağırlığı (g/mol)	67,86	[49]
Erime noktası, °C	-128,37	[50]
Kaynama noktası, °C	-99,9	[50]
260°K’de buhar basıncı, kPa	4842	[51]
Üçlü nokta değerleri (kPa, K)	8.34,144.78	[51]
Kritik sıcaklık, °C	-12,25	[51]
Kritik basınç, kPa	4984	[51]
Yoğunluk NŞA (g/L)	3,07666	[19]
Füzyon entalpisi (kJ/mol)	4.2417	[52]
Buharlaştırma entalpisi (kJ/mol)	18,46	[53]
Entropi (J/mol.°K)	254,3	
Oluşum entalpisi (J/mol.°K)	-1119	[54]
Gibbs oluşum entalpisi (J/mol.K)	-1135,6	[54]
Absorbsiyon IR değerleri (cm^{-1})		[54]
ν_1	888	
ν_2	696,7	
ν_3	1463,3	
ν_4	480,7	

Çizelge 2.8’de bor triflorürün alkali, toprak alkali ve oksitleri ile reaksiyonu son farklı sıcaklıklarda reaksiyon ürünleri verilmiştir.

Çizelge 2.8. Bor triflorür ün alkali, toprak alkaliler ve oksitleri ile olan reaksiyon son oluŖan ürünler ve reaksiyon sıcaklığı[48]

Reaktif	Sıcaklık (°C)	Ürün	Formül	Kaynak
Sodyum	-	Bor, Amorf, NaF	-	[19]
Magnezyum, Eriyik alaŖımları	Reaksiyon yok	-	-	
Kalsiyum	1600	-	CaB ₆	
Alüminyum	1200 1650	Alüminyum borür Tetragonal Bor	AlB ₁₂	
Titanyum	1600	Titanyum borür	TiB ₂	[55]
Bakır, Cıva, Krom, Demir	Reaksiyon yok	-	-	
Sodyum Nitrat, Sodyum Nitrit	180	Sodyum tetrafloro borat, Borik asit	Sodyum tetrafloroborat	[56]

Ayrıca bor triflorür bütlen, stiren, vinil ester ile kolayca polimerize olur. O, S, P, N gibi elementler bulunan alkoller, asitler, aminler, fosfinler, eterler gibi organik moleküller bor triflorür bileŖiđini çözünür ürünler vermek üzere çözebilir. Çizelge 2.7’de bortriflorürün bazı fiziksel özellikleri verilmiŖtir.

Bunun yansıra inorganik maddeler bor triflorür ile 450 °C de trimer trifloroboroksin (BOF)₃, MBF₄ ve MF vermek üzere reaksiyona girerler. Burada M eŖdeđer sayısı kadar metal iyonudur[57]. Fakat trimer (BOF)₃, -135°C’den düşük sıcaklıklar için kararlı, daha yüksek sıcaklıklarda kararsızdır, B₂O₃ ve BF₃’e ayrılır[58].

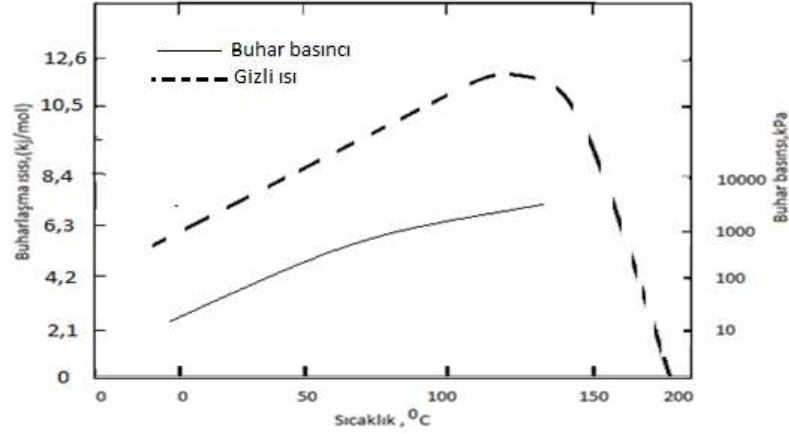
2.1.6 Hidrojen florür

Hidrojen florür en çok üretilen flüorür bileŖiđidir. Hidrojen florür, flor içeren bileŖiklerden en çok harcanan hammaddedir. Bu bileŖik ya susuz halde ya da % 70 hidrojen florür olacak Ŗekilde bulunur. Susuz hidrojen florür kaynama noktası 19 °C olan renksiz bir sıvıdır.

19.yy dan önce hidrojen florür bilinmesine rağmen ticari kullanımı sınırlı idi. İlk üretimlerin sulu hidrojen florür çözeltisi halinde idi ve cam aŖınmasına ve sodyum florür ve sodyum biflorür gibi maddelerin üretiminde kullanılırdı. Hidrojen florürün bir kısmı da alüminyumun parlak hale getirilmesinde kullanılırdı.

1930 yılının baŖlarında hidrojen florür üretimine baŖlandı, fakat o zamanda talep yalnızca floroklorokarbon için küçük bir pazar talebinden ibaret idi. 2.Dünya savaŖı hidrojen florür alanında bir devrim getirdi. Havacılık alanında yüksek oktan sayılı yakıtlar için, nükleer endüstri için gerekli uranyum hegzaflore ve kloroklorokarbon

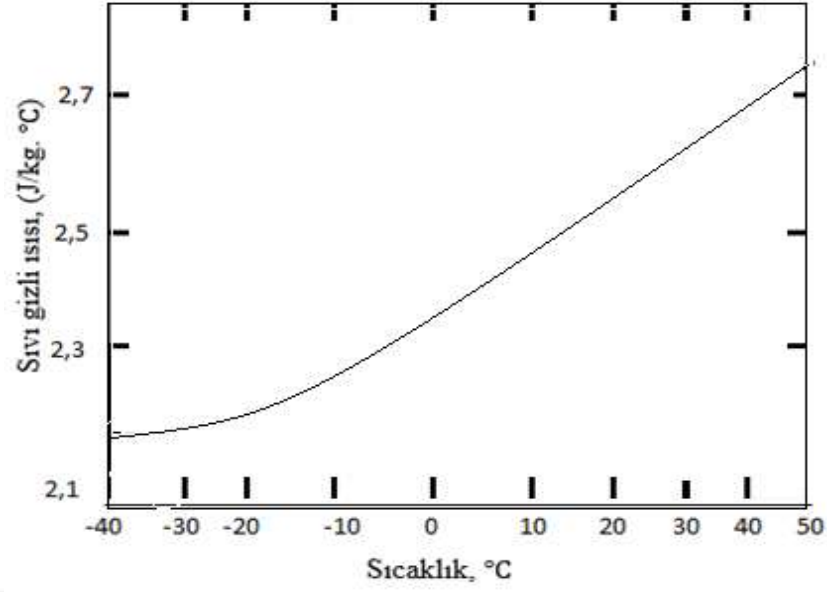
pazarındaki talebin artışı hidrojen florür için özellikle susuz formundaki talebin yükselmesine yol açtı. İlk zamanlarda susuz hidrojen florür sadece distilasyon yoluyla elde edilirdi fakat daha sonra teknolojinin gelişmesiyle susuz hidrojen florür direkt elde edilmiştir. Şekil 2.1’de Susuz hidrojen florür’ün sıcaklığa bağlı olarak gizli ısı ve buhar basınçlarının değişimi verilmiştir[59]. Şekil 2.2’de ise sıvı susuz hidrojen florür bileşiğinin gizli ısısının sıcaklık ile değişimi verilmiştir.



Şekil 2.1. Susuz HF’ün sıcaklığa bağlı olarak gizli ısı ve buhar basınçlarının değişimi[59]

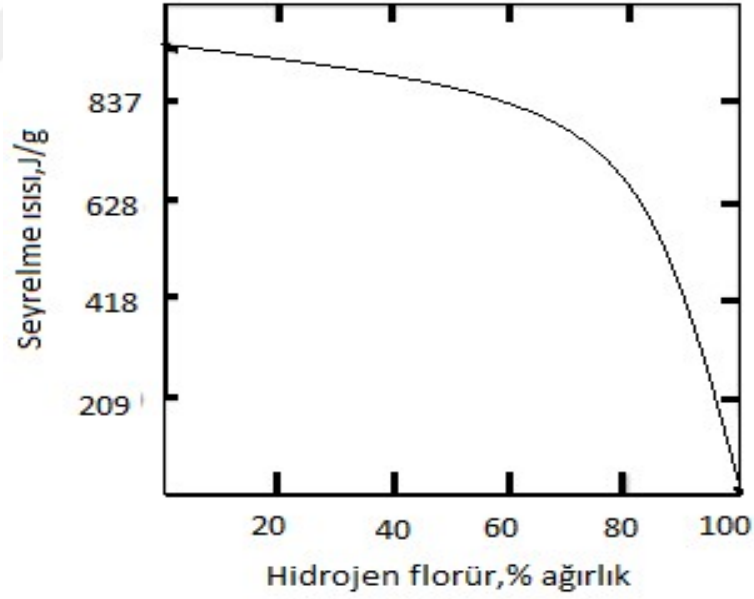
Hidrojen florür hem sıvı hem de gaz hallerinde kuvvetle assosiyasyon olarak polimerleşebilen tek bir hidrojen halojen bileşiğidir. Yüksek sıcaklık ve düşük basınçta hidrojen florür bir monomer gibi davranır. Fakat düşük sıcaklık ve yüksek kısmi basınçlarda hidrojen florür kimyasal bağ uzunluğu artar ve ortalama molekül kütlesi 80’den yüksek görünmektedir. Polimerik durumda elektron difraksiyon metodu hidrojen florür bağ uzunluğunu 0,1-0,155 nm arasında değiştiği monomer durumda hidrojen florür bağ uzunluğu 0,0917 nm olduğunu göstermiştir. H-F bağ açısı 120°’dir. H₆F₆ gibi siklik polimerler de oluşabilir.

Genellikle verilen basınç ve sıcaklıkta gerçek moleküllerin molekül ağırlıklarının ortalaması ortalama molekül ağırlığını vermektedir [60].



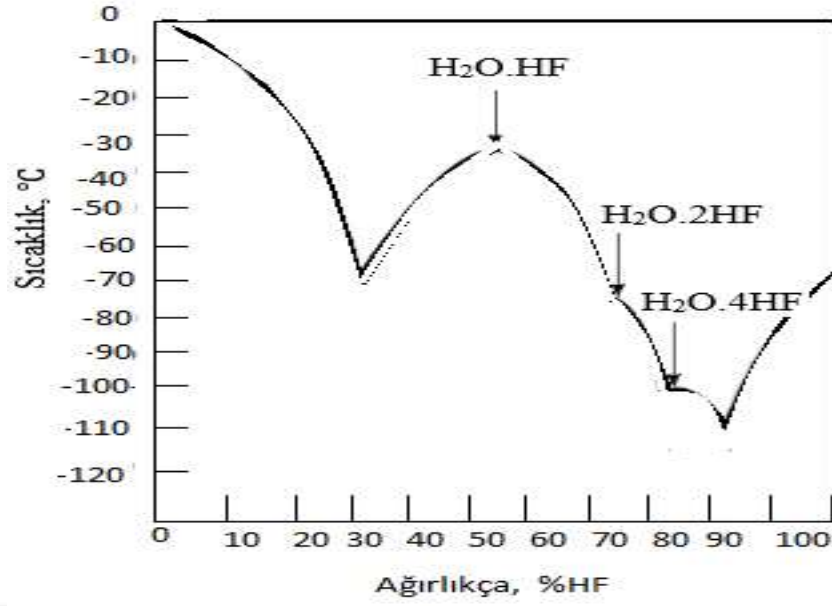
Şekil 2.2. Sıvı susuz hidrojen florür bileşiğinin gizli ısılarının sıcaklık ile değişim[59]

Şekil 2.3'te % ağırlık olarak hidrojen florürün su içindeki çözünme ısıları değerleri verilmiştir.



Şekil 2.3. Hidrojen florürün su içindeki çözünme ısıları[59]

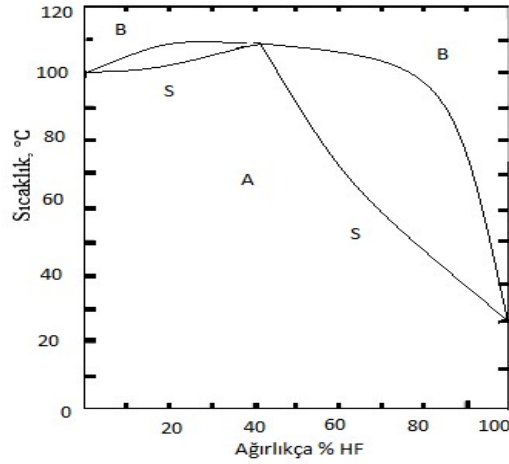
Şekil 2.4'de Hidrojen florür-Su sistemi için donma noktası değerleri verilmiştir. Çizelge 2.11'de ise hidrojen florürün fiziksel özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.4. Hidrojen florür-Su sistemi için donma noktası[61]

Çizelge 2.9’de susuz hidrojen florürün bazı özellikleri verilmiştir. Şekil 2.5, HF-H₂O sisteminin kaynama noktasını ve Çizelge 2.10 ise % 70 Hidrojen florür sulu çözeltisinin bazı özelliklerini göstermektedir.

Hidrojen florürün disassosiasyon enerjisi en yüksek olan hidrojen halojenür olması onu tüm hidrojen halojenlerden daha kararlı olmasını sağlar.



Şekil 2.5. HF-H₂O sisteminin kaynama noktası[62, 63]

Hidrojen florür özellikle oksijenli bileşiklere karşı oldukça affinitesi yüksektir. Bu nedenle bor florürler için borik asit, florosulfonik asit oluşturmak için kükürt dioksit ve sülfürik asit ile muamele edilir. Hidrojen florür camları da içeren silisyum ve silikatlar ile reaksiyona giren ender bir bileşiktir. Organik bileşikler ile hidrojen florür

bir dehidrasyon ajanı, bir florinasyon ajanı, bir polimerizasyon ajanı, kondenzasyon reaksiyonları için bir katalizör olarak ve hidroliz katalizörü olarak hareket eder. Hidrojen florür alkoller ve doymamış organik bileşikler ile reaksiyon vererek floro hidrinleri ve alkil florürleri oluştururlar. Susuz hidrojen florürün kuvvetli katalitik aktivitesi bir proton sunabilmesinin bir sonudur. Susuz hidrojen florür iyonik florürler için mükemmel bir çözücüdür. Çözünür florürler bir baz gibi hareket eder, ortamdaki metal diflorür derişimini arttırırlar [19].



Çizelge 2.11’de metal florürlerin susuz hidrojen florür de çözünürlük değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.9. Susuz Hidrojen florürün fiziksel özellikleri

Özellik	Değer	Kaynak
101,3 kPa’da kaynama noktası, °C	19,54	[64]
Kritik basınç (MPa)	6,48	[65]
Kritik sıcaklık, °C	188	[65]
Kritik yoğunluk, (g/L)	0,29	[65]
Erime noktası, °C	-83,55	[66]
25 °C deki yoğunluk (g/L)	0,958	[67]
Buharlaşma ısısı 101,3kPa, (kJ/mol)	7,493	[64]
16 °C’de sabit basınçta ısı kapasitesi (J/K.°C)	50,6	[68]
Oluşum ısısı (kJ/mol)	-272,5	[69]
Serbest oluşum ısısı (kJ/mol)	-274,6	[69]
Entropi (J/mol. K)	173,7	[69]
Buhar basıncı, MPa	122,9	[70]
0 °C deki viskozitesi	0,256	[71]
Yüzey gerilimi (mN/m), 0 °C	10,2	[72]
Dielektrik sabiti, 0 °C	83,6	[73]
Dipol moment, (C.m)	6,104.10 ⁻³⁰	[74]
Sıvı haldeki termal iletkenlik (J/s.m.°K)	4,1.10 ⁻³	[75]
Buhar haldeki termal iletkenlik (J/s.m.°K)	2,1.10 ⁻⁴	[75]
Kriyoskobik sabit, K _f , mol/kg°C	1,52	[76]
Ebülyoskobik sabit, K _b , mol/kg°C	1,9	[66]

Hidrojen florür bir çözünen olarak zayıf asit gibi davranmasına rağmen bir çözücü olarak kuvvetli bir asit gibi davranmaktadır.

Hidrojen florür tüm dünyada CaF₂ ve H₂SO₄ reaksiyonundan elde edilir. Bu reaksiyon eşitlik (2.9)’ada gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.



Florspat cevherinin içinde % 97 CaF_2 , % 3 ise SiO_2 , CaCO_3 , Organik, sülfür, P_2O_5 ve klor bulunmaktadır. Özellikle SiO_2 ve diğer oksitler, sülfürik asit ile yan reaksiyon oluşturabileceği için reaksiyon verimini düşürebilirler[19].

Hidrojen florür yaygın olarak çok zararlı ve tehlikeli olarak tanımlanmasına rağmen yıllardır üretilmesi, taşınması, işlenmesi güvenli bir şekilde yapılmaktadır. Korozyon, tehlikeli ve kuvvetli bir dumana sahip olan bu asit deriyle temasında şiddetle yakar. Endüstride kullanımı gerektiğinde oldukça titiz güvenlik önlemleri alınmalı özellikle hidrojen florür güvenliği kontrol altına alınmalıdır. Hidrojen florür hafif olarak maruz kalınması halinde burun, boğaz ve solunum sistemleri zarar görebilir. Semptomların başlaması birkaç saat gecikebilir. Hidrojen florür çok solunduğunda burun ve boğaz yanması, akciğer ödemi ve şişmesi gerçekleşebilir. Bu da diğer sistemleri de etkileyen hipokalsemiya(vücutta kalsiyumun düşmesi) sebebiyet verip tedavisi geciktirildiğinde sonuç ölümcül olabilir. Havada 3 ppm derişiminden fazlası bulunmamalıdır.

Çizelge 2.10. % 70 Hidrojen florür sulu çözeltisinin bazı özellikleri

Özellik	Değer	Kaynak
101,3kPa'da kaynama noktası, (°C)	66,4	[77]
Donma noktası, °C	-69	[78]
Yoğunluk, 0 °C, g/L	1,258	[79]
Buhar basıncı 25 °C, kPa	20	[80]
Viskozite 25 °C, cP	0,61	[19]
Spesifik ısı (J/mol. g)	0,675	[19]

Yutulduğunda ise çok şiddetli boğaz, ağız ve mide yanması olup sonuç ölümcül olabilir. Sıvı hidrojen florür cilde teması halinde derhal etkisi görünür ve hissedilir olmayabilir fakat daha sonra çok şiddetli yanma başlar. Hidrojen florür derinin altına kolayca nüfuz eder, damarların içine girer ve metabolizma açısından büyük tehlike oluşturur. Hem sıvı hem de gaz hidrojen flüorür göz korneasına zarar verip iltihaplanmaya ve yanmaya yol açabilir. Hidrojen florürün bu açıdan diğer asitlere benzemediği ve özel medikal tedbirlerin alınması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Hidrojen flüorürün işlendiği yerlerde bu alana özel bir tıp uzmanı gerekmektedir.

Çizelge 2.11. Metal florürlerin susuz hidrojen florür de çözünürlük değerleri[19]

Metal florür	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g/100g HF)
LiF	12	10,3
NaF	11	30,1
KF	8	36,5
NH ₄ F	17	32,6
CaF ₂	12	0,817
SrF ₂	12	14,83
BaF ₂	12	5,6
MgF ₂	12	0,025
FeF ₂	12	0,006
FeF ₃	12	0,008
AlF ₃	11	0,002 den daha düşük
SbF ₅	25	Her oranda çözünür

Deriye teması halinde ilk önce en az 20 dakika su ile yıkanmalı sonra bu alan % 0,13 buzlu benzalkonyum klorür veya % 2,5 kalsiyum glukonat merhem sürülmelidir. Daha büyük yanmalarda daha fazla merhem sürülmelidir. Gözün etkilenmesi halinde ise en az 15 dk. yıkanmalı sonra bir göz uzmanına gidilmelidir. Kişi hidrojen florür buharına maruz kaldığında taze hava ve suni teneffüs oksijen eşliğinde verilmeli ve en az 24 saat müşahede altında tutulmalıdır. Hidrojen florür yutulduğunda ilk yardım olarak su, süt ve magnezyum katkılı yiyecekler verilmelidir. Kusturma geciktirilmemelidir[19].

2.1.7. Borik asit

Zayıf bir asit olan borik asit (H_3BO_3 veya $B_2O_3 \cdot 3H_2O$) ortoborik asit veya borasit olarak da bilinir. Bor oksitin bir hidratı olan Borik asit beyaz renkli, kokusu olmayan, suda çözünebilir bir maddedir[19, 81]. Triklirik sistemde kristallenen Borik asitin birim hücresinde dört molekül Borik asit yer almaktadır. Eş düzlemler BO_3 tabakalarından oluşan borik asit kristalleri her bir tabakada atomik düzenlenme aynı olmasına rağmen tabakalar bir birine göre rasgele dağılmışlardır. Tabakalar birbirlerine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlandıklarından borik asidi dentrik bir görünüme sahip kılmaaktadır[82]. Borik asitin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.12’de ve borik asidin sıcaklıkla çözünürlüğünün değişimi Çizelge 2.13’de verilmiştir [83]. Çizelgeden de görüldüğü üzere borik asitin çözünürlüğü sıcaklık ile önemli oranda değişmektedir. Bundan faydalanılarak 80 °C den 40 °C ye soğutularak yeterli miktarda borik asit kristalleri elde edilmektedir[82].

Borik asidin sudaki çözünürlüğünü kimi tuzlar arttırmakta kimileri ise azaltmaktadır. Örneğin K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KCl tuzları borik asidin sudaki çözünürlüğünü arttırırken $NaCl$, $LiCl$ tuzları ise sudaki çözünürlüğünü düşürmektedir.

Borik asit cam elyafı ve ısıya dayanıklı borosilikat camların üretiminde kullanılır. Ahşap ve kumaşlar için izolasyon, tekstil, kozmetik, yangın geciktirici, antiseptikler, naylon, fotoğrafçılık, emaye ve sır, nükleer uygulamalar ve tekstil tipi cam elyaf olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Genellikle tinkal, üleksit ve kolemanit gibi temel bor minerallerinden çıkılarak borik asitten daha asidik bir asit kullanılarak borik asit üretilmektedir. Kullanılan asitin cinsi elde edilecek borik asitin verimini ve daha birçok özelliğini etkileyeceğinden dolayı asit seçimi oldukça önem arz etmektedir. Genellikle asit olarak H_2SO_4 maliyeti az olduğundan seçilmektedir.

Çizelge 2.12. Borik asitin Özellikleri[11, 84]

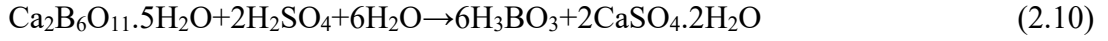
Fiziksel özellik	Değer
Özgül ağırlığı	1,51
Dökme yoğunluğu	0,928 g/cm ³
Molekül ağırlığı	61,83 g/mol
Yoğunluğu	1,5172 g/cm ³
Oluşum ısısı	-1094,3 kJ/mol
Çözünme ısısı	+22,2 kJ/mol
Erime noktası	450 °C
Kaynama noktası	1860 °C

Çizelge 2.13. Borik asidin sıcaklıkla çözünürlüğünün değişimi[83]

Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g H_3BO_3 /100 g çöz.)	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g H_3BO_3 /100 g çöz.)
0	2,7	45	9,32
5	3,14	50	10,23
10	3,52	55	11,54
15	4,17	60	12,96
20	4,65	65	14,42
25	5,43	70	15,75
30	6,34	80	19,08
35	7,19	90	23,27
40	8,17	100	27,32

2.1.7.1. Kolemanitten borik asit üretimi

Borik asitten daha kuvvetli bir asit olan H_2SO_4 kullanılarak kolemanitten borik asit elde edilebilmektedir. Söz konusu üretim eşitlik (2.10)'a göre yapılmaktadır.

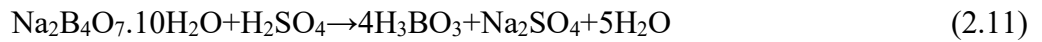


Sülfürik asitin kolemanit ile 4 kademeli reaksiyonundan, filtrasyon, 3 kademeli buharlaştırma ile kristalizasyon, kristal zenginleştirme ve pasta yıkama, kurutma ve ek geri dönüşüm basamakları yer almaktadır. Kalsiyum hemihidrat($\text{CaSO}_4.0.5\text{H}_2\text{O}$) çözünürlüğü jips ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) ten daha fazladır ve ortamdan istenmemektedir. Bu açıdan borik asitin üretim reaksiyonunun kalsiyum hemihidratın oluşacağı (80-90)°C sıcaklığın yeterince altında gerçekleştirilmesi önem taşımaktadır [85].

Reaksiyon son ortaya çıkan jips ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) çözünürlüğü çok düşük olduğu için kolaylıkla çökmekte ve çözeltide borik asit kalmaktadır. Bu açıdan bakıldığında kolemanitten borik asit üretiminin en avantajlı yanı reaksiyon yan ürünlerinin borik asit içinde kalmaması olarak görülebilir. Fakat Jipsin ekonomik değerinin olmaması bu yöntemin en dezavantajlı yanıdır. Kolemanit cevherinin içindeki magnezyum boratlar gibi yan mineraller de reaksiyon esnasında sülfürik asit ile reaksiyona girerek prosesin verimini düşürebilmektedirler[86].

2.1.7.2. Tinkalden borik asit üretimi

Değişik yöntemler kullanılarak ve değişik asitlerden yola çıkılarak tinkalden borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir. Genellikle sülfürik asit ile borik asit üretimi hem ekipmanlara zarar vermemesi hem de maliyet açısından en uygun olduğundan tercih edilmektedir.



Bu yöntemde 4 mol borik asit üretimi için 1 mol sülfürik asit gereklidir. Oysa kolemanitten yola çıkılarak 3 mol borik asit için 1 mol sülfürik asit gereklidir. Bundan dolayı tinkalden borik asit üretimi daha avantajlıdır. Ayrıca bu metotta borik asit üretimi esnasında sodyum sülfat oluşması metodu oldukça değerli kılmaktadır. Zira sodyum sülfat kâğıt, deterjan ve tekstil alanında sıkça kullanılmaktadır.

İki farklı yol ile sülfürik asit kullanılarak tinkalden borik asit ve sodyum sülfat üretimi yapılabilmektedir. Birinci yöntem sodyum sülfatın sıcakta üretimini kapsamaktadır. Bu yöntemde dayanılan temel nokta borik asitin çözünürlüğünün sıcaklıkla artması (100 °C'a kadar), sodyum sülfatın çözünürlüğünün ise yaklaşık 33°C 'a kadar artması, fakat bu sıcaklıktan sonra hafifçe azalmasıdır.

Bu yöntemde yüksek sıcaklıkta (95–99 °C) yürütülen reaksiyonla elde edilen çözeltiden düşük sıcaklıklarda (35–45 °C) borik asit kristallendirildikten sonra, çözeltinin tekrar kaynatılarak suyunun buharlaştırılıp sodyum sülfata doymun hale getirilmesinden sonra sodyum sülfatın kristallendirilmesi yoluyla elde edilmektedir. Uygulanan ikinci yöntem ise sodyum sülfatın borik asit çözeltisinden soğukta kristallendirilerek ayrılmasını öngörmektedir. Bu yöntemde, çözeltide borik asit kristalleri elde edildikten sonra çözeltinin daha düşük sıcaklıklara soğutulması ile sodyum sülfat elde edilir. Burada elde edilen yapı sodyum sülfat dekahidrat halindedir. Sodyum sülfat dekahidrat fazla bir kullanım alanına sahip olmadığından yüksek sıcaklıklara ısıtılarak susuz hale getirilmesi gerekmektedir. Bu ise ilave bir proses maliyeti anlamına geldiğinden prosesi dezavantajlı duruma getirmektedir. Ayrıca, soğukta uygulanan yöntemde borik asit eldesinden sonra sodyum sülfat eldesi için kullanılacak çözelti içerisindeki fazla asidin çeşitli ilaveler ile (örneğin, saf boraks dekahidrat, metaborat, sodyum hidroksit) nötr hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, sodyum sülfat ile birlikte borik asit kristalizasyonunun engellenmesidir. Bir diğer nedeni ise proseste kullanılan buharlaştırıcıya nötral çözelti döngüsü sağlamak amacıyla dır[87].

2.1.8. Sodyum karbonat

Sodyum karbonat 19. yüzyıla kadar bitki küllerinin liç edilmesiyle üretilmiştir. Kimyasal olarak sodyum karbonatın endüstriyel olarak üretimi Le Blanc (1773) prosesi ile başlanmıştır. Çizelge 2.14 sodyum karbonatın bazı özelliklerini içermektedir. Kullanılan sodyum sülfat, sodyum klorür ve sülfürik asitten elde edilmekteydi. Daha sonra, Ernest Solvay (1861) amonyak-soda prosesini geliştirmiştir. Bunun son kullanım alanları da hızla gelişmiştir. Örneğin, sabun, tekstil, petrol rafinasyonu, rayon, selofan ve çeşitli kimyasal maddelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.14. Sodyum karbonatın özellikleri[88-91]

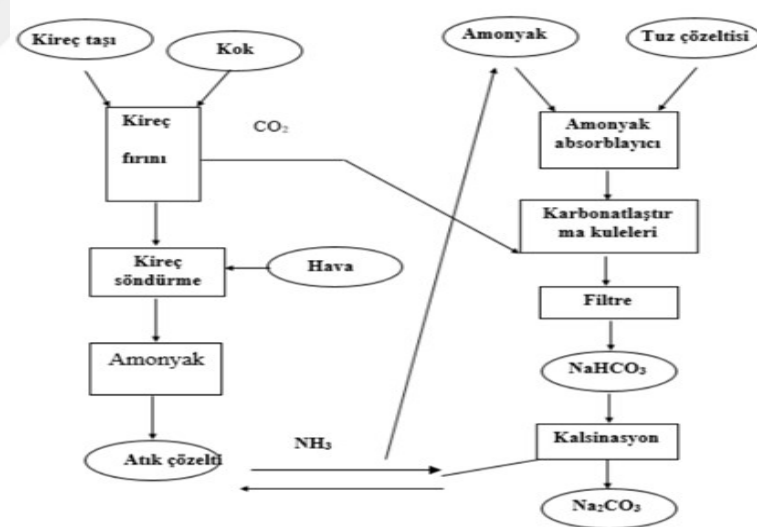
Özellik	Değer
Erime noktası, °C	825
Spesifik gravitesi	2,533
Oluşum ısısı, 0 °C, kJ/mol	-1131
Çözünürlük, 30 °C % ağırlık	28

Sodyum karbonat cam, sabun, kâğıt, deterjan, tekstil, seramik, su camı, kimyasallar, metalürji, petrol endüstrisi, şeker, sodyum bikarbonat, sodyum hidroksit, deri, boya, gıda, tarım, su yumuşatma, fotoğrafçılık alanlarında sıkça kullanılmaktadır. Susuz sodyum karbonat, diğer adıyla soda külü hafif katı bir madde olup, suda çözünürlüğü orta derecededir. Soda, sodyum oksit içeriği esas alınarak satılır ve genel olarak % 58 Na_2O ihtiva etmektedir.

2.1.8.1. Amonyak – Soda Yöntemi

Amonyak–soda yönteminin temel reaksiyonu 19. yüzyılın hemen başlarından beri bilinmekteydi. Ancak, o sıralarda prosesin yapısı iyi anlaşılamadığı için yöntem verimli olarak kullanılamıyordu. 1861 yılında Ernest Solvay prosesin yürüyüşünü ayrıntılarıyla ortaya koydu ve yöntemi başarılı bir ticari proses haline getirdi.

Amonyum klorür içeren süzöntü ise kireç sütü ile reaksiyona sokularak NH_3 'ün geri kazanılması sağlanır. Amonyak-soda prosesinin basitleştirilmiş bir akım şeması Şekil 2.6'da verilmiştir [92].



Şekil 2.6. Solvay prosesi akım şeması[92].

Solvay yönteminde kullanılan ham maddeler tuz, kireç taşı ve koktur. Amonyaka bir tür katalizör olarak bakılabilir. Çünkü üretim sırasında reaksiyona girer ve tekrar geri kazanılır. Ancak, bu işlemlerde az bir miktar amonyak kaybı söz konusudur ve bunu karşılamak için az da olsa amonyak gerekmektedir. Kireç taşı olarak, yabancı madde içeriği düşük, sert, dayanıklı ve iri taneli olanı en uygundur. Metalürjik kok

yanarak verdiği ısı ile kireç taşını kalsine eder ve ayrıca karbon dioksit sağlar. Sodyum klorür ise, doğal veya yapay tuzlu su halinde sisteme girer.

Solvay prosesinde temel olarak, önce doymuş bir NaCl çözeltisine gaz NH₃ absorblanır ve daha sonra bu çözelti CO₂ gazı ile doyurulur. Oluşan reaksiyonlar sonunda NH₄Cl çözeltisi içinde süspansiyon halinde NaHCO₃ kristalleri meydana gelir. Bu sırada gelişen olayın temel reaksiyonunu eşitlik (2.12)'deki gibi belirtmek mümkündür.



Bu NaHCO₃ kristalleri süzülerek ayrılır, yıkanır ve kalsine edilirse Na₂CO₃ ürünü elde edilir. Hafif soda adını alan bu ürün eğer istenirse ki bazı endüstriyel uygulamalar bunu gerekli kılmaktadır, ağır sodaya dönüştürülmektedir.

2.1.9. Potasyum hidroksit

Potasyum hidroksit su ve diğer polar çözücüler içerisinde kuvvetli alkali çözeltiler oluşturur ve son derece bazik bir maddedir. Bu çözeltiler zayıf olanları da dâhil olmak üzere birçok asidi deprotonize edebilir.

Potasyum hidroksit suda tamamen OH⁻ ve K⁺ iyonlarına ayrışır. Katı potasyum hidroksit içerisine su ilave edilirse çok fazla ısı üretebilir. Potasyum hidroksitin erime noktası yüksek, buhar basıncı düşüktür.

Potasyum hidroksit bileşiğinin birçok fonksiyonu ve kullanım alanı mevcuttur. Temel olarak gübre, potasyum karbonat, potasyum tuzları ve organik kimyasalları için endüstriyel üretim süreçleri içinde bir ara madde olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca deterjan üretiminde, alkali pillerde kullanılır. Potasyum hidroksitin diğer kullanım alanları sıvı sabun üretimi, yağ sökücü, CO₂ emici, boya ve vernik sökücüler, elektrokaplama, baskı mürekkepleri organik ve ilaç sanayisinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Potasyum hidroksit iki farklı metot ile üretilebilir. Ticari olarak doygun KCl çözeltisinin cıva hücreleri içinde titanyum oksit anot ve cıva katodu kullanılarak üretilmektedir.

Diğer bir üretim yöntemi ise potasyum süperoksidin su ile reaksiyonundan potasyum hidroksit elde edilmesidir(Eşitlik 2.13).



Potasyum hidroksit diatomik halojen grubu ve asitler ile reaksiyon vererek birçok farklı ürün oluşturmaktadır[93]. Potasyum hidroksitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.15’de verilmektedir.

Çizelge 2.15. Potasyum hidroksitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri[93]

Özellik	Değer
Erime noktası, °C	361
Kaynama noktası, °C	1320
Yoğunluğu, 20 °C	1,450
Refraktif indeks	1,421
Buhar basıncı, mmHg	1
Depolama sıcaklığı, °C	0–6
Duyarlılık	Aeoroskobik ve hidroskobik
pH	14
Renk	Beyaz
Çözünürlük (20 °C)(g/100g/H ₂ O)	112

2.2. Kristalizasyon İşlemi Hakkında Genel Bilgiler

Kristalizasyon prosesi, temel kimyasal bileşiklerden özel kimyasallara kadar farklı maddelerin üretimi için kullanılan bir ayırma ve saflaştırma tekniği olarak uygulanmaktadır [94]. Kristalizasyon, biyoteknoloji, mineral işleme, atık arıtma, kirlilik ile mücadele, enerji depolama, yeni yapı malzemeleri ve elektronik kimyasallar gibi geniş alanlarda kullanılmaktadır[95]. Önemli bir endüstriyel süreç olan kristalizasyon, aşırı doymuş çözeltilerde nüklei oluşumu, ardından bu nükleilerin büyümesi ve sonunda katı fazın sıvı fazdan ayrılması işlemidir. Kristalizasyon aynı zamanda, kütle ve ısı transfer olaylarının eşzamanlı gerçekleştiği ve çözeltide bulunan safsızlıklar, hidrodinamik şartlar gibi faktörlerden etkilenen karmaşık bir işlemdir. Kristalizasyon işleminin gerçekleşebilmesi için;

- Çözelti içerisinde çözülmüş olan maddenin aşırı doymuş hale gelmesi gerekmektedir. Kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerekli şart olarak kabul edilen bu durum, kristal oluşumu için yeterli olmayabilir. Bazı çözeltilerin, kristalizasyon olmaksızın sürekli olarak aşırı doymunluğunu arttırdığı bilinmektedir. Ancak aşırı doymunluk oluşmadan kristalizasyonun başlaması mümkün olmamaktadır.
- Aşırı doymuş çözeltide nükleasyonun başlaması gerekmektedir. Bu kristalizasyonda yeterli şartı oluşturmaktadır. Nükleasyon, aşırı doymuş bir çözelti içinde kristal nüvelerinin oluşmasıdır.

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

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

2.2.1. Doymun çözelti-çözünürlük-aşırı doymunluk-metastabil bölge

Çözelti (gaz, sıvı veya katı), çözünen ile çözücü olarak adlandırılan bileşenler içeren iki veya daha fazla maddenin homojen bir karışımı olarak tanımlanmaktadır. Katı fazı ile dengede olan çözeltiye ise doymun çözelti denilmektedir. Bu denge, termodinamik bir dengedir [96]. Bu durum; katı haldeki çözünen maddenin çözücü ile dengede bulunabileceği maksimum çözelti derişimi olarak da tanımlanmaktadır. Çözünürlük, kristal boyutu ve basınca bağlı olmakla birlikte esas olarak sıcaklığa bağlıdır. Bir maddenin üretim şartlarının belirlenmesinde en önemli parametre, sıcaklık-çözünürlük ilişkisi olduğundan öncelikle bu durum dikkate alınmalıdır[97]. Belli bir sıcaklıktaki çözelti, doymunluk derişiminden daha yüksek derişime ulaştığında aşırı doymun çözelti elde edilebilmektedir. Bir çözeltideki aşırı doymunluk, kristalizasyon proseslerinin itici gücüdür. Aşırı doymunluğun seviyesi, nükleasyon oluşumu ve kristal büyümesi için önemli bir faktördür. Aşırı doymunluk farklı yollarla elde edilebilir. En çok kullanılan yöntem çözeltiyi soğutmaktır. Bu yöntem, çözünen maddenin çözünürlüğü sıcaklığa bağlı olduğu durumda tercih edilir [98]. Aşırı doymunluğun elde edilmesi için yaygın olarak uygulanan bir diğer yöntem ise buharlaştırma yöntemidir. Bu metot, çözünürlüğün düşük bir oranda sıcaklığa bağlı olduğu durumda kullanılır. Bir çözeltide aşırı doymunluk, ilave madde ekleyerek de oluşturulabilir[96]. Aşırı doymun çözelti, termodinamik olarak kararsız olduğundan denge durumuna dönme eğilimi vardır. Bu eğilim aşırı doymun çözelti derişimi (C) ile doymunluk derişimi (C_{denge}) arasındaki fark olan “ ΔC ” ile orantılı olarak gelişir. Derişim itici gücü olarak adlandırılan ΔC hem nükleasyonun oluşmasında hem de

ortamda mevcut kristallerinin büyümesinde asıl etkiyi oluşturur. Aşırı doygunluk farklı şekillerde tanımlanmaktadır. Çözelti kristalizasyonu işlemlerinde en çok kullanılan aşırı doygunluk ifadeleri şunlardır [99].

$$\text{Derişim itici gücü; } \Delta C = C - C_{\text{denge}} \quad (2.14)$$

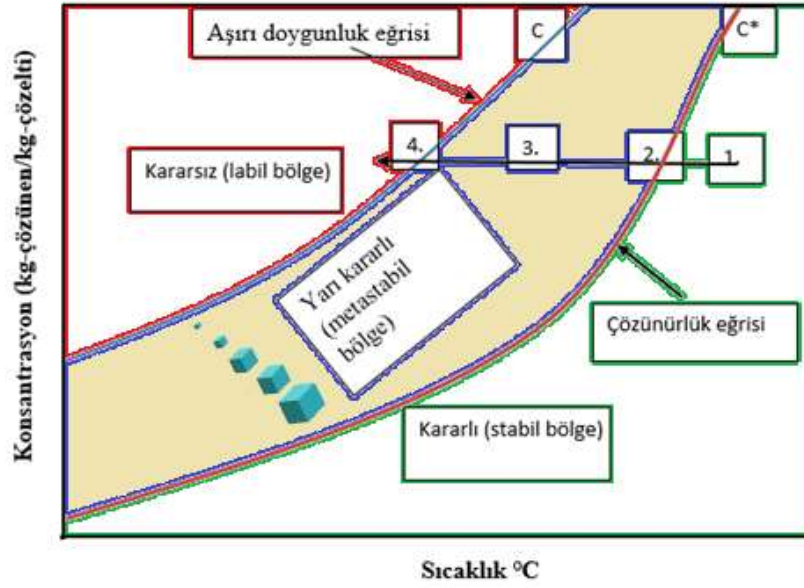
$$\text{Aşırı doygunluk oranı; } S = \frac{C}{C_{\text{denge}}} \quad (2.15)$$

$$\text{Bağıl aşırı doygunluk; } \sigma = \frac{\Delta C}{C_{\text{denge}}} = S - 1 \quad (2.16)$$

Aşırı doygunluğun bu tanımlarında çözeltilerin ideal olduğu yani aktivasyon katsayılarının bir olduğu kabul edilmektedir. Fakat çoğu durumda çözeltilerin ideal olduğu kabul edilirken ideal olmayan çözeltilerde aktivasyon katsayılarının ayrıca hesaba katılması gerekmektedir. Çözeltiye verilebilecek aşırı doygunluk hidrodinamik şartlara ve sıcaklığa bağlıdır. Bunun yanında bir çözeltiye verilebilecek maksimum aşırı doygunluk çözünen ve çözücünün kimyasal yapısına da bağlıdır. Belirli hidrodinamik şartlar altında o maddenin değişik sıcaklıklarda erişebileceği en yüksek derişim değerleri ile doygunluk değerleri arasında kalan bölgeye “metastabil bölge” denir. Metastabil bölgenin kalitatif bir sınıflandırması inorganik tuzlar için Matusevich (1968) tarafından geliştirilmiştir. Bu sınıflandırmaya göre kristalize olan maddenin anyon ve katyon değerlerinin çarpımının artışı ile metastabil bölgenin genişliği artar. Aynı madde için yapıya giren kristal su sayısı arttıkça bu bölge yine genişler.

Çözünürlük eğrisi göz önüne alınarak soğutma ile kristalizasyon ve nükleasyon üzerinde etkin olan bölgeler Şekil 2.7’de verilmektedir. Şekil 2.7’nin incelenmesinde, 3 farklı bölgenin oluştuğu görülmektedir. Bunlar;

- a)** Kristalizasyonun mümkün olmadığı stabil bölge (doygun olmayan)
- b)** Nükleasyonun mümkün olmadığı, ancak ortama ilave edilen bir kristalin büyüdüğü metastabil bölge (aşırı doygun)
- c)** Stabil olmayan veya labil bölge (aşırı doygun), burada ardışık nükleasyon ve aynı zamanda kristal büyümesi mümkündür.



Şekil 2.7. Katı çözücü için Oswalt-Miers diagramı; kristalizasyon işleminde karşılaşılan bölgeler [100]

Metastabil bölgenin kristalizasyon üzerine etkinliğini Şekil 2.7 ile açıklamak mümkündür. Buna göre; 1 noktasında bulunan seyreltik bir çözelti 2 noktasına kadar soğutulduğunda doymuş, 3 noktasına kadar soğutulduğunda ise aşırı doymuş olur. Aynı çözelti 4 noktasına kadar soğutulduğunda, bu noktadaki çözeltinin aşırı doymuşluğu 3 noktasına göre daha fazla ve bu tipik çözeltide nükleilerin oluşması saatlerce sürebilir. Bu sonuçlara göre aşırı doymuşluk arttıkça çözeltinin metastabil bölge aralığının azaldığını söylemek mümkündür [101]. Aynı şekilde metastabil bölge içerisine herhangi bir kristal konulduğunda, kristal büyüyerek ve çözeltinin aşırı doymuşluğunu alarak çözeltiyi doymuşluk değerine kadar düşürmektedir. Aşırı doymuşluk derecesini dolayısıyla metastabil bölge genişliğini etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir[102].

- **Aşırı doymuşluk verme hızı:** Aşırı doymuşluk soğutma ile veriliyor ise, soğutma hızının artması metastabil bölgeyi genişletirken, yavaşlaması metastabil bölgeyi daraltır.
- **Hidrodinamik Şartlar:** En etkin olanı karıştırma hızı olup hızın artması ile metastabil bölge daralır. Bu daralmanın etkisi ile sisteme verilebilecek aşırı doymuşluk miktarı azalır.
- **Yabancı İyonlar:** Yabancı iyonların çok çeşitli etkileri olmakla birlikte, bugün dahi etkileri tam olarak açıklanamamıştır. Çünkü aynı safsızlık farklı maddelerin kristallerini farklı şekilde etkilemektedir. Çok düşük derişimlerdeki (ppm seviyesinde) safsızlıklar kristalizasyonda sadece

kristallerin büyüme ve çözünme hızlarını etkilemez aynı zamanda onların kristal şekil yapılarını, dış görünüşlerini değiştirir. Dolayısıyla endüstriyel üretimde kristalizasyonun yapıldığı ortamın oldukça iyi kontrol edilmesi zorunludur[96].

Yukarıda bahsedilenlerin dışında, manyetik alan, elektriksel alan, ultrasonik etkiler de metastabil bölge üzerine etki eder.

Aşırı doymunluk, kimyasal analiz yöntemiyle ya da fiziksel analiz yöntemiyle yapılır. Kimyasal analiz yöntemi, çözelti bileşiminin analitik yoldan tespittir. Bu yöntem laboratuvar çalışmaları için uygun olmasına karşılık endüstride gerekli olan sürekli ölçümler için uygun değildir. Bu nedenle endüstride sürekli ölçüme olanak sağlayan fiziksel ölçüm yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler;

- 1) Yoğunluk ölçümü
 - 2) Kırılma indisi ölçümü
 - 3) İletkenlik ölçümü
 - 4) Viskozite ölçümü
 - 5) Kaynama noktası ölçümü
- olarak sayılabilir[92].

Metastabil bölge genişliği politermal ve izotermal olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Politermal metotta belirlenen soğutma hızı ile sıcaklık düşürülür ve nükleasyon sıcaklığı tespit noktası ile doymunluk sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı metastabil bölge genişliği olarak adlandırılır[92].

2.2.2. Nükleasyon

En genel anlamda nükleasyon, aşırı doymun çözelti içinde yeni kristallenme merkezlerinin oluşumu olarak ifade edilir[96]. Çeşitli nükleasyon mekanizmaları Şekil 2.8'de verilmektedir. Birincil nükleasyon herhangi bir yüzeyin var olmadığı durumlarda oluşurken, ikincil nükleasyon kristal yüzeylerin aktif kısımlarının katılımı ile oluşmaktadır.

2.2.2.1. Birincil nükleasyon

Birincil nükleasyon homojen nükleasyon ve heterojen nükleasyon olmak üzere iki kısımda incelenir.

2.2.2.1.1. Homojen nükleasyon

Homojen bir çözeltide stabil nükleilerin nasıl gerçekleştiğine dair kesin bir bilgi bulunmamaktadır. Fakat yine de teoriksel olarak oluşumuna dair bazı yaklaşımlar mevcuttur. Herhangi bir sıcaklıkta aşırı doymun bir çözeltide çözeltinin her yerinde derişimin dağılımı eşittir. Ancak bölgesel derişimlerde farklı birikmelerin olduğu ve bu birikmelere bağlı olarak yüz binleri bulan moleküllerin bir araya gelerek nükleileri oluşturduğu kabul edilmektedir. Klasik nükleasyon teorisine göre moleküller bir araya gelerek nükleileri aşağıdaki mekanizmaya göre oluşturabilmektedir[103, 104].

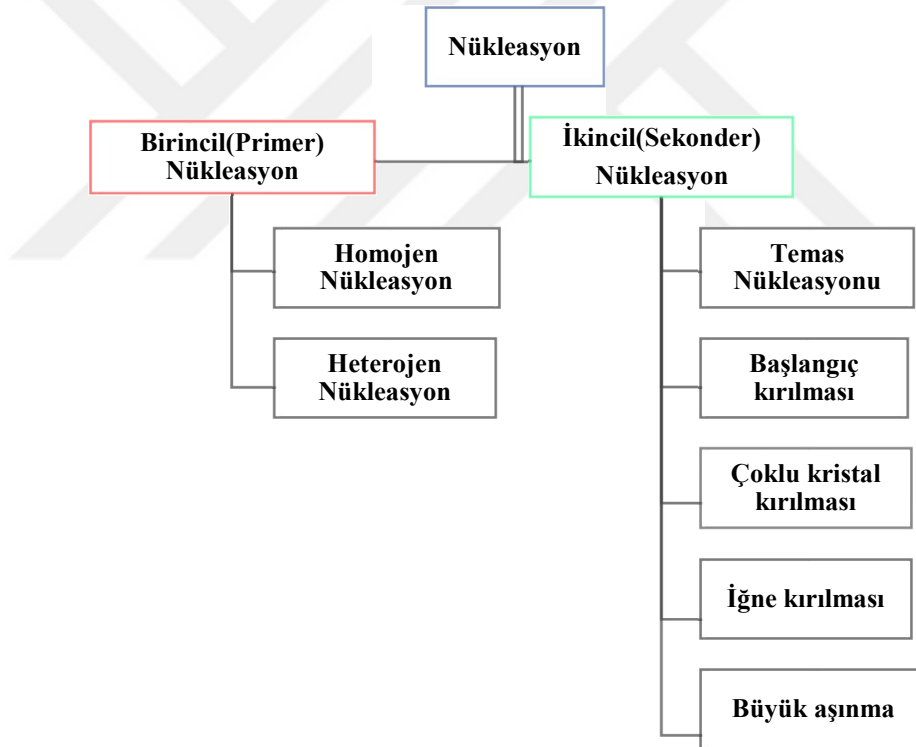
$$a+a=a_2$$

$$a_2+a=a_3$$

$$a_3+a=a_4$$

$$a_{c-m}+a_m=a_c$$

Şekil.2.8’de nükleasyon mekanizmalarının çeşitleri verilmektedir.



Şekil 2.8. Nükleasyon mekanizmalarının çeşitleri [105]

Yukarıdaki mekanizma ile oluşan nükleilerin hızı Arrhenius eşitliğine benzer eşitlik (2.17)’de ifade edilir.

$$B_0 = A. \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.17)$$

Burada A exponansiyel sabit olup teorik değeri 10^{30} nüklei/(cm³.sn)'dir. Burada ΔG^* nükleasyon için kritik enerji, T sıcaklık, k ise nükleasyon hız sabitidir. Böylelikle moleküller bir araya gelerek nükleileri oluşturur ve bunu takiben nükleiler büyür. Benzer olarak çözeltideki iyonlar ve moleküller bir araya gelerek kısa süreli yapılar oluşturabilir. Bu kısa süreli zincirler başlangıçta oluşabilir veya düz tek tabakalı ve takiben bir kristal şebeke oluşur Çok hızlı şekilde oluşan bu yapı çok aşırı doygunluklardaki bölgelerde devam etmektedir[106].

2.2.2.1.2. Heterojen nükleasyon

Çözeltideki ve eriyikteki nükleasyon hızı, sistemde bulunan çok az bir safsızlık tarafından etkilenebilmektedir. Aşırı doygun bir çözeltide yabancı safsızlıkların bulunması nükleasyon için gerekli enerjiyi düşürdüğü bir gerçektir. Genellikle heterojen bir sistemde nükleasyon, homojen bir sistemden daha az aşırı doygunluklarda gerçekleşir. Bunun nedeni yabancı maddelerin adeta katalitik bir görev üstlenerek heterojen sistemlerde enerji bariyerini düşürmesinden dolayıdır[107]. Volmer 1939 yılında heterojen nükleasyon durumunda serbest enerjinin daha düşük olmasının nedeni çözelti ile katı arasındaki temas açısına (ıslanma açısı) eşitlik (2.18) ve (2.19) ile bağlı olduğunu bulmuştur.

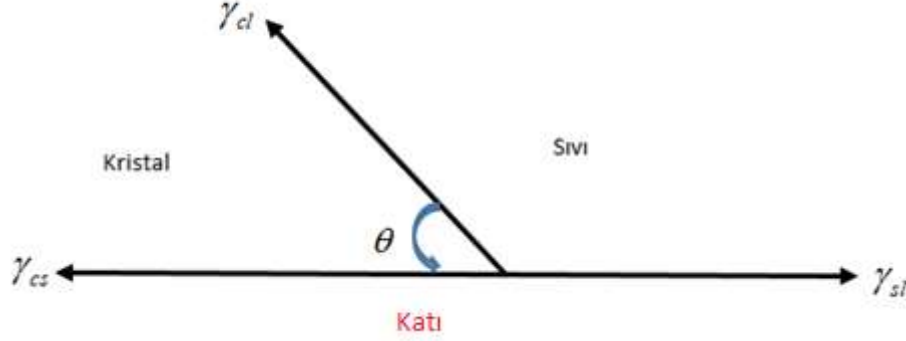
$$\Delta G_{\text{heterojen}} = \varphi \Delta G_{\text{homojen}} \quad (2.18)$$

$$\varphi = \frac{1}{4} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (2.19)$$

Eşitlik (2.19)'a göre φ değerinin (0-1) arasında olmasından dolayı heterojen nükleasyon için gerekli enerji, homojenden daha düşük değere sahiptir. Eşitlik (2.19)'a göre de θ açısının (0) olması durumunda nükleasyonun sürekli oluşabileceğini gösterebilmektedir. Fakat pratikte de böyle bir sistem mevcut değildir. Heterojen nükleasyon durumunda yüzey gerilimi 3 farklı yüzey geriliminden oluşur. Bunlar; katı kristal faz(c) ve sıvı arasındaki gerilim, γ_{cl} , başka yabancı bir katı madde ile kristal arasındaki gerilim, γ_{cs} şeklindedir. Bütün bu kuvvetlerin dikey yöndeki eşitlik (2.20)'deki gibidir.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{cs} + \gamma_{cl} \cdot \cos\theta \quad (2.20)$$

Bu kuvvetler Şekil 2.9 ile ifade edilmiştir.



Şekil 2.9. Üç faz arasındaki sınırdaki yüzey gerilimi(iki katı, bir sıvı) [107]

$\cos\theta$, Eşitlik 2.20 kullanılarak Eşitlik (2.21) yazılabilir.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{cs}}{\gamma_{cl}} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.19'a göre θ açısı aldığı değerlere göre farklı anlamlar içermektedir. Bundan dolayı Eşitlik 2.18, 2.19 ve 2.20 durumlarının ayrı ayrı irdelenmesi gerekir.

I. $\theta = 180^\circ$ ise, $\cos\theta = -1$ ve $\varphi=1$ olur.

$$\Delta G_{\text{Heterojen}} = \Delta G_{\text{Homojen}} \quad (2.22)$$

Kristal ile yabancı madde arasında herhangi bir ilişki bulunmadığı durumda (Sıvı–katı sisteminde herhangi bir ıslanma açısı yoksa), $\theta=180^\circ$ ve eşitlik 2.18'e göre nükleasyonun toplam serbest enerjisi homojen nükleasyonla aynıdır.

II. Eğer θ açısı $0 - 180^\circ$ arasında değer alırsa $\varphi < 1$ olur.

$$\Delta G_{\text{Heterojen}} < \Delta G_{\text{Homojen}} \quad (2.23)$$

Diğer bir durumda ise $0 < \theta < 180$ olur. Bu durumda yabancı madde ile kristal arasında kısmi ilgi vardır. (Çözelti ile katı arasında kısmi ıslanma vardır). Bu durumda

nükleasyon daha kolay meydana gelir. Çünkü nükleasyon için gerekli enerji homojen nükleasyon için gerekli olandan daha düşük bir değere sahiptir.

III. $\theta = 0$ olduğu zaman $\varphi = 0$ olur.

$$\Delta G_{\text{Heterojen}} = 0 \quad (2.24)$$

Yabancı katı ile kristal arasındaki ilgi tamamen örtüşüyorsa (tamamen ıslanma) $\theta = 0$ ve nükleasyon için gerekli enerji 0'dır. Bu davranış aşırı kristallerin durumuna denk gelmekte olup çözeltide nüklei oluşmaz[103, 104].

2.2.2.2. İkincil nükleasyon

Endüstriyel kristalizasyon işlemlerinde en önemli nükleasyon sebebi olup toplam verim üzerinde en etkili parametrelerden birisidir. İkincil nükleasyon, bir kristalizör içinde nükleasyon sonunda oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanmaktadır[105].

İkincil nükleasyon, kristallendirilen maddelerin kristallerinin varlığında meydana gelmektedir. İkincil nükleasyonun oluşmasında çoğunlukla kristal taneciklerinin kristalizör, kanat ve karıştırıcı ile çarpışmaları neden olmaktadır[108]. Bu nükleasyon, görünür, gerçek ve temaslı nükleasyon olmak üzere üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Görünür nükleasyon, kristalizöre verildiğinde nükleilerin yüzeylerine yakın küçük parçaları ifade etmektedir. Gerçek nükleasyon çözelti içinde çözünmüş madde partiküllerinin varlığına bağlı olarak oluşur. Temaslı nükleasyon ise, büyüyen kristallerin duvar, karıştırıcı ya da yeni çekirdekleri üretebilen diğer parçacıklar ile teması sonunda meydana gelir[101].

Aşırı doymuş çözelti ortamında kristallerin bulunması metastabil bölgeyi daralttığı için nükleasyonun daha düşük aşırı doymuşluklarda gerçekleşmesini mümkün kılmaktadır. Ortamda bulunan bu kristallerinin neden olduğu yeni nükleilerin oluşumu ikincil nükleasyonu ifade etmektedir. İkincil nükleasyon mekanizmasını açıklamak için birçok teori ortaya atılmıştır. Bu tip bir nükleasyonun açıklanmasında temel olarak şu mekanizmalar kullanılmaktadır.

- **Başlangıç kırılması:** Çözeltide bulunan ana kristal yüzeyinde zayıf yapı ve kritik çapı daha büyük kristallerin ayrılması son oluşur.

- **İğne kırılması:** Yüksek aşırı doymunluklarda kristaller iğnemi ve dentritik yapıda büyürler. Oldukça zayıf olan bu yapılar kırılarak çözelti içinde yeni kristal merkezi gibi davranırlar.
- **Çarpışma ufalanması:** Yüksek karıştırma hızlarında büyümekte olan kristallerin kenarlarından ve zayıf noktalarından kırılan nükleiler ana kristalden ayrılırlar. Bu tip kristaller de nüklei gibi davranırlar.

İkincil nükleasyonu açıklayabilmek için önerilen teoriler ayrı ayrı kısaca açıklanacak olunursa; başlangıç veya toz kırılması ikincil nükleasyonun kaynağı aşırı kristalleridir. Kristaller büyüdükçe ince kristaller yüzeyde oluşur. Ayrıca kristaller depolanırken toz halinde parçalanırlar. Bunlar çözelti ortamına konulduğunda yüzeyde oluşan ufak kristaller veya depolama sırasında parçalanmış kristaller nükleiler gibi davranır[109, 110]. Bu kristaller kritik nüklei boyutuna sahip olan nükleilerden daha büyük olup neden olduğu nükleasyon hızı çözeltideki aşırı doymunluğa ve karıştırma hızına bağlı olmaz. Bu mekanizma kesikli kristalizasyon için önemlidir. Yüksek aşırı doymunluklarda iğnemi ve ya dentritik yapıdaki kristaller büyür. Bu kristaller çözeltide kırılarak nükleiler gibi davranırlar. Bu olaya iğne kırılması adı verilir. Çok daha aşırı doymunluklarda düzensiz çoklu kristaller bir araya gelir ve bunların kırılması ile birlikte parçacıklar çözelti ortamında nüklei merkezleri gibi davranırlar. Bu olay çoklu kristallerin kırılması olarak adlandırılır ancak endüstriyel kristalizasyonda bu mekanizma ile nükleasyonun oluşması çok nadir görülmektedir.

2.2.3. İndüksiyon periyodu

İndüksiyon periyodu aşırı doymunluğun oluşturulduğu an ile ilk nükleilerin gözlemlendiği an arasında geçen süreye denir. İndüksiyon periyodu karıştırma hızına, safsızlıklara, viskoziteye ve doymunluk derecesine bağlıdır. Klasik homojen nükleasyon teorisine göre indüksiyon periyodu farklı adımlar üzerinden meydana gelmektedir. İndüksiyon periyodunun aşırı doymunluğa bağlı olarak belirlenmesi, kristalizasyon kinetiğinin ve mekanizmasının anlaşılmasında yardımcı olabilmektedir. İndüksiyon periyodunun bir kaç kısımdan oluştuğu düşünülmektedir.

1) Dinlenme zamanı(t_r): Molekül kümelerinin yarı-kararlı bir hale ulaşması için gerekli süredir. Bu süre büyük ölçüde sistemin viskozitesine ve dolayısıyla difüzyon katsayısına bağlıdır. Nielsen(1964) bu bağıllığı $t_r \sim 10^{-1} D^{-1}$ şeklinde ifade etmiştir. Buna göre normal bir elektrolitin difüzyon katsayısı $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ olduğundan dinlenme zamanı yaklaşık 10^{-8} s gibi düşük bir zaman olacaktır. Fakat viskozitesi büyük olan

sistemlerde maddenin difüzyon katsayısı aşırı düşük olduğundan dinlenme zamanı (t_r) ölçülmeye değer bir seviyeye ulaşmaktadır.

2) Kararlı nüklei için geçen zaman(t_n): Kararlı nükleilerin oluşumu için geçmesi gereken zaman olarak ifade edilir.

3) Belli kristal boyutu için gereken zaman(t_g): Nükleilerin belli bir kristal boyutuna erişmesi için gereken zaman olarak ifade edilir [111]. Klasik nükleasyon teorisine göre aşırı doymun bir çözeltide bir nüklei oluşumu için gerekli serbest enerji ifadesi Gibbs (1928) ve Volmer (1939) tarafından geliştirilmiştir(Eşitlik 2.25).

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v' + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.25)$$

Burada ΔG_v , birim hacim için enerji değişimi, r nüklei yarıçapı γ ise nüklei ile çözelti arasındaki yüzey gerilimini karakterize etmektedir. Oluşan nükleinin yarıçapı ile serbest enerjisi arasındaki değişim Şekil 2.10'da verilmiştir.

Eşitlik (2.25) içinde iki tane r 'li terim bulunmaktadır. Oluşum enerjisi enerjisi ΔG , $\frac{d\Delta G}{dr}=0$ olduğu bir maksimumdan geçmek zorundadır. Bu nedenle kritik nükleilerin yarıçapı r^* ise eşitlik (2.26)'da verilebilir.

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.26)$$

Eşitlik (2.25)'de ise ΔG_v ifadesine yer verilmiştir.

$$\Delta G_v = \frac{-kT \ln S}{v} \quad (2.27)$$

Eşitlik (2.27)'deki S terimi aşırı doymunluk oranı olup, $S = \frac{C}{C^*}$ şeklinde ifade edilir. Burada C^* denge derişimi v moleküler kristal hacmi ve k ise boltzman sabitini göstermektedir. Bu eşitliklerden hareket ederek artık kritik serbest enerji (ΔG^*) değeri bulunabilir.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.28)$$

ΔG_v ifadesinin eşitlik (2.27)'deki karşılığı (2.28)'de yerine konulursa;

$$\Delta G^* = \frac{16\pi v^2 \gamma^3}{3(kT \ln S)^2} \quad (2.29)$$

olur.

Kritik nükleilerin molekül sayısı eşitlik (2.30)'da verilebilir.

$$i^* = \frac{4\pi(r^*)^3}{3v} \quad (2.30)$$

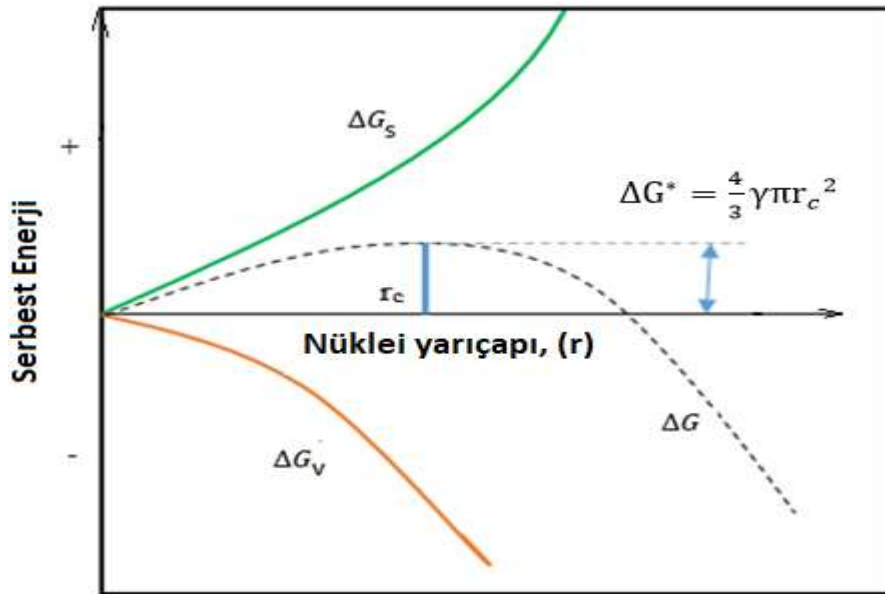
Nükleasyon hızı ile İndüksiyon periyodu arasındaki ilişki Eşitlik (2.31) ile ifade edilmektedir.

$$J = \frac{1}{t} = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3 v^2 N}{3R^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (2.31)$$

Eşitlik (2.30) lineerleştirilirse;

$$\ln(t) = -\ln A + \frac{16\pi\gamma^3 v^2 N}{3R^3 T^3 (\ln S)^2} \quad (2.32)$$

olur.



Şekil 2.10. Nükleî yarıçapına karşı serbest enerji diyagramı[112]

$\frac{1}{(\ln S)^2}$ İfadesine karşı $\ln(t)$ grafiği çizilirse eğimden γ değeri, kaymadan A değeri bulunabilir. Bulunan yüzey gerilimi(γ) ve aşırı doymuluk oranı(S)değerleri kullanılarak kritik enerji, oluşum enerjisi, kritik nükle yarıçapı ve mükül sayısı gibi parametreler hesaplanabilmektedir[112].

2.2.4. Kristal büyümesi

Kararlı nükleilerin oluşması sonrasında nükleiler görünür bir boyuta ulaşacak şekilde büyümeye başlar. Bu proses kristal büyümesi olarak tanımlanmaktadır [101]. Kristal büyüme kademesinde, enerji bariyerinin aşılması ve kristal nükleilerinin oluşumu ile beraber sistem bir kararlılık kazanmaktadır. Bundan sonra sistemde bulunan aşırı doymuluk, nükleilerin ve kristallerin büyümesine harcanmaktadır[96]. Bir çözeltiden kristal büyüme mekanizması, çözünen maddenin kristal yüzeyine taşınmasını ve daha sonra kristal kafese doğru yönlendirilmesini gerektirmektedir. Kristal büyüme hızı aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [108].

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (2.33)$$

Burada L karakteristik kristal boyut uzunluğunu ifade etmektedir. Kristal büyümesi, iki aşamalı bir mekanizmadır. İlk aşama difüzyon aşaması olup çözeltiden kristal yüzeyine doğru difüzyon yoluyla çözünen moleküllerin toplu halde transferi gerçekleşir. Çözünen maddenin molekülleri, sıvı fazın esas kısmından kristalin büyüyen yüzeylerine doğru difüzyon yoluyla ulaşmaktadır. İkinci aşama ise yüzey reaksiyonudur. Bu aşamada madde, yüzey adsorpsiyonu yoluyla kristal kafesine dâhil edilir[98, 110, 113-117].

Kristal büyüme hızı iki farklı şekilde ifade edilebilmektedir. Kristalin belli bir yüzeyinin, yüzeye dik doğrultudaki büyümesi yüzey büyüme hızı olarak ifade edilir. Her bir kristalin farklı yüzeyleri farklı hızlarda büyüyeceği için bu tip bir büyüme hızında tek bir kristalin mikroskop altında incelenmesini zorunlu kılar [118]. Bu tip bir büyüme hızı kristal habit (kristal dış yüzeyinin görünümü) değişimi açısından oldukça önemlidir. Bir kristal topluluğundaki kütleli artışın kristal yüzeyinin kendisine dik doğrultudaki hızı ise ortalama ilerleme hızı olarak ifade edilir. Bu tip bir büyüme hızı habit değişimi açısından çok önemli olmamakla beraber mühendislik açısından oldukça önemlidir. Bu büyüme hızı diğer bir ifade ile birim zamanda birim

alandaki biriken madde miktarı olarak da tarif edilebilir. Kristal büyüme hızına etki eden sıcaklık, kristal yüzey kalitesi, partikül boyutu, kristal çözelti arayüzey hızı gibi parametreleri içeren genel ve basit herhangi bir eşitlik bulunmamaktadır. Çünkü kristalizasyon; sıcaklık, aşırı doymunluk, habit değişimi (kristal dış yapısı) ve çözelti hızı gibi faktörlere bağlıdır. Fakat yukarıdaki şartların bazıları kontrol edildiğinde kütsel büyüme hızı, toplam lineer büyüme hızı olarak da ifade edilebilir [99]. Toplam büyüme hızının ölçülmesi; Mühendislik açısından kristal büyüme hızını, birim zamanda birim kristal yüzey alanına çökelen madde miktarı olarak ifade etmek en uygun ifade tarzıdır. Bu ölçüm, ya karıştırmalı kaplarda ya da akışkan yatakta yapılır. Kristal büyüme hızlarının, endüstriyel kristalizasyonla benzer hidrodinamik şartlarda ölçülmesi gerektiğinden, bu amaçla en çok MSMPR tipi kristalizörler kullanılır.

Kritik boyuttan daha büyük nükleiler kararlı nüklei olup aşırı doymun bir çözeltilde oluştuktan sonra gözle görülebilecek seviyeye geldikten sonra büyümeye başlarlar.

Çok sayıda kristal büyüme teorisi ileri sürülmesine rağmen burada önemli olan teorilerden bazıları aşağıda verilmiştir[110].

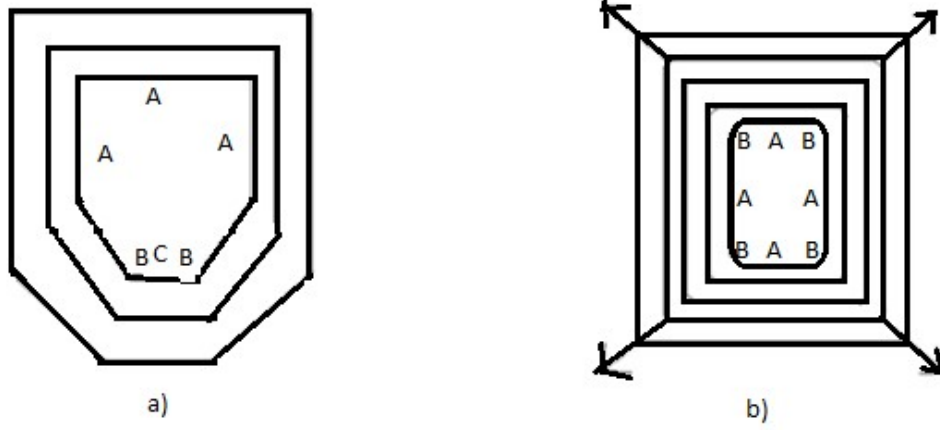
2.2.4.1. Yüzey enerji teorisi

1878 yılında Gibbs[119] kendi çözeltilinde büyüyen kristalin çözelti ile dengeye gelmesi durumunda sabit basınç ve sabit sıcaklıkta toplam serbest enerjinin minimum bir değerde olacağını belirtmiştir. Eğer birim hacim başına düşen serbest enerji kristalin bütün yönleri için sabit olduğu düşünülürse;

$$\sum_{i=1}^n A_i G_i = E_{T(minimum)} \quad (2.34)$$

Burada A_i n yüzeyle sınırlı i yüzeyinin alanı, G_i i'ninci yüzeyin birim alanına düşen serbest yüzey enerjisidir. Bu yüzden eğer bir kristal aşırı doymun bir çözeltilde büyümeye bırakılırsa bütün kristal yüzeyleri enerjilerinin toplamı minimum bir enerjiye sahip olana kadar büyür. Fakat daha sonraları kristal yüzeylerinin serbest enerjilerine bağlı olduğu ve o kristal yüzeylerinin yüzey enerjileri ile orantılı bir hızda büyüdüğü gösterilmiştir. Yüzey enerjisi ve kristal yüzeylerinin büyüme hızları ancak kristal şebeke örgüsünün yoğunluğu ve karmaşıklığı ile ters orantılı olmalıdır. Bu yüzden düzensiz yapıya sahip olan yüzeylerin daha hızlı bir şekilde büyümesi beklenir. Başka bir deyimle yüksek yüzey indeksli kristaller daha düşük olanlardan daha hızlı büyür. Kristallerdeki sabit yüzey açıları devam ettiği sürece büyüme ve çözünme boyunca yüzeydeki değişimler birbirine paralellik arz eder. Fakat rastgele yapıda olan

yeni bir geometrisi olmayan kristallerin durumu farklılık arz etmekte olup büyüme hızı yüzeyden yüzeye değişiklik gösterir. Şekil 2.11 büyüyen bir kristalin geometrisini bozmadan ideal bir şekilde büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 2.11. Kristal yüzey büyüme hızları: (a) Değişmeyen kristal ; (b) Örtüşen Kristal[96]

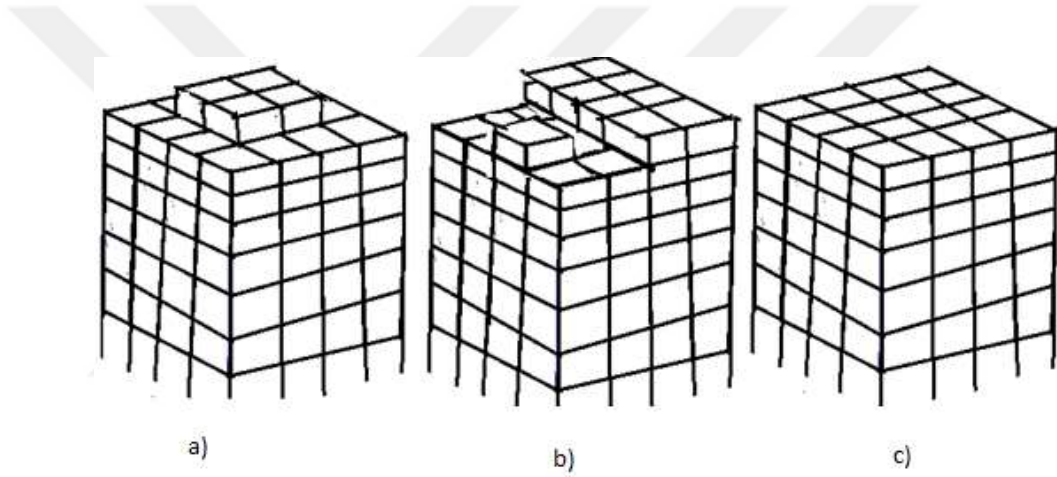
Böyle kristaller “değişmeyen” kristaller olarak isimlendirilir. Bu şekilde 3A yüzeyi de aynı hızda büyümektedir. Daha küçük olan B yüzeyi daha hızlı büyümekte en küçük olan C yüzeyi de en hızlı büyümektedir. Bunun tam tersine bu tip kristallerin çözeltide çözünmesinde görülür. Bu durumda C yüzeyi diğer yüzeylerden daha hızlı çözünür. Fakat pratikte kristaller büyürken geometrik şekillerini koruyamazlar; bu durumda daha küçükler daha hızlı büyür teorisi ortadan kalkar. Bu tip bir yaklaşım “üst üste binme” olarak bilinir. Şekil 2.11. (b) böyle bir kristalin farklı adımlarda büyümesini göstermektedir. Bu şekle göre en küçük alan olan b yüzeyi a’dan hızlı büyümekte ama sonra kaybolmaktadır.

Şimdiye kadar kristal büyümesinin yüzey enerji teorisini ifade eden genel bir eşitlik kabul edilebilmiş değildir. Çünkü bu teoriyi destekleyen az olay vardır. Bu teori hala dikkat çekmeye devam etmekle birlikte bu teorideki en büyük eksiklik, kristalizasyonda aşırı doygunluğun ve hidrodinamik şartların kristal büyüme hızı üzerindeki etkisinin açıklanamamasıdır.

2.2.4.2. Adsorbsiyon Tabaka Teorileri

İlk olarak Volmer tarafından kristal yüzeylerinde molekül veya katı atomlarının tabakalar halinde adsorbsiyonunun varlığı büyüme mekanizmasının temeli olarak görülmüştür. Birçok bilim adamı Volmerin bu orijinal fikrine katkıda bulunmuştur.

Gibbs – Volmer teorisi dinamiğine dayanan teoriye göre kristalize olan maddenin kristal yüzeyine ulaştığında hemen şebekeye bağlanmamaktadır. Sadece bir serbestlik derecesini kaybeder ve kristal yüzeyi boyunca kolaylıkla hareket etmektedir (Yüzey Difüzyonu). Bundan dolayı kristal ünitesinin üstünde zayıf bir adsorbsiyon tabakası bulunmaktadır ve dinamik denge bu tabakayla çözelti arasında sağlanmıştır. Bu tabakadaki olay adsorpsiyon tabakası olarak nitelendirilmektedir. Bu sürecin kristal büyümesinde ve ikincil nükleasyonun oluşumunda oldukça etkin rolü vardır. Bu adsorpsiyon tabakasının kalınlığı 1 nm civarında olup genellikle 10nm'den daha büyük olmamaktadır. Şekil 2.12'de görüldüğü gibi atom, iyon ve moleküller aktif merkezlerin en büyük olduğu çekim kuvvetleri yönünde şebekeye bağlanırlar ve ideal şartlarda bütün yüzey tamamlanıncaya kadar bu bağlanmalar devam eder.



Şekil 2.12. Çıkıntısız kristal büyütme yöntemi

a) Yüzey nükleasyonu b) İstenilen pozisyona hareket c) Tamamlanmış tabaka[96]

Büyüyen kristal yüzeyi teorisine göre düz tabakalı kristal yüzeyinin mono atomik yükseklikte hareket ettiği ve bu mono atomik yüksekliklerin bir veya daha fazla yükseltiden meydana geldiği ifade edilmiştir [120]. Bu modele ait gösterim Şekil 2.13' de verilmiştir. Büyüme üniteleri sekilerdeki kristaller arasında bağlantıyı kurar; sekiler bütün yüzey boyunca tamamlanıncaya kadar hareket eder. Yeni bir adım yüzey nükleasyonunu oluşturur ve bu olay genellikle köşelerden başlar. Bir kristalin yüzeyi ne kadar çok seki ile kaplanırsa büyüme hızı bu şekilde belirlenebilir. Fakat maksimum büyüme hızlarındaki seki sayısı her zaman aynı değildir.

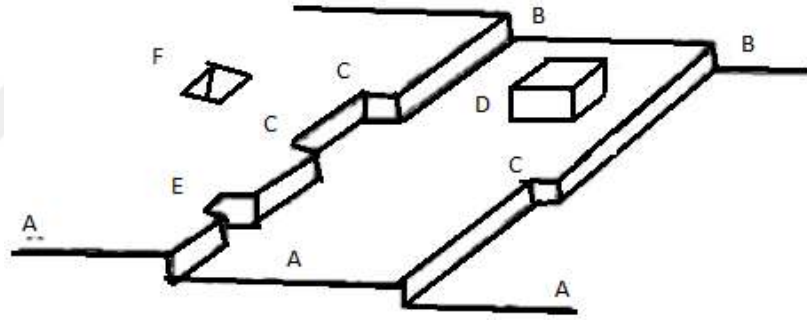
Çoğu kristaller yüzeyde ek adımların oluşmasına neden olan düzensizlikler içerir ve bunun son olarak büyüme hızı bastırılır. Bunlardan bir tanesi de burğu düzensizliği

olup kristal büyümesi için oldukça etkindir. Kristal yüzeyinde burgu düzensizlikleri oluştuğunda kristal yüzeyi spiral oluşturacak şekilde büyür.

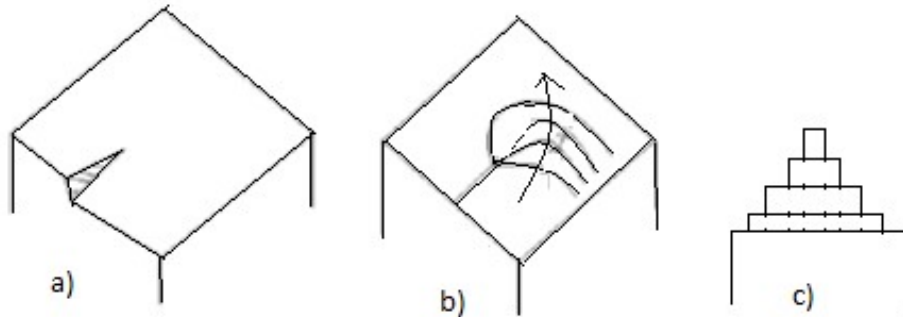
Şekil 2.13 burgu düzensizliğinden başlayıp spiral şeklindeki büyümeyi göstermektedir. Burton, Cabrera ve Frank (BCF) [121], spiral seklinde büyüyen kristaller için bir teori geliştirmişlerdir. Bu teoriye göre büyüme hızı ile aşırı doymunluk arasındaki ilişkisi eşitlik 2.35’te gösterilmiştir.

$$R = A\delta^2 \tanh(B/\delta) \quad (2.35)$$

Eşitlik 2.35’te R büyüme hızı, δ relatif aşırı doymunluk, aşırı doymunluk oranı: $S = C/C^*$, A ve B sıcaklığa bağlı birer sabittir. Eşitlik 2.35’de düşük aşırı doymunluklarda (BCF) eşitliğinde $R \propto \delta^2$, aşırı doymunluklarda ise $R \propto \delta$ olmaktadır. Diğer bir ifade ile relatif aşırı doymunluğun artmasıyla lineer büyüme hızı üstel olarak değişmektedir.



Şekil 2.13. Kossel modelinin bir kristal yüzeyinde büyümeyi gösteren; düz yüzey (A) basamaklar (B), kırıklar (C), yüzeyde adsorpsiyonla büyüyen üniteler(D), kenar boşlukları (E), yüzey boşlukları (F)



Şekil 2.14. Burgu çıkığından kaynaklanmış büyüme prosesi

2.2.4.3. Difüzyon–reaksiyon teorileri

Bu teori esas olarak Noyes [122], tarafından ileri sürülmüştür. Teori bir kristalin yüzeyinde katı birikiminin difüzyon prosesi tarafından kontrol edildiğini ifade etmektedir. Aynı şekilde bu teori kristalizasyon olayının çözünmenin tersi olduğunu kabul etmiştir. Dolayısıyla her iki prosesin de çözelti ile katı yüzeyi arasındaki derişim farkı tarafından kontrol edildiğini ileri sürmüştür(Eşitlik 2.36).

$$\frac{dm}{dt} = k_m A(C - C^*) \quad (2.36)$$

Burada m, t zamanında katı yüzeyinde biriken katı miktarı, A kristal yüzey alanı, çözeltideki katı derişimi (Aşırı doyunluk, C* denge doyunluk derişimi, k_m kütle transfer katsayısı) terimlerini ifade etmektedir. Bu teori daha sonra büyüyen kristal ile çözelti arasında katı moleküllerinin difüze olduğu oldukça ince bir durgun tabakanın olduğunu ifade eden Eşitlik 2.36'daki gibi değiştirilmiştir.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{F} A(C - C^*) \quad (2.37)$$

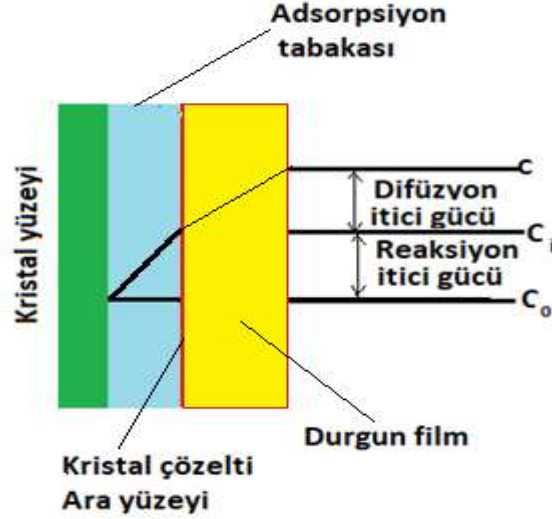
Burada D difüzyon sabiti ve F difüzyon tabakasının kalınlığı, karıştırma hızı vb. hidrodinamik faktörlere önemli derecede bağlıdır[95].

Bütün bu bilgiler ışığında kristal büyümesinin difüzyon teorisinde kayda değer modifikasyonlar Berhoud ve Valetton tarafından ileri sürülmüştür. Bu bilim adamlarına göre kristal büyümesi 2 adımda meydana gelmektedir. Bunlardan birincisi çözelti ortamından kristal yüzey tabakasına derişim farklı ile gerçekleşen tanecik difüzyon adımıdır. Diğer adım ise katı moleküllerin kristal şebekesine yerleşmesini ifade eden kontrollü reaksiyon adımıdır.

$$\frac{dm}{dt} = k_d A(C - C_i) \quad (2.38)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A(C - C^*) \quad (2.39)$$

Bu eşitliklerde geçen k_d, kütle transfer katsayısı, k_r yüzey reaksiyonundaki reaksiyon hız sabiti, C_i kristal çözelti yüzeyinde çözeltideki katı derişimidir. Bu iki adımı içeren değişim Şekil 2.15'te şematize edilmiştir.



Şekil 2.15. Kristal yüzeyindeki derişim değışimleri

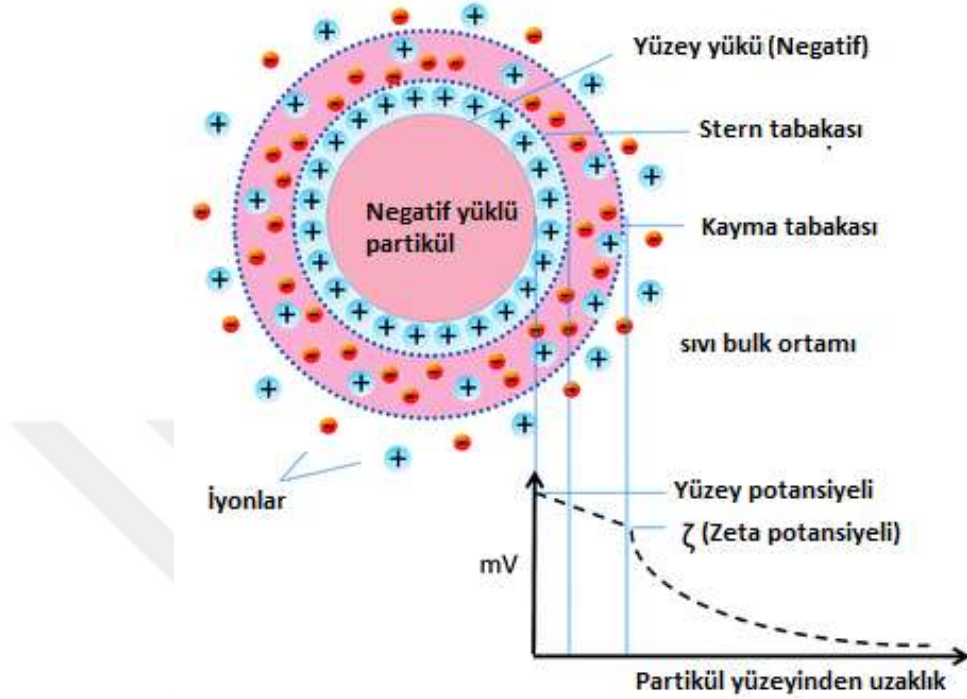
Noyes ve Whitney tarafından büyümekte olan bir kristalin yüzeyine katı madde birikimi, bir difüzyon prosesi olarak tanımlanmıştır. Aynı zamanda kristalizasyon olayını çözünme olayının tersi olarak görerek her iki prosesin katı madde yüzeyi ile çözelti arasındaki derişim farkı tarafından kontrol edildiğı ortaya konulmuştur [122].

2.2.5. Elektriksel yüklerin kristal büyüme hızı üzerine etkisi

Yüklü bir yüzeyin elektrolit bir çözelti ile temas ettiğinde zıt yüklü iyonların birbirini çektiğı ve benzer yüklü iyonların birbirlerini ittikleri bilinmektedir. Bu tür etkileşim neticesinde yüzey etrafında birbirine paralel iyonik atmosferden oluşan iki tabaka oluşmaktadır. Yüzeye potansiyel kazandıran birinci tabaka yüzeyin üzerinde, yüzey ile ters işaretli olan ise hemen yüzeyin yanında yer almaktadır.

Bu yapı elektriksel çift tabaka veya Stern tabakası olarak adlandırılmaktadır[123]. Elektriksel çift tabaka filtrasyon olayında, ıslanma özelliklerinin değışiminde, kolloidal etkileşimlerde, kolloidlerin kararlılığında ve partiküllerin büyümelerinde en önemli rolü oynamaktadır. Bu yüzden elektriksel çift tabakanın yapısı hakkında birçok model ve teori ortaya atılmıştır[124]. Elektriksel çift tabaka ile ilgili ilk çalışmalar 1871 yılında Helmholtz tarafından yapılmıştır. Helmholtz ters yüklü iyonların yüzey yükünü nötralize edecek şekilde yüzey boyunca bir tabaka halinde sıralandığını ileri sürmüştür. Helmholtz'un geliştirdiğı bu modelde elektriksel potansiyel yüzeyde belirli bir değerden (ϕ_0)'dan başlayarak azalmakta ve ana çözeltide sıfır değerine erişmektedir. Gouy ve Chapman iyonların termal hareketlere maruz kaldıklarını ve bu

nedenle belirli bir konumda sürekli durağan olamayacaklarını ileri sürmüşlerdir. 1924 yılında Stern diğer iki modelin yetersiz kaldığını ve bu iki modelin birleştirilmesinin en doğru model olacağını ileri sürmüştür(Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Elektriksel çift tabaka gösterimi[124]

2.2.6. Kristal büyümesinde saçılma

Büyüme hızlarında saçılma olayı, büyüme olayı başladığında yani deneyin başlangıcında aynı boyuta sahip kristallerin aynı deneysel koşullarda (sıcaklık, aşırı doygunluk) olmasına rağmen farklı hızlarda büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Saçılma tek kristal hücresinde yapılan ölçümlerde rahatlıkla gözlenebilmektedir. 1970–80 yılları arasında saçılmaların etkisini ortadan kaldırabilmek için çok fazla sayıda partikül boyutuna bağlı büyüme modelleri geliştirilmiştir [125]. Sonraki çalışmalarda bu sapmaların fiziksel nedenleri üzerinde durulmuş ve kinetik modeller geliştirilmiştir. Gerçekte büyümedeki saçılmanın varlığının görülmesi 1949 yılına kadar uzanmaktadır. Bir kristal iki eşit parçaya bölündüğünde her bir kristal parçasının farklı hızlarda büyüdüğü deneysel olarak kanıtlanmıştır [126].

2.2.7. Katkı maddelerinin kristalizasyona etkisi

Yıllardır süren deneysel çalışmalar, kristalizasyon proseslerindeki safsızlıkların kristal şekli üzerinde ve kristal büyüme hızlarının geciktirilmesinde etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Deneysel çalışmaların çoğu bu etkinin anlaşılması için yapılmıştır. Bununla beraber kristal yapıdaki özellikler ve kristal oluşumu da çalışılmıştır. Pek çok durumda çalışılan maddeler boyar maddeler, yüzey aktif maddeler, katkı maddeleri veya daha fazla miktarda yüklü iyonlar gibi düşük molekül ağırlığına sahip partikülleri içermektedir[127].

Tabiattaki organik ve inorganik katkı maddeleri ve safsızlıklar kristalizasyon işleminde önemli rol üstlenebilirler. Çok küçük miktarlarda ilaveleri bile kristal/çözelti arayüzeyinde kuvvetli bir ilgi sergileyen bütün yabancı moleküller kristalizasyon işleminin birçok özelliğini önemli ölçüde etkilerler. En etkili olarak tanınan engelleyiciler bu durumda fosfonatlar ve polielektrolitlerdir. Fosfat, çinko veya molibdat iyonları ile kombine olan fosfanatlar ve düşük molekül ağırlıklı polielektrolitler ayrıca korozyon engelleyici olarak da kullanılabilirler. Korozyon ve kristallenme genelde karşılıklı bir etkileşme gösterdiğinden, korozyon ve kristal oluşumunu engelleyiciler genellikle bir karışım olarak ilave edilirler[127].

Bazı araştırmacılar aktif engelleyicilerin belirlenmesinde ve bunların hareket mekanizmasının açıklanmasında etkili olan katkı maddeleri ile çalışmışlardır. Alginik asit, karboksi metil selüloz, poliakrilik asit ve polimetakrilik asit gibi karboksil grubu içeren polimerlerin özellikle etkili oldukları bulunmuştur. Polimetakrilik asidin aynı derişimdeki poliakrilik asitten daha az aktif olduğu hatta kristalizasyon çözeltisinin pH'ının katkı maddelerinin gücünü geciktirici yönde etkilediği belirlenmiştir. Bu gözlem poliasidin bozunma derecesi ile ilgilidir[87].

Kristallerin morfoloji, boyut ve kararlılığının önemli olduğu tüm proseslerde katkı maddeleri olumlu bir etkiye sahiptir. Katkı maddelerinin kullanımıyla kristalin büyüme ve çekirdeklenme hızı önemli miktarda azaltılabilir. Bu nedenle kimyasal tesislerde kabuk oluşumunun engellenmesinde kullanılır.

Filtrasyon ve yıkama işlemlerinde kristal boyutu ve şekli önemlidir. Öğütme, tabletleme ve paketleme proseslerinde ekonomiklik ve kolaylık partikülün boyutu ve şekline bağlıdır. Depolama işleminde ürünlerin dayanıklılığını artırmak için katkı maddeleri kullanılabilir. Polimorfik maddeler yalıtımda sıkça kullanılmaktadır. Bu yöntemle özellikle boyarmadde ve ilaç endüstrisinde başvurulmaktadır. Bu alanlardaki

pek çok ürün birden fazla katkı maddesine sahiptir. Katkı maddeleri kullanılarak, polimorfik yapıdaki ürünün bir kristal yapıdan diğer kristal yapıya geçişi engellenir [128].

2.2.8. İnhibitörler

Kristalizasyon hızı ve kristal gelişim morfolojisi üzerine çözünen safsızlıkların etkisi ile ilgili birçok çalışmalar yapılmaktadır. Katkı maddeleri kristalizasyonu birkaç yolla etkilemektedir. Bu yol ile serbest iyonların derişimi düşmekte, çöken tuzlar kafes iyonlarından biriyle çözeltide kararlı kompleksler oluşturmakta ve bu da kristalizasyon hızının azalması ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, katkı maddelerinin derişimi, serbest iyon derişimini etkilemesi için kafes oluşturma iyonları ile aynı mertebede olmalıdır. Eğer iyonik katkı maddeleri yüksek derişimde kullanılırsa, aşırı doymun çözeltilinin iyonik kuvveti tuzun çözünürlüğünü etkilemesi sonunda değişecektir. Katkı maddeleri çok düşük derişimlerde (10^{-5} ile 10^{-6} M) bile kristal yüzeyine adsorbe olabilir ve kristalizasyonu geciktirebilir ya da daha ileri kristalizasyonu önleyebilir. Bu durumlarda aynı zamanda adsorbe olan geciktirici molekülleri de çözünme hızını etkileyebilir [129].

2.2.9. Kristalizasyonda safsızlıkların ve çözücülerin etkisi

Safsızlıkların büyüme üzerindeki etkisini görmek için bazen 1 ppm safsızlık derişimi yeterlidir bazen de oldukça fazla miktarda safsızlığa ihtiyaç vardır [130]. Büyüme üzerine safsızlıkların etkisini şu ana başlıklarda toplayabiliriz;

- 1) Safsızlıklar çözeltilinin özelliklerini değiştirebilir.
- 2) Aynı şekilde çözeltilinin doymunluk derişimi ve dolayısıyla aşırı doymunluk miktarı üzerine etkileri olabilir.
- 3) En iyi bilinen safsızlık etkileri, kristal çözelti arayüzeyi adsorpsiyon tabakası üzerine bütünleşmeleri ve bunun son olarak büyüme hızı üzerinde değişikliğe neden olmalarıdır.

Bilinmektedir ki, bazı safsızlıklar kristallerin yüzeyine tercihli olarak geçmekte ve bu yüzeyleri bloke edebilmektedir. Bu konudaki en etkileyici örnek kristal zehirlenmeleridir. Örneğin; karmaşık inorganik iyonlardan FeF_6^{-3} 'ün 10^{-6} mol/l derişimde ortamda bulunması kristalin büyüme ve çözünme hızlarını sıfırlar. Aynı safsızlıklar için nükleasyon ve büyüme etkileri arasında paralellik kurmak da genellikle yanlıştır.

Düşük miktardaki safsızlıklar kristalin büyümesi, şekli ve nükleasyonu üzerinde kuvvetli bir etki gösterir. Endüstriyel kristalizasyon işlemlerinde safsızlıkların varlığı, ürünlerin sentezlenmesi ve korozyona uğraması kristalizasyon işlemlerini etkilerken; sıcaklık, aşırı doymunluk, ortamda kalma zamanı gibi normal işlem parametreleri de olumsuz yönde etkileyebilir. Safsızlıkların ve çözücünün kristalizasyon üzerine etkisini belirlemek için çok sayıda formül geliştirilmiştir. Çözelti ortamında oluşan kristallerin kalitesini geliştirmek için safsızlıkların etkisi, çözelti etkisi ve çözelti termodinamiği teorik olarak göz önüne alınmaktadır. Çözücülerin ve safsızlıkların arayüzeyde etkileşimleri yapı ve çevre ortamında nitelendirilen ve kristalin boyu, şekli ve saflığı üzerindeki etkisi kristalizasyonun oluşumunda ve büyümesinde merkezi bir rol oynar. Bu görüşler, endüstriyel kristalizasyon yöntemlerinin tasarlanması ve geliştirilmesinin uygulanmasında kavramsal ve nicel olarak yapılan ilk araştırmadır. Özellikle endüstriyel işlemlerde kaliteli kristalleri elde etmek için safsızlıkların ve çözücülerin büyüme işlemleri üzerine nasıl etki ettiğini anlamak amacıyla kristal büyütme ve adsorpsiyon teorilerinden yararlanmak yerinde olur. Yüksek saflıkla kristallenme ürünlerine ihtiyaçtan dolayı çözücünün saflaştırmadaki etkisinin iyi anlaşılması gerekir. Bu çözücünün kristalizasyon kinetiği, çözücü termodinamiği ve kristal arayüzeyini etkileyebildiğini göstermektedir.

Kristalizasyonda safsızlığın ve çözücünün etkisi hesaba katıldığında büyüme ve etkileşim işlemleri temel katı hal, arayüzey ve sıvı (çözünen, çözücü, safsızlık) kimyasında incelenir. Katı hal kimyası kristal şebekelerini bir arada tutan bağların türünü (iyonik, kovalent, van der Waals vb.) ve kristal maddeleri inceler [131]. Safsızlıkların en önemli etkilerinden biri de şüphesiz habit değişimidir. Habit kristal dış yüzeyinin tipi olarak basit bir şekilde ifade edebiliriz. Belli şartlar altında farklı dış görünüme sahip kristallerin elde edilmesi mümkündür. Bu şartlar aşağıdaki gibi maddeler halinde sıralanabilmektedir.

- 1) Safsızlıkların etkisi
- 2) Çözeltinin pH'sı
- 3) Aşırı doymunluk miktarı ve soğutma hızı
- 4) Kristalizasyon sıcaklığı

Safsızlıkların kristal habitü üzerine olan etkisi şeker endüstrisinde karşılaşılmaktadır. Şeker endüstrisinde kristalizasyonda rafinoz ilavesiyle karakteristik kristallerin üretimini sağlarken, ilave edilen Pb^{+2} iyonu büyük ve sert

kristallerin üretimini mümkün kılar. Özellikle yüzey aktif maddeler, son yıllarda artan bir şekilde endüstriyel olarak habit değişimi için kullanılmaktadır.

2.2.10. Kristalizasyon Kinetiği Üzerine Etki Eden Faktörler

Kristalizasyon işlemlerine etki eden birçok faktör söz konusu olabilir. Fakat bunların en etkin olanları sıcaklık ve safsızlıktır.

2.2.10.1. Sıcaklığın etkisi

Bir kimyasal reaksiyon üzerine sıcaklığın etkinliği incelenirken öncelikle bu reaksiyonun aktivasyon enerjisinin bulunması gereklidir. Herhangi bir reaksiyonda reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki bağıntı Arrhenius tarafından Eşitlik 2.40'daki gibi ifade edilmiştir.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.40)$$

Şeklinde ifade edilmektedir. Eğer bu eşitlik integre edilirse,

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (2.41)$$

Şeklini alır. Eşitlik (2.41) doğal logaritması alınırsa lineer hale getirilebilir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.42)$$

$\ln k$ ya karşı $1/T$ grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisi (E) bulunur.

Kristalizasyonda hem difüzyon hem de reaksiyon adımı sıcaklıktan etkilendiğinden her bir adım için ayrı ayrı aktivasyon enerjisi bulunmalıdır. Bu nedenle kütle transfer katsayısı ve reaksiyon hız sabiti kullanılarak aktivasyon enerjisi sırasıyla Eşitlik 2.43 ve Eşitlik 2.44 ile ifade edilmiştir.

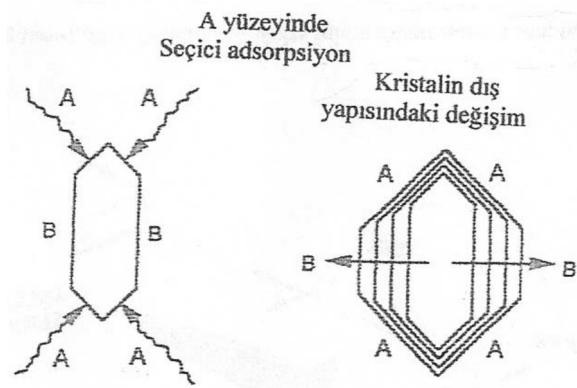
$$k_d = k_{d0} \cdot e^{-E_d/RT} \quad (2.43)$$

$$k_r = k_{r0} \cdot e^{-E_r/RT} \quad (2.44)$$

Eşitliklerde geçen k_d , difüzyon adımı için, k_r , reaksiyon adımı için hız sabiti E_d ; difüzyon adımı için ve E_r ; reaksiyon adımı için gereken aktivasyon enerjileridir. E_d değeri genellikle 8-20 kJ/mol değerini alırken, E_r ise 40-80 kJ/mol gibi daha yüksek değerler almaktadır. Sonuç olarak reaksiyon adımı sıcaklıkla difüzyon adımından daha fazla etkilenmektedir. Bu nedenle kristal büyümesinin yüksek sıcaklıklarda difüzyon kontrollü, düşük sıcaklıklarda ise reaksiyon kontrollü olduğu varsayılmaktadır [116, 132].

2.2.11. Kristalin şeklini belirleyen faktörler

Bir kristalin şekli, kristalin her bir yüzeyinin değişken büyüme hızıyla alakalıdır. Safsızlıkların ve hatta çözücünün etkisi oldukça fazladır. Kristal yüzeyinin büyüme hızı oranının kristal şekli üzerine etkisi Şekil 2.17’de iki boyutlu olarak gösterilmektedir. Kristalleşme sırasında hızlı büyüyen yüzeyler kristali en küçük büyüyen yüzeyle sınırlı bırakarak kristalin dışına taşır. Adsorbe olan ya da kristal yüzeyi ile etkileşimde bulunan safsızlık veya çözücüler büyüme hızını yavaşlatarak bu değişken ortamı daha da artırabilirler. Büyüme yavaş bir şekilde gerçekleştiğinde kristal şeklinin en son hali tam anlamıyla termodinamik olarak belirlenir. Bu koşullar altında kristalin görünen yüzeyleri minimum serbest enerji ile en küçük dış bükey dış yüzlü şekle tekabül eder. Gibbs (1948), kristalin çevresi ile dengede olması durumunda $\Sigma(\sigma.A)$ durumunun minimum olduğunu (σ_1 kristal yüzeyinin serbest enerjisi, A alanı) göstermiştir[133]. Bununla beraber kristalizörlerdeki kristal büyümesinin hızı termodinamik veya kinetik denge durumundan belirgin bir şekilde uzaklaştığı için, Gibbs şartlarına pratikte o kadar rastlanmaz.



Şekil 2.17. Safsızlıkların kristal büyüme şekli üzerindeki etkisi[133].

Çoğu koşullar altında bir kristalin dış yapısı termodinamik etkenlerden çok kinetik tarafından belirlenir ve sonuçta oluşum “denge” oluşumunun tam tersine “büyüme” olarak adlandırılır. Kristalin her bir yüzeyinin kinetiği aşırı doygunluk, sıcaklık ve karışım gibi dış faktörler tarafından etkilenebilir. Fakat kristallenme operasyonunun karmaşıklığı en büyük yüzeyin genelde büyüme oranı belirleyicisi olmasının tersine kütle transferinin kristalin arayüzeyinde olmasından kaynaklanır. Bu yüzden kristallenme esnasında arayüzeyin rolünü göz önünde bulundurmadan çözücülerin ya da safsızlıkların kristallenme üzerindeki etkisini kestirmek veya böylesine farklı süreçlere ikincil nükleasyon ve inklüzyon oluşumunu açıklamak imkânsızdır.

2.2.12. Katı halin şekil gelişimindeki rolü

Kristal maddelerin kafes yapıları her bir yüzeyinin büyüme kinetiği üzerindeki etkisi ile kristal şeklinin gelişiminde rol oynar. Kristalografinin ilk dönemlerinde kristal şeklini kafes yapısının görünümü ile ilişkilendirerek bir bağıntı geliştirmek için girişimlerde bulunulmuştur. Bunlar, her büyüme yönündeki “kimyasal” ve “bağsal” ilişkileri göz önünde bulundurmamıştır.

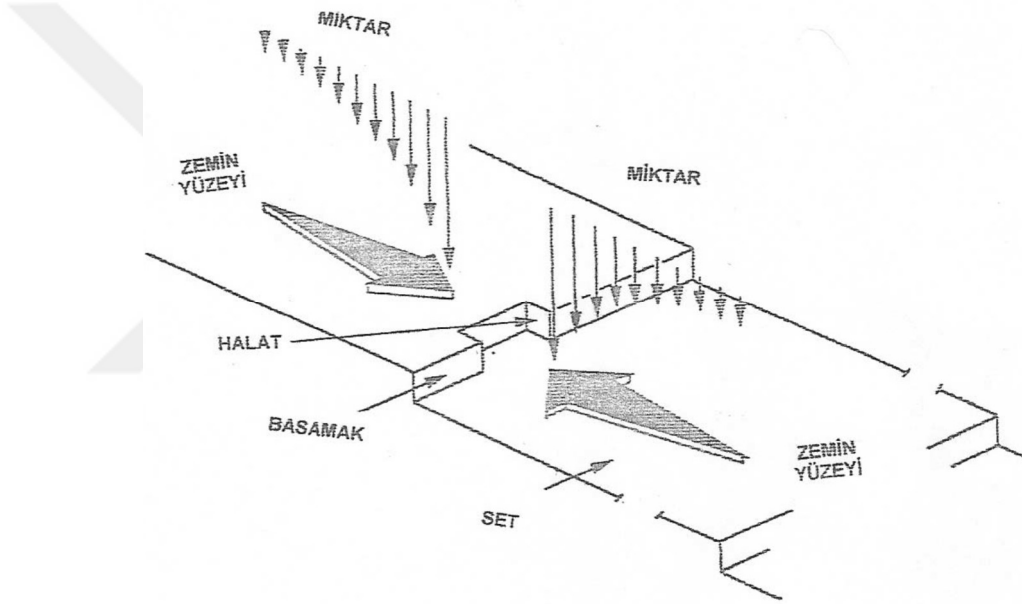
Daha sonraki çalışmalar hem yapısal hem de bağsal durumları içermiş ve genel olarak deneysel sonuçlara da yaklaşmıştır. Yapı ve bağ arasındaki farkı anlamak için ilk önce bir kristal maddenin farklı yüzeylerinin farklı kimyasal özellikler sergileyebileceğini kabul etmek gerekir. Bu özellikler kafesteki moleküllerin spesifik dizimine ve her bir yüzeyde bulunan molekül miktarına göre değişebilir. Sonuç olarak kristaller yüzeyler spesifik yapısal ve kimyasal niteliklere sahiptirler. Diğer etmenlerle beraber, bu özellikler kristallerin safsızlıkları ve çözücülerini ile olan ilişkilerini belirler. Mesela, kristal yüzeyleri zeminde bulunan atomlara bağlı olarak, polarlıkta belirgin bir fark gösterebilir; mesela karbon ve sülfür göreceli olarak apolar; azot ve oksijen polardır[134].

2.2.13. Çözücülerin hacim ve yüzey difüzyon basamakları üzerindeki etkisi

Kristal büyüme, kristal kafesi büyüme ünitelerinin (katı moleküller, iyonlar, atomlar ya da bunların olası kümeleri) ardışık katkıları ile moleküler seviyede ilerler. Çözeltide büyüme Şekil 2.18’de gösterildiği gibi hacim ve yüzey difüzyonu seri bir şekilde gerçekleştirilir. Arayüzeye yakın taşınım, difüzyon tabakasına bu bölge dışındaki üretim şartlarının uyumlu olmaması nedeniyle moleküler difüzyon engellenir [135]. Moleküler difüzyonun baskın olduğu taşınımlarda sınır tabakasının

kalınlığı, arayüzeye yakın hidrodinamik şartların olduğu kadar difüze olan türlerin özelliklerinin bir fonksiyonudur. Sonuç olarak çözücü, kristalin büyümesine, özelliklerine bağılı olarak viskoziteye, moleküler yoğunluğa, difüziviteye ve diğeri ısı ve kütle transferine olan etkileri ile kristalin büyümesi üzerinde rol oynar.

Büyümekte olan bir kristalin arayüzeyinin yapısal doğası halen tamamıyla anlaşılmış değildir. Fakat en iyisi yapısal olarak bunu kristal ile çözelti arasındaki dar bir bölge olarak düşünmektir. Sinkrotron radyasyon kullanılarak yapılan amonyum dihidrojen fosfat kristallerinin solüsyon arayüzeyinin kinetik çalışmaları gösteriyor ki; bu arayüzeyel bölge aslında çok kararsızdır. Şu da belirtilmelidir ki; yarı düzenli arayüzey bölgesi sadece 10 ile 100 Å kalınlığında olmasına karşın kristal büyümesinde ve ikinci nükleasyon oluşumunda etkin bir rol oynamaktadır .



Şekil 2.18. Kristal büyümesini etkileyen önemli difüzyonal süreçler.

Katı molekülleri derişimi yüksek bölgeden ara bölgeye difüze olduktan sonra katı yüzeyde adsorplanırlar. Bazı durumlarda kristal kafesle birleşmeden önce yüzeye iki boyutlu olarak difüze olurlar. Yüzey difüzyonu basamağı süresince katı moleküller ve çözücü molekülleri arasında bağlar kopmuştur. Katı moleküller kristal kafesin tamamlanabilmesi için yüzey molekülleri ile bağ oluşturmak için serbest kalmışlardır. Bu adım genelde “desolvasyon” çözülmüş su moleküllerinin spesifik durumları için ise “dehidrasyon” olarak adlandırılır. Çözücü, kristal büyümesinin desolvasyon süresine olan etkisi sayesinde direkt etkileyebilir. Desolvasyonun oluştuğu hız ve kolaylığa bağılı olarak bu basamak sulu çözeltilerinde potasyum hidrojen ftalatın

büyümesinde olduğu gibi, kristalin büyümesini belirleyen hız kontrol adımı olabilir. Potasyum hidrojen ftalat kristalleri sulu iyonun potasyumun (K^+) ve ftalatın (HP^-) kristal kafese birbiri ardına eklenmesi ile büyür[136]. Büyüme süresince belirleyici olan basamak potasyum iyonlarının katılımıdır. Çünkü Potasyum iyonlarının desolvasyon hızı ftalat iyonlarına göre oldukça yavaştır.

2.2.14. Sayı yoğunluğu teorisi ve MSMPR tipi kristalizöre uygulanması

Endüstriyel kristalizasyon proseslerinde en önemli noktalardan birisi partikül boyut dağılımıdır. Zira partikül özellikleri (kristal boyutu, habiti ve aglomerasyon eğilimi) hem proses verimliliği hem de ürün kalitesi için büyük önem arz etmektedir. Kristalizasyon prosesleri farklı boyutlardaki çok sayıda kristali içerdiği zaman, sistemi tamamen karakterize etmek için var olan kristallerin partikül boyut dağılımının bilinmesi gerekmektedir. Partikül boyut dağılımlarının belirlenmesi, kristalize ürünün dinamiğini, yapısını ve özelliklerini anlamak için önemlidir. Kristalizasyon proseslerinde, partikül boyut dağılımını en iyi karakterize eden sayı yoğunluğu teorisi denklemi; kütle, enerji dengeleri ve nükleasyon, kristal büyümesi, kırılma ve aglomerasyon gibi kristalizasyon kinetikleri ile birlikte ele alınmaktadır. Sürekli çalışan bir kristalizasyon sisteminde oluşan kristallerin partikül boyut dağılımı, nükleasyon ve büyüme kinetiklerine, sistemin geometrisine ve uygulama şartlarına bağlıdır. Bu dağılım, bir partikül dağılım fonksiyonu halinde verilebilir. Bu yaklaşım sayı yoğunluğu kavramının türemesine neden olmuştur. Sayı yoğunluğu teorisi, kristalizör tasarımı ve analizinde çok önemli katkılar sağlamıştır. Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulaması MSMPR tipi kristalizörler üzerinedir [137]. Bu tip kristalizörler endüstriyel üretimlerde en sık kullanılan tiplerdir.

Sayı yoğunluğu teorisinin uygulandığı MSMPR kristalizörü; partikül boyut dağılımını etkileyen ve ana kinetik parametrelerden olan, kristal büyüme hızı (G) ve nükleasyon hızını (B) belirlemek için mükemmel bir cihazdır. Çalışma şekillerinin ve ölçülen partikül boyut dağılımlarından elde edilen kinetik parametrelerin tahmin edilmesi için mevcut olan yöntemlerin karşılaştırılması sonunda MSMPR kristalizörlerin bu amaca en uygun model olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, doğru sonuçlar elde etmek için, MSMPR yöntemine kısıtlamalar getiren bazı çalışma koşullarını karşılamak ve önerilen ölçüm ve analiz prosedürlerini uygulamak gereklidir. Toplam kristalizör içeriğinin (çözelti ve kristaller) mükemmel şekilde karıştırılması önemli bir ön şarttır. Böylece süspansiyon hacmindeki derişimin,

sıcaklığın, aşırı doygunluğun, süspansiyon yoğunluğunun ($\rho_{\text{süs}}$) ve kristal boyut dağılımının hiçbir farklılık göstermemesi gerekir. Ayrıca, sadece kristalizördeki ile aynı özellikte olan kristaller elde edilmelidir. Bu sınırlamaların bir son olarak, iyi bir karışım elde etmek daha kolay olacağından, küçük bir kristalizör önerilmektedir. [137]. Bu tür bir sürekli kristalizör, MSMPR tipi kristalizör olarak adlandırılır[96]. Sürekli çalışan bir kristalizörde partikül boyut dağılımının tam bir açıklaması için, nükleasyon ve büyüme proseslerini ölçmek ve kütle, enerji ve sayı yoğunluğu yasalarını uygulamak gereklidir. Tüm partiküllerin açıklanmasını gerektiren sayı yoğunluğu teorisinin önemi, Randolph ve Larson'un (1962; 1988) öncü çalışmalarında merkezi bir özellik niteliği taşımaktadır.

McCabe'in ΔL kanununun geçerli olduğu durumlar aşağıda vermiştir.

- ❖ Kararlı hal geçerlidir, yani besleme hızı, sıcaklığı ve bileşimi sabittir ve kristalizörün hacmi ve sıcaklığı sabit tutulmaktadır.
- ❖ Kristalizör içindeki süspansiyon mükemmel şekilde karışmaktadır. Bunun anlamı kristalizör hacminin keyfi olarak seçilen herhangi bir bölgesinde partikül dağılımı süreklidir.
- ❖ Kristalizörden ürün çekiminde partiküllerin sınıflandırılması yoktur yani ürün partikül dağılımı, kristalizördeki partikül dağılımı ile aynıdır.
- ❖ Kristalizörde kristal kırılması ve aşınması ihmal edilebilecek seviyededir.
- ❖ Aglomerasyon (yapışma) ihmal edilebilecek seviyededir.
- ❖ Boyuta bağlı büyüme yoktur.
- ❖ Büyüme hızlarında saçılma yoktur.
- ❖ Başlangıç nüklei sayısı Eşitlik (2.45)'te verilmiştir.

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} \quad (2.45)$$

Burada n , ΔN birim hacmindeki süspansiyonda, ΔL boyut aralığındaki kristal sayısını ifade etmektedir.

Kristal büyüme hızı ifadesi Eşitlik (2.46)'da verilmiştir.

$$G = \frac{dL}{dt} \cong \frac{\Delta L}{\Delta t} = k\Delta C \quad (2.46)$$

Dolayısıyla toplam kristal sayısı Eşitlik 2.47 gibi verilebilir.

$$\Delta N = nG\Delta t \quad (2.47)$$

Kristalizör içindeki hidrodinamik koşullar gereği kristal aşınmalarından oluşabilecek nüklei boyutundaki partiküller gerçek kristal boyutunda ölçülemeyecek bir değişim oluşturur.

2.2.15. Kristal sayı dengesi

V hacminde keyfi L_1 - L_2 boyut bölgesinde L_1 boyutunda sayı yoğunluğu n_1 , L_2 boyutu için n_2 olsun. Partiküller verilen L_1 - L_2 boyut aralığında akış akımı ile girer ve çıkarlar. Bu durumu temsilen Şekil 2.19 verilmiştir.

Q akış debisi için;

$$\text{Büyüme ile giren kristal sayısı} = V n_1 G_1 \Delta t \quad (2.48)$$

$$\text{Büyüme ile çıkan kristal sayısı} = V n_2 G_2 \Delta t \quad (2.49)$$

Eğer besleme kristal içeriyorsa;

$$\text{Akışkan akımı ile giren kristal sayısı} = Q_1 \bar{n}_1 \Delta L \Delta t \quad (2.50)$$

$$\text{Akışkan akımı ile çıkan kristal sayısı} = Q_2 \bar{n}_2 \Delta L \Delta t \quad (2.51)$$

Bu eşitliklerden Q hacimsel debi, $\bar{n}_1$ ortalama sayı yoğunluğunu ifade etmektedir.

Sonuç olarak; giren kristal sayısı=Çıkan kristal sayısı

denkliği yazılırsa;

$$V n_1 G_1 \Delta t + Q_1 \bar{n}_1 \Delta L \Delta t = V n_2 G_2 \Delta t + Q_2 \bar{n}_2 \Delta L \Delta t \quad (2.52)$$

$\lim_{\Delta L \rightarrow 0}$ yaklaşımı ile yukarıdaki eşit düzenlenirse,

$$V \frac{d(Gn)}{dL} = Q_1 \bar{n}_1 - Q_2 \bar{n}_2 \quad (2.53)$$

Eğer giriş akımında aşırı kristali yoksa $\bar{n}_1=0$ olur ve

$V \frac{d(Gn)}{dL} + Q_2 \bar{n}_2=0$ olur. Diğer taraftan $\tau = \frac{V}{Q}$ şeklinde tanımlanır. McCabe'nin ΔL kanunu geçerli ise yani G kristal büyüme hızı kristal boyutu olan L nin bir fonksiyonu değil ise bu durumda eşitlik;

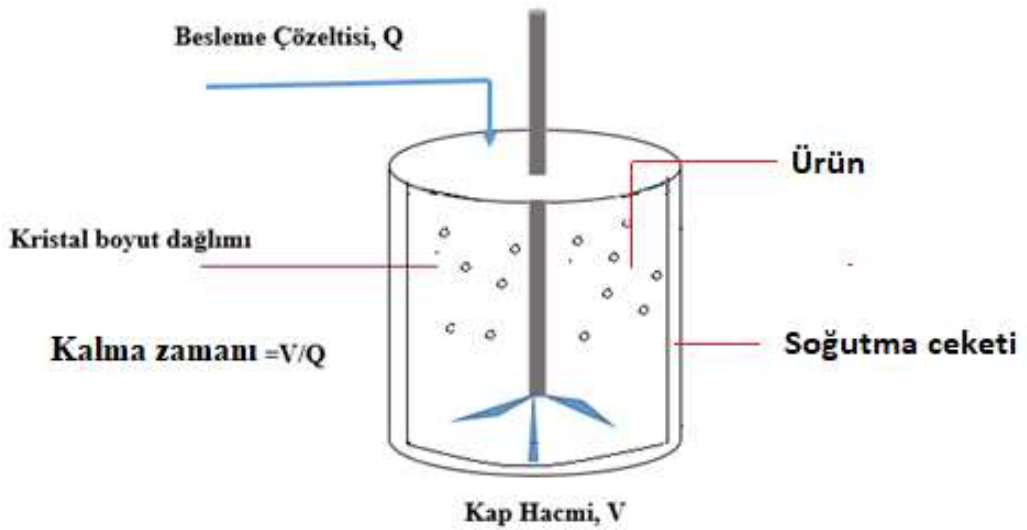
$$\tau G \frac{d(n)}{dL} + n=0 \text{ olur.} \quad (2.54)$$

Bu eşitlik uygun sınırlar aralığında integral edildiğinde,

$$n = n_0 e^{-L/G\tau} \quad (2.55)$$

Eşitliği elde edilir.

Bu eşitlik kristal boyut dağılımının karakterizasyonunda sayı yoğunluğu n ile kristal boyutu L arasındaki temel eşitliktir. n_0 ise nüklei boyutundaki sayı yoğunluğunu göstermektedir. $\ln(n)$ ' e karşı L grafiği çizildiğinde bir doğru denklemi elde edilmeli ve $L=0$ 'ı kestiği yerde ise n_0 değeri, eğimden ise $-1/G\tau$ değeri bulunabilir. Eğimden kalma zamanı bilindiğine göre kristal büyüme hızı (G) hesaplanabilir.



Şekil 2.19. MSMPR sistemi

Kristal boyut dağılımı değerleri kullanılarak nükleasyon ve büyüme kinetikleri hakkında bilgi elde edilir. Bu amaçla nükleasyon hızı, B aşırı doymunluğun ΔC 'nin fonksiyonu olarak,

$$B = \left[\frac{dn}{dt} \right]_{L=0} = k_1 \Delta C^b \text{ ve } G = \frac{dL}{dt} = k_2 \Delta C^g \quad (2.56)$$

Bu iki eşitliğin birleştirilmesiyle nükleasyon hızı ile büyüme hızı arasındaki ilişki belirlenebilir.

$$\left[\frac{dn}{dt} \right]_{L=0} = \left[\frac{dn}{dL} \right]_{L=0} \cdot \left[\frac{dL}{dt} \right] \quad (2.57)$$

Buradan,

$$B = n_0 G \quad (2.58)$$

$$B = k_3 G^i \quad (2.59)$$

$$\text{Burada } i = \frac{b}{g} \quad (2.60)$$

Sonuç olarak;

$$n_0 = k_4 G^{i-1} \quad (2.61)$$

eşitliği elde edilir.

Bu eşitliğe göre $\ln(n_0)$ a karşı $\ln(G)$ çizildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $(i - 1)$ değerini verir. $i=1$ ise bu tip kristalizasyonda sistem aşırı doygunluktan bağımsızdır. Besleme hızını arttırmak kristal boyutunu değiştirmez. $i > 1$ olduğunda çözelti besleme hızını arttırmak kristal boyutunu düşürür ve $i < 1$ ise besleme hızı arttıkça kristal boyutu artar.

Aynı şekilde $\ln(B)$ ye karşı $\ln(G)$ çizildiğinde doğrunun eğimi (i) değerini verir. Bu nedenle nükleasyon hız mertebesi b , eğer kristal büyüme hız derecesi biliniyorsa g değeri hesaplanabilir. MSMR sisteminde hem nükleasyon hızını ve hem de kristal büyüme hızını etkileyen çok sayıda parametreler olup bu parametrelerde boyut dağılımı farklı olacaktır. Bu yaklaşımla, kristal boyut dağılımı kullanılarak büyüme ve nükleasyon hızlarının hesaplanması deneysel olarak büyük bir avantaj sağlamaktadır. MSMR sisteminin en etkin parametreleri kristal boyutu, kristal sayı yoğunluğu ve süspansiyon yoğunluğu olarak sıralanabilmektedir.

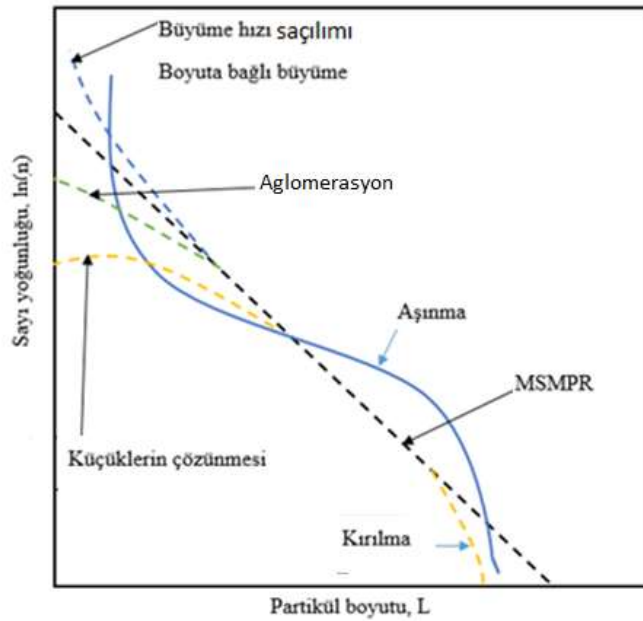
2.2.16. Sayı yoğunluğunun deneysel olarak belirlenmesi

Sayı yoğunluğunu belirlemek için kütle-esaslı ve sayı-esaslı iki temel yöntem bulunmaktadır. Kütle esaslı yöntem klasik elek analizine dayanır. Elekler, büyük çaplı elekten küçük çaplı eleğe doğru sıralanıp en alta ise tava konulmaktadır. Eleklerin üstünde kalan maddenin ortalama partikül boyutu, kendi gözenek çapı ile bir üsteki eleğin gözenek çapının ortalaması alınarak hesaplanır.

$$L_{ort} = (L_1 + L_2) / 2 \quad (2.62)$$

Eşitlik 2.63 elek değerlerini sayı yoğunluğu değerlerine çevirmek için kullanılabilir.

$$n = \frac{\Delta w \rho_{süs}}{k_v \rho_s L_{ort}^3 \Delta L} \quad (2.63)$$



Şekil 2.20. MSMPR sisteminde; ideal kristalizasyon durumundan sapmalar[138]

Bu eşitlikte k_v hacim şekil faktörü, ρ_s kristal yoğunluğu, Δw L_1 ile L_2 arasındaki kümülatif ağırlık fraksiyonu, L_{ort} ortalama partikül boyutu, $\rho_{süs}$ magma süspansiyonunun yoğunluğunu ifade etmektedir.

Her deneyde kristalizördeki kalma zamanı (τ) bilindiği için, kristal büyüme hızı (G) tespit edilebilmektedir. Sayı yoğunluğu teorisinin uygulandığı ideal MSMPR

koşulları yetersiz karıştırma hızı nedeniyle sınıflanma, yüksek mekanik enerji girdisi nedeniyle aşınma, kırılma, aglomerasyon gibi fiziksel nedenler ve kristal büyümesindeki saçılmalardan dolayı her zaman geçerli olmamaktadır.

Şekil 2.20’de ideal koşullardan sapmaları gösteren eğriler görülmektedir. Bu şekildeki eğrilerin MSMPR ideal modeli doğrusuna göre irdelenmesiyle sınıflanma, kırılma, yüksek mekanik enerji girdisi nedeniyle aşınma, aglomerasyon ve kristal büyümesindeki saçılma gibi sapmalar tespit edilebilmektedir[139].

2.2.17. Çöktürme metodu

Çöktürme genel olarak bir çözelti fazından az çözünen bir katı oluşumunu ifade etmektedir. Çöktürme metodu, kristalizasyon ile karşılaştırıldığında daha az anlaşılmıştır.

Bu proseste nükleasyon, kristal büyümesi, Oswald olgunlaşması ve aglomerasyon olayları ani ve hızlı bir şekilde oluşmaktadır. Tüm bu olayların mekanik ve deneysel olarak bağımsız bir şekilde ayrı olarak incelenmesi oldukça zordur. Çöktürmenin birkaç önemli karakteristiği vardır. İlki yüksek aşırı doymunluklarda çözücünde çok az çözünen bir yapı oluştururlar. Tipik olarak hızlı oluşan çökelek çözünen materyalin varlığından etkilenmez dolayısıyla ikincil nükleasyon olayını içermez. Sadece heterojen ve homojen nükleasyon olayları bu süreçte mevcuttur. İkincisi yüksek aşırı doymunluk varlığında nükleasyon çökeltme prosesinde önemli bir rol oynar. Sonuçta göreceli olarak çok sayıda küçük boyutta kristal üretilmektedir. Genel olarak partikül derişimi cm^3 başına 10^{11} ile 10^{16} arasında değişmektedir. Üçüncüsü küçük boyutlu kristal partiküllerinin derişimi yüksek olduğundan Oswald olgunlaşması ve agregasyon gibi ikincil olaylar oluşabilir ve oluşan çöktürmenin özelliklerini büyük oranda etkileyebilir. Böylece koloidal sistemlerin gelişmesinin başarılı olabilmesi ve daha kaliteli bir çökeleğe ulaşabilmek için bu ikincil olayların yönetilebilmesi gerekmektedir. Çökme için gerekli aşırı doymunluk sıklıkla bir kimyasal reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Aslında çöktürme yönteminden bazen reaktif kristalizasyon olarak da bahsedilir. Kimyasal reaksiyonlar sıklıkla konsantre reaktiflerin hızlı karıştırılmasıyla oluşmaktadır. Böylece çöktürme prosesinde makro ve mikro karıştırma sıklıkla önem arz etmektedir.

Çöktürme prosesinin kimyasal süreç olarak önemi büyüktür. Katma değeri artan özel kimyasallar (boya, ilaç, yazıcı tonerleri) gibi kimyasalların üretilmesinde çöktürme prosesinin rolü büyüktür. Birçok tüketici ürünleri, çöktürme vasıtasıyla elde

edilir. Çoğu uygulamada partikül boyutu kilit bir öneme sahip olduğu için bütün dikkatler partikül dizaynı veya mühendisliği üzerine çevrilmiştir. Partikül boyut dağılımı, habiti veya morfolojisi diğer önemli özellikler arasında yer alır. Diğer partikül özelliğini etkileyen faktör ise çökeleğin doğasından gelen safsızlık oranıdır.

2.2.18. Çözünürlük ve aşırı doymuluk yürütücü kuvveti

Aşırı doymuluk herhangi bir çöktürme sisteminde bileşenlerin nükleasyon, büyüme, Oswalt olgunlaşması gibi proseslerin hızını belirleyen kilit parametredir. Az çözünen maddeler için çöktürme reaktiflerinin birbirleri ile karıştırılmasıyla oluşmaktadır. Reaksiyonun yürütücü kuvvetini belirlemek için katı bileşenin çözünürlüğünün bilinmesi gerekmektedir. Dolayısıyla $A_{\vartheta+}B_{\vartheta-}$ için aşırı doymuluk oranı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\pi = \alpha_A \alpha_B \quad (2.64)$$

$$K_{sp} = \alpha_{A-denge} \alpha_{B-denge} \quad (2.65)$$

olduğundan;

$$S = \frac{C}{C_{denge}} = \left(\frac{\pi}{K_{sp}} \right)^{1/\vartheta} = \left(\frac{\alpha_A^{\vartheta+} \alpha_B^{\vartheta-}}{K_{sp}} \right)^{1/\vartheta} \quad (2.66)$$

$$\vartheta = \vartheta^+ + \vartheta^- \quad (2.67)$$

olur.

Burada π , verilen çözünürlük, α_A ve α_B ise A ve B maddelerinin aktifliğidir. $\vartheta, \vartheta^+, \vartheta^-$ ise sırasıyla toplam değerlik, A'nın ve B'nin değerliği olarak tanımlanır.

$$\Delta C = C - C_{denge} \quad (2.68)$$

Burada S doymuluk oranı ΔC ise aşırı doymuluk miktarı olarak tanımlanmıştır.

2.2.19. Yüzey kimyası ve kolloid stabilitesi

Çöktürme sistemlerinde küçük partiküllerin partikül derişimi yüksek olduğu için partikülün yüzey kimyası ve kolloid stabilitesi önemlidir. Genelde partikül agregasyonu sistemin stabilitesi dispersiyondaki katı partiküller arasındaki öncü kuvvetler tarafından belirlenir. Bu kuvvetler itme ve çekme kuvvetleridir.

Çekme kuvvetleri birbirine yaklaşan partiküllerin atomları arasındaki van der waals kuvvetleridir. Bu kuvvetin büyüklüğü atomlar arasındaki mesafe ile ters orantılıdır.

İtme kuvvetleri ise elektriksel çift tabaka denilen ve partikülü saran yüklü tabakanın elektromanyetik etkileşimlerinden kaynaklanır. Partiküllerin yüzeyinde seçici adsorbsiyon yapan iyonlar yüklü bir tabaka oluşturabilirler. Çift tabakanın bu kısmı hareketsizdir ve partikül yüzeyi ile direk temas halinde olan iyonlar sıkıca bağlanmıştır. Partikülün bitişğinde iyonların daha fazla yayıldığı ikinci bir tabakada iyonlar sıvıya geçiş yapar. Çift tabakanın bu kısmı difüzyon tabakası olarak isimlendirilir. Bu difüzyon tabakasının boyutu elektrolit derişimine bağlıdır. Artan elektrolit derişimi ile tabaka inceler ve partiküller birbirine daha yakın olur. Öyle ki elektrostatik potansiyel mesafeyle hızlı bir şekilde düşer. Elektriksel çift tabakanın itme kuvvetleri tarafından stabilize edilen partiküllerin stabilizasyon süreci elektrostatik stabilizasyon olarak tanımlanmaktadır.

2.2.20. Kristal büyüme hızını etkileyen faktörler

Bulk difüzyonu ve yüzey integrasyonun yanı sıra az çözünen bir çökeleğin büyümesine etki eden birkaç faktör daha mevcuttur.

2.2.20.1. Gibbs Thomson etkisi

Gibbs-Thomson eşitliği kristal boyutu ile denge derişiminu birbirine bağlayan bir eşitliktir.

$$\ln \frac{C_{eq(r)}}{C_{eq(\infty)}} = \frac{2\sigma V_m}{RT(r)} \quad (2.69)$$

Burada $C_{eq(r)}$, kristal çapı r iken çözeltinin derişimi, $C_{eq(\infty)}$ ise kristal çapı çok büyük iken çözelti derişimi, σ katı fazın yüzey enerjisi, V_m molar hacim, R ideal gaz sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır.

Gibbs-Thomson eşitliğinde görüldüğü gibi bir kristalin çözünürlüğü kristal boyutu azaldıkça artar. Yani küçük kristaller ile dengede olan derişim büyük kristaller ile dengede olan derişimden daha büyüktür. Böylece küçük kristallerin büyümesi için gerekli etkin derişim büyük kristaller için gerekli derişimden daha düşük olacaktır, bu da küçük kristallerin büyüme hızının daha az olacağını göstermektedir. Gibbs-thomson etkisi olarak bilinen bu etki mikron altı boyutundaki kristaller için daha etkili olmaya başlar.

2.2.20.2. Partikül yoğunluğu etkisi

Partiküller arası mesafe 20 partikülün çapından daha az mesafeye ulaşıncı süspansiyondaki bir kristalin büyümesi başka kristallerin varlığından etkilenebilmektedir. Çoğu çökelti sistemlerinde cm^3 başına 10^{11} tane kristal bulunmaktadır. Bu çözeltilerde normal olarak kristal partikülleri arasında 15 tane kristal çapı kadar mesafe bulunmaktadır. Böyle kalabalık bir sistemde tek tek kristallerin etrafındaki difüzyon alanı birbirini etkilemeye başlar ve partiküller arası etkileşimler kristal büyümeyi biraz etkileyebilir. Jagannathan ve Wey (1981) kalabalık difüzyon kontrollü bir sistemde teorik bir model geliştirmiştir. Bu modele göre kalabalık faktörü α kristal boyuna, difüzyon tabakası kalınlığına ve mesafeye bağlıdır. Kalabalık olmayan sistemlerde α , 1 sayısına eşittir. Fakat partiküller arası mesafe difüzyon tabakası kalınlığıyla karşılaştırılabilir bir mesafeye gelindiğinde $\alpha, 1$ den büyük olur. Bu modele göre aşırı doymun bir sistemde difüzyon tabakası kalınlığı ile derişim değışimi daha çok artıyor böylece bu sistem yoğun olmayan bir sistemden daha büyük bir kristal büyüme hızına sahip olmaktadır.

2.2.21. Çöktürmeyi etkileyen diğer prosesler

Nükleasyon ve büyümenin yanı sıra çökeltiyi Oswalt olgunlaşması, aglomerasyon ve karıştırma olayları da önemli oranda etkileyebilir.

2.2.21.1. Oswalt olgunlaşması

Katı fazın dağınık halde olduğı heterojen bir sistem serbest enerjisini minimuma düşürene kadar kararsızdır. Arayüzey alanı büyük olduğı için serbest enerjinin düşürülmesi bu alanın azaltılmasıyla sağlanmaktadır. 1901’de Oswalt tarafından bu süreç tanımlanmış ve Oswalt olgunlaşması olarak isimlendirilmiştir. Yürütücü kuvvet katı faz partiküllerinin arasındaki çözünürlük farkıdır. Bu fark Gibbs-Thomson

eşitliğinde görülmektedir. Bu çözünürlük farkı küçük ve büyük kristallerden farklı miktarda maddenin çözelti fazına taşınacağını vurgulamaktadır. Bu olgunlaşma prosesinin hızı kristal boyut dağılımı, büyüme ve çözünme kinetikleri ve çözeltinin taşınım özellikleri tarafından belirlenir. Oswald olgunlaşması sonunda kristallerin sayısı azalmakta, kristallerin ortalama boyutu ve kristal boyut dağılım genişliği artmaktadır.

2.2.21.2. Agregasyon

Kolloid stabilitesi ve partikül agregasyonu küçük boyutlu ve yüksek derişimli partikül içeren çöktürme sistemlerinde önemli rol oynayabilir. Agregasyon temassız kolloidal parçacıklarının zayıf bağlarla bağlanmasıdır. Bu durumda çekme kuvvetleri itme kuvvetleri tarafından hemen hemen dengelenir ve böylece parçacıkların birbiri ile teması engellenmiş olur. Agregasyon iki veya daha fazla tek kristalin birleşerek yeni ve daha büyük kristal formu oluşturmalarıdır. Hem elektriksel çift tabaka sayesinde (itme kuvvetlerinin etkisiyle) elektrostatik stabilizasyon hem de (polimer veya makro moleküler kolloid stabilizasyonu sağlamak için) sterik stabilizasyon sağlandığı düşünülmektedir. Bunun sonunda partikül boyut dağılımı ve sayısı agregasyon oluşumundan önemli dereceden etkilenebilir.

2.2.21.3. Karıştırma

Çözünen maddenin kristalizasyonu hidrodinamik şartlardan önemli dereceden etkilendiği bilinmektedir. Benzer şekilde az çözünen maddelerin kristal boyutunun ve morfolojisinin hidrodinamik şartlardan etkilendiği pek çok deneysel kanıtı dayandırılmıştır. Kristal boyut dağılımı ve morfolojisi aynı zamanda çöktürücünün tipine, reaktiflerin çöktürücüye giriş yerine bağlıdır. Endüstriyel uygulamada daima bir karıştırıcı veya başka bir araç ile türbülans bir karışım sağlayan bir ortam mevcuttur. Çöktürmede türbülans karışma olayı çok komplekstir. Kimyasal reaktörlerde karışım olgusunun tanım benzerliğiyle bu kompleks proses üç ana kısma ayrılmaktadır. Mikro karışma, mezo karışma ve makro karışma olmak üzere üç farklı karışma hızı mevcuttur. Bu karışma durumları çöktürücüde farklı mertebede difüzyon sağlamaktadır. Bunların herbirinin difüzyon üzerine zamana bağlı olarak farklı etkileri vardır. Bu aşamalara göre çökelek karakteristik bir özellik kazanır[140].

2.2.22. Kristalizasyon ve floroboratlara üzerine yapılan çalışmalar

Son yıllarda kristalizasyon tekniğinin önemi artmış ve literetürde bu konuyla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Literetürde floroboratlara ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Literetür incelendiğinde sodyum tetrafloroborat ve potasyum tetrafloroborat ile ilgili kristalizasyon çalışmalarına rastlanmaz iken diğer birçok inorganik bileşiklerle ilgili kristalizasyon çalışmalarına rastlanmaktadır.

2010 yılında İzgi ve çalışma arkadaşları [141] tarafından potasyum pentaborat tetrahidrat ve lityum tetraborat trihidratın üretimi ve üretim şartlarının belirlenmesi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Potasyum pentaborat tetrahidratın kristalizasyonla üretiminde nükleasyon sisteminde saf ve çeşitli safsızlıklar varlığında metastabil bölgenin genişliği üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca kritik nüklei çapı, kritik nüklei sayısı, yüzey gerilimi gibi parametreler belirlenmiştir. Potasyum pentaborat tetrahidrat'ın tek bir kristalin saf ortam ve safsızlıklar varlığında habit değişimi belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre aynı aşırı doymunlukta ve aynı hidrodinamik koşullarda aynı partikül boyutuna sahip kristallerin farklı büyüme hızlarında büyüdüğü yani kristal büyüme hızlarında saçılım gösterdiği belirlenmiştir. Potasyum pentaborattetrahidrat'ın endüstriyel üretim şartları ve parametrelerin belirlenmesi için MSMPR sistemi kullanılmıştır[141].

Çokici tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada saflığın çok önemli ve topaklanmanın dezavantaj olduğu boraks dekahidrat üzerine yapılan çalışmadır. Bu çalışmada boraks dekahidratın kristalizasyon kinetiğine $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının etkisi ve boraks dekahidratın kristal büyüme kinetiğinin buna bağlı olarak da kristal özelliklerinin farklı bir yöntem ile ortama yabancı bir katkı ilave edilmeden değişebildiği incelenmiştir[142].

Gerard ve arkadaşları tarafından MSMPR kristalizöründe sodyum bikarbonatın kristalizasyonu üzerine kalsiyum iyonlarının etkisi incelenmiştir. Nükleasyon ve büyüme hızları deneysel popülasyon yoğunluk dağılımından belirlenmiştir. Deneyler 70 ile 80°C arasında kalsiyum iyonlarının nükleasyon hızını azalttığını fakat kristal büyüme hızlarının az etkilediğini göstermiştir[143].

Avcı Tavlıoğlu tarafından katkı maddeleri varlığında reaksiyon kristalizasyonu ile jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluşumu incelenmiştir. Bu çalışmada, saf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi ve H_2SO_4 çözeltisinden reaksiyon ile elde edilen kalsiyum sülfat dihidratın; farklı pH, sıcaklık ve sitrik asit derişimlerinde kristalizasyonu incelenmiştir. Ayrıca farklı

derişimlerde Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} ve Cr^{3+} iyonları gibi safsızlıkların jips kristalizasyonuna etkisi çalışılmıştır[144].

şahin ve arkadaşları tarafından amonyum pentaborat oktahidratın farklı boyutlardaki kristaller için aşırı doymunluğunun bir fonksiyonu olarak büyüme hızı 20-50°C aralığında laboratuvar ölçekte akışkan yatakta ölçülmüştür. Yine bu çalışmada kütle transfer katsayıları k, reaksiyon hız sabiti k_r , reaksiyon hız derecesi r ve toplam kütle transfer katsayısı gibi kinetik parametreler herhangi bir bilgisayar programı olmadan yüksek doğrulukla hesaplandığı ifade edilmiştir. Bu çalışmada sıcaklık ve kristal boyutunun artmasıyla kinetik parametrelerin değerlerinde bir artış gösterdiği belirlenmiştir[145].

şahin ve arkadaşları tarafından farklı hız ve basınçlarda dönen bir disk-kristalizör üzerinde, koşulları iyi belirlenmiş aşırı doymunlukta boraksın büyüme hızı ölçülmüştür. Burada kütle transfer katsayısı k, tüm büyüme katsayısı K_g , yüzey reaksiyon hızı k_r gibi kinetik parametre değerlerinin diskin düzgünlüğü ve hızı arttıkça azaldığı tespit edilmiştir[146]. Ayrıca başka bir çalışmada laboratuvar ölçekli bir akışkan yatakta uygun koşullarda boraksın büyüme ve çözünme hızları belirlenmiştir. Burada borik asidin tüm büyüme hızının hem difüzyon hem de reaksiyon basamağına bağlı olduğu görülmüştür. Fakat büyümeyi kontrol eden ana basamak reaksiyon basamağı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çözünme hızının da hem difüzyon hem de reaksiyon basamağına bağlı olduğu görülmüştür[[147].

Hasson ve arkadaşları tarafından $CaCO_3$ bileşiğinin çökmesi esnasında indüksiyon zamanı elektrokimyasal teknikler kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada akım yoğunluğu ile indüksiyon zamanı arasındaki ilişki tespit edilmiştir. Bu çalışmaya göre akım yoğunluğu arttırıldıkça çökme hızı önce azalmakta daha sonra ise artmaktadır.[148].

Doğan doymun kararlı kalsiyum fosfat çözeltilerine ilave edilen polimerik katkı maddelerinin kristalizasyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Aşı kristaller SEM, BET, FT-IR ve X-ışınları toz difraksiyonu metotları ile karakterize edilmiştir. Polimerik katkı maddesi olarak PAA (poliakrillik asit), PMAA(polimetakrillik asit) homopolimerleri ve farklı molekül ağırlığına ve farklı asit içeriğine sahip poli(etilenglikol-b-akrillik asit), poli(etilen glikol-b-metakrillik asit) kopolimerleri kullanılmıştır[149].

Farklı bir çalışmada borik asit liköründen sodyum sülfat kazanımı ile ilgilidir. Bu çalışmaya göre üleksitin sülfürik asitle muamelesinden ortaya çıkan borik asit

liköründen sodyum sülfat kazanımı için etanol ve metanol kullanılmıştır. Etanol ve metanolün ortama eklenmesiyle suyun çözünürlüğü azalır ve sodyumsülfat daha kolay çöker. % 98 sodyum sülfat kazanımı için alkol ve ana likörün hacimsel oranı 7:3 olarak bulunmuştur. Etanolün metanolden % 35 daha etkin olduğu belirlenmiştir[150].

2013 yılında Ceyhan tarafından yaklaşık aynı boyutlardaki KCl kristallerinin büyüme ve çözünme hızları üzerine anyon ve katyonlara sahip K_2SO_4 , CH_3COOK , NH_4Cl , $BaCl_2$ katkı maddeleri varlığında elektrik seperatörü voltajları tespit edilmiştir. Deneyler durgun kristal ortamında gerçekleştirilmiştir. Yüzey potansiyeli ölçülerek seperatör voltajları alınmış ve elde edilen sonuçlardan büyüme ve çözünme hızlarının katkı maddelerinin yüzey yükleriyle kontrol edildiği belirlenmiştir[151].

Borik asit kristalizasyonu üzerine boraks ilavesinin etkisi Şahin[152] tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada boraks varlığında borik asit kristallerinin büyüme ve çözünmeye ilişkin kütle transfer katsayısı, yüzey reaksiyon katsayısı ve reaksiyon derecesi parametreleri belirlenmiştir.

2012 yılında Peter ve arkadaşları tarafından Lityum itriyum ortoborat fazın kristalizasyonu ve sentezi üzerine bir çalışma yapılmıştır. $Li_6Y(BO_3)_3$ tek kristalleri hem Bridgman hem de Czochralski metotları ile büyütülmüştür. $Li_6Y(BO_3)_3$ oluşumu için gerekli şartlar belirlenmiştir[153].

Gupta ve arkadaşları tarafından tuz karışımlarından NaCl kristalizasyonu üzerine ferrosiyanidin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada NaCl-KCl karışımında ferrosiyanid inhibitörünün NaCl tuzunun aşırı doymunluğunu arttırdığını ve kristal boyutunu küçülttüğü aynı zamanda dentritik bir kristal morfolojisine neden olduğu belirlenmiştir[154].

Akrap ve arkadaşları tarafından kesikli bir kristalizatörde boraks dekahidratın kristal boyut dağılımına karıştırmanın etkisi araştırılmıştır. Karıştırma hızının metastabil bölge, aşırı doymunluk derecesi, kristal büyümesi ve boraks dekahidratın kristal boyut dağılımına etkisi araştırılmıştır. Karıştırıcı hızı arttıkça metastabil bölge genişliğinin azaldığı belirlenmiştir[155].

Soğumalı-hava yöntemiyle sodyum sülfat çözeltilerinden tabakalı kristalizasyon için buzun büyüme kinetik modeli çalışması Hasan ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışma doğal donma olayı üzerine ayırma ve saflaştırma ilkesine dayandırılmış ve sıcaklık, donma zamanı, donma hızı gibi farklı büyüme koşullarının prosesin saflaştırması üzerindeki etkinlik derecesine bakılmıştır[156].

Sodyum tetrafloroborat'ın 3,4-dihidroprimidin-2(1*H*)-on ve bu bileşiğin tiyo türevlerinin sentezlerinde etkili bir katalizör olarak Bandgar ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır[17].

Wang ve arkadaşları tarafından Potasyum tetrafloroborat bileşiği erimiş alüminyum ile muamele edilerek Al-B alaşımı elde edilmiştir[157].

Xue ve arkadaşları potasyum tetrafloroborat bileşiğinin $TiCl_3$ ten büyük ölçekli ve kolay bir şekilde TiO_2 'nin sentezlenmesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Potasyum tetrafloroborat, yapılan çalışmada TiO_2 bileşiğinin nano yapıdaki oyuk yapısını etkilemiş ve TiO_2 'nin foto katalitik özelliklerini iyileştirmiştir[158].

Egashira ve arkadaşları tarafından sodyum tetrafloroborat bir iyonik sıvı ve sodyum içeren üçlü bir elektrolitin iyonik iletkenliğinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu çalışmada sodyum tetrafloroborat, polietilen glikol dimetileter ve dietilmetoksi etil amonyum tetrafloroborat ile üçlü bir elektrolit sistemi kurulmuş ve maksimum bir iletkenlik değeri elde edilmiştir[159].

Gürü ve arkadaşları tarafından farklı PbO/HBF_4 mol oranları ve sıcaklık değerleri kullanılarak kurşun tetrafloroborat($PbBF_4$) elde edilmiştir. Yapılan çalışmada optimum mol oranı 1:3 ve sıcaklık ise $50^\circ C$ olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında kurşun tetrafloroboratın ürün verimi %97 bulunmuştur. Ürünün karakterizasyonu (FT-IR) ile yapılmıştır. Kurşun tetrafloroborat tekstil endüstrisinde giysilere alev geciktirici özelliğinden dolayı kurşun tetrafloroborat emdirilmektedir. LIO metoduyla kurşun tetrafloroboratın alev geciktirici özelliğinin oldukça iyi olduğu gözlemlenmiştir[160].

Ceyhan ve arkadaşları hava ile karıştırmalı ortamda herhangi bir reaktifden fazlası veya ek bir katkı maddesi kullanmadan yüksek verimle özel şartlarda amonyumbiflorür ve borik asit'ten amonyumtetrafloroborat elde etmişlerdir[161].

2.2.23. Reaksiyon kinetiği

Reaktör tasarımı için çoğu zaman reaksiyon sürecinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu açıdan endüstriyel proseslerde ilgili reaksiyonun kinetik verilerinin değerlendirilmesi bir gereklilik ve zorunluluktur. Kinetik verilerin değerlendirilmesi için reaksiyon hızları ve hız parametrelerinin bilinmesi gerekmektedir. Reaksiyon hız parametreleri reaksiyon derecesi(n) ve hız sabiti(k) olmak üzere iki ana faktöre bağlıdır.

2.2.23.1. Tepkime hız sabiti yöntemi

Yöntem belli bir reaksiyon hız derecesi varsayımında zamana bağlı derişimlerin ölçülmesi esasına dayanır.

Bunun için varsayılan reaksiyon derecesine ait integrale hız eşitliği seçilip zamana bağlı olarak çeşitli derişimlerde hız sabiti (k) belirlenir. Bu durum için bazı reaksiyon derecelerine ait integrale edilmiş hız denklemleri Çizelge 2.16’da verilmiştir.

Ard arda yapılan ölçümlerde integrale hız bağıntısında aynı ya da yaklaşık hız sabiti(k) değerini veren denklem doğru denklem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 2.16. Hız sabitini bulmada kullanılanla integrale hız eşitlikleri[162]

Derece	İntegre hız eşitliği
0	$k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$
1	$k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)$
2	$[A]_0 = [B]_0, k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$
3	$[A]_0 = [B]_0 = [C]_0,$ $k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right)$

2.2.23.2. Grafiksel yöntem

Bu yöntemde integrale hız bağıntısı kullanılır. Reaksiyona ilişkin bir derece tahmini yapıp deneye başlanır. Bunun için bağıntıda yer alan zamanla değişen derişim fonksiyon terimi ile zaman arasında grafik çizilir. Çizilen grafik bir doğru veriyorsa seçilen reaksiyon derecesi doğru olarak kabul edilmektedir. Eğer bir doğru vermiyorsa o zaman diğer eşitliklerin sırası ile denenmesi gerekmektedir. Bu eşitlikler Şekil 2.17’de verilmiştir.

2.2.23.3. Yarılanma süresi yöntemi

$A \xrightarrow{k} B$ şeklinde n. dereceden verilen bir reaksiyon için aşağıdaki gibi bir hız eşitliği yazılabilir.

$$-\frac{dA}{dt} = [A]^n \quad (2.70)$$

Eşitlik düzenlenip integre edilirse,

$$\int_{A_0}^{A_0/2} \frac{d[A]}{[A]^n} = -k \int_0^{t_{1/2}} dt \quad (2.71)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{(2^{n-1}-1) \cdot [A]_0^{(1-n)}}{k(n-1)} \quad (2.72)$$

eşitliği elde edilir.

Çizelge 2.17. Reaksiyon dereceleri ve derecelere uygun integre hız eşitlikleri[162].

Derece	İntegre hız eşitliği
0	$[A] = [A]_0 - kt$
1/2	$[A]^{1/2} = [A]_0^{1/2} - kt/2$
1	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
3/2	$\frac{1}{[A]^{1/2}} = \frac{1}{[A]_0^{1/2}} + \frac{kt}{2}$
2	$[A] = [B] \text{ ise } \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ $[A] \neq [B] \text{ ise } \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} = kt$
3	$[A] = [B] = [C] \text{ ise } \frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt$

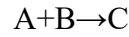
Bu eşitlik $y = ax + b$ şeklinde yazılmak istenirse,

$$\ln(t_{\frac{1}{2}}) = \ln \frac{(2^{n-1}-1)}{k(n-1)} + (1-n) \ln[A]_0 \quad (2.73)$$

Eşitlik (2.72) ve Eşitlik (2.73) ile başlangıçta alınan farklı derişimler ile bir dizi yarılanma süreleri belirlenir. Daha sonra bu yarılanma süreleri ile başlangıç derişimleri arasında grafik çizildiğinde eğimden reaksiyon derecesi belirlenebilir. Reaksiyon derecesi belirlendikten sonra diğer yöntemlerde olduğu gibi hız sabiti belirlenebilir. Eşitlik (2.73) 1.dereceden gerçekleşen reaksiyonlara uygulanamaz.

2.2.23.4. Başlangıç reaktif derişim oranlarını değıştirme yöntemi

Aşağıda gösterilen reaksiyonda tepkime derecesi reaktiflere ayrı derecelerle bağımlıdır.



Bu yöntemde her bir durumda bir reaktifin başlangıç derişimi sabit tutulup diğer reaktifin derişimi çeşitli oranlarda değıştirilip başlangıç hızları teker teker tayin edilir. Başlangıç reaksiyon hızları ile sabit tutulmayan reaktifin derişimi arasında grafik çizilir. Bu grafik kullanılarak reaktiflerin bireysel dereceleri ve toplam reaksiyon derecesi belirlenmiş olur(Eşitlik 2.74 ve Eşitlik 2.75).

$$-\left[\frac{dA}{dt}\right] = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (2.74)$$

Bu durumda,

$$\ln\left(-\left[\frac{dA}{dt}\right]\right) = \ln k + \alpha \ln[A] + \beta \ln[B] \quad (2.75)$$

şeklinde yazılabilir.

Diğer terimler sabit tutularak $\ln\left(-\left[\frac{dA}{dt}\right]\right)$ ile $\ln[A]$ arasında grafik çizilerek eğimden α bulunur. Aynı şekilde diğer terimler sabit tutularak $\ln\left(-\left[\frac{dA}{dt}\right]\right)$ ile $\ln[B]$ arasında da grafik çizilerek eğimden β bulunur. Daha sonra reaksiyon hız sabiti(k) de kaymadan belirlenebilir. Bu tez çalışmasında başlangıç reaktif derişim oranlarını değıştirme yöntemi kullanılarak elde edilen deneysel verilerden reaksiyonun kinetik parametreleri belirlenmiştir.

2.2.24. Aktivasyon enerjisinin bulunması

Büyük veya küçük ölçekli çalışmalarda her zaman reaksiyon hızı tahmin edilmeye çalışılmaktadır. Reaksiyon hızını etkileyen türlerin derişimi ve bunların reaksiyon hızı üzerindeki etkinliğı yani reaksiyon derecesinden sonra reaksiyon hızı üzerine etki eden diğeri bir parametre reaksiyon hız sabiti(k) dir. Reaksiyon hız sabiti(k) içinde çarpışma frekansı ve uygun çarpışma sayısı anlamını da barındıran ve fiziksel olarak sadece sıcaklığa bağılı olarak değışen bir parametredir. Arrhenius bağıntısı (Eşitlik 2.76) reaksiyon hız sabitinin sıcaklık ile değışimini ifade ederken reaksiyon için aktivasyon enerjisi değıerinin belirlenmesini de mümkün kılmaktadır.

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (2.76)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (2.77)$$

Eşitlik (2.77) kullanılarak $\ln k$ ile $1/T$ arasında grafik çizildiğinde deneysel olarak E_a (reaksiyon aktivasyon enerjisi) parametresi belirlenmiş olur[162].

2.2.25. İletkenliğin derişime bağılılığı

Bir iyonun iletkenliğı onun yüküne, derişime ve mobilitesine bağılıdır. Dolayısıyla çözeltideki bir maddenin iyonik iletkenliğı çözeltide bulunan türlerin elektrokimyasal özellikleri ve derişime bağılı olarak verilebilir. Eşitlik (2.78)'de iletkenliğin bağılı olduğu faktörler ifade edilmiştir.

$$\kappa = \sum_i C_i Z_i \lambda_i \quad (2.78)$$

κ : İyonik iletkenlik

C_i : Türün derişime

Z_i : Türün yükü

λ_i : Türün molar elektriksel iletkenliğı

Dolayısıyla bir türün iyonik iletkenlik değıerindeki değışim ile derişime değıerindeki değışimin birbiriyle orantılıdır[163].

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

Tez çalışmasında kullanılan cihazlar, materyaller ve metotlar hakkında bilgiler aşağıda verilmiştir.

3.1. Materyal

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan bazı kimyasallar analitik saflıkta, bir kısmı ise tarafımızdan üretilmiştir. Sodyum tetrafloroborat ve potasyum tetrafloroborat bileşiklerinin elde edilmesi deneylerinde kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1’de ve deneyler esnasında kullanılan cihazlar ve malzemeler Çizelge 3.2’deki listede özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Deney sırasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal madde	Marka	Üretim yeri	Kullanım amacı
% 70 HF, (Hidroflorik asit)	Sanowart	Çin	Floroborik Asit Üretiminde
H ₃ BO ₃ , (Borik asit)	Etimaden	Türkiye	Floroborik Asit Üretiminde
Sodyum tetrafloroborat, (NaBF ₄)	Zag	Çin	Metastabil bölge ve indüksiyon periyodu tayini
Sodyum klorür (NaCl)	Merc	Almaya	Etkisini inceleme
Na ₂ CO ₃ , (Sodyum karbonat)	Şişecam	Türkiye	Sodyum tetrafloroborat üretiminde
Potasyum tetrafloroborat, (KBF ₄)	AFG-Bioscience	ABD	Madde doğrulama
Kalsiyum klorür, (CaCl ₂)	Merck	Almanya	Safsızlık olarak
Magnezyum klorür, (MgCl ₂)	Merck	Almanya	Safsızlık olarak
Potasyum hidroksit, (KOH)		EU	Potasyum tetrafloroborat üretimi
Floroborikasit, (HBF ₄)	Yok	Mevcut laboratuvarımız	Potasyum tetrafloroborat ve sodyum tetrafloroborat üretimi

3.1.1. Floroborik Asit Üretimi

Floroborik asit hazırlanması aşamasında % 70 hidroflorik asit çok dikkatli bir şekilde yaklaşık 100 L’lik bir HDPE (yüksek yoğunluklu polietilen tank)’a aktarılıp üzerine stokiometrik orandan fazlası olacak şekilde borik asit yavaş yavaş eklenip 14

Çizelge 3.2. Deney sırasında kullanılan malzeme ve cihazlar

Cihazın Adı	Markası/Model	Kullanım amacı
Kriyostat	Thermo scientific	Isıtma-soğutma işlemlerinde
Termostat	Thermo scientific	Isıtma işlemlerinde
İletkenlik cihazı/pH metre	Mettler Toledo-Seven multi	Metastabil bölge tayininde, indüksiyon periyodu tayini ve reaksiyon hız tayinlerinde, pH ayarlamada
Mekanik Karıştırıcı	Heidolph	MSMPR kristalizöründe çözelti karıştırma
Elek Cihazı	Retsch ASTM E11	Sodyum tetrafloroborat için kristal partiküllerinin ayrılmasında
90 L-HDPE - Polietilen tank	Polidaş	Floroborik asit ve sodyum tetrafloroborat üretim reaktörü
Kaba terazi	SHIMADZU/UW-6200H	Tartım işlemlerinde
Ana çözündürme tankı	Teflonlanmış-Çalışkan lab ürünleri	Sodyum tetrafloroborat kristalizasyon işlemlerinde maddenin çözündürülmesi
800 ml Pleksi glass yapımı Reaktör	-	İlgili Potasyum tetrafloroborat deneyleri için
200 ml Pleksi glass yapımı Reaktör	-	İlgili Sodyum tetrafloroborat deneyleri için
Analitik terazi	SHIMADZU/AUX-320	Tartım işlemlerinde
Vakum pompası	ILMVAC Gmbh	Ürün çekme işlemlerinde
Peristaltik pompa	Longer Pump YX1515X	Çözelti besleme ve çekme işlemlerinde
Mikroskop	OLYMPUS/BX51	Kristal fotoğraflarının gözlemlenmesinde
Tane boyu analiz cihazı	Mastersizer 2000	Potasyum tetrafloroborat için boyut analizi
BF ₄ ⁻ analiz cihazı	Metler Toledo	Çözeltideki BF ₄ ⁻ derişim analizi

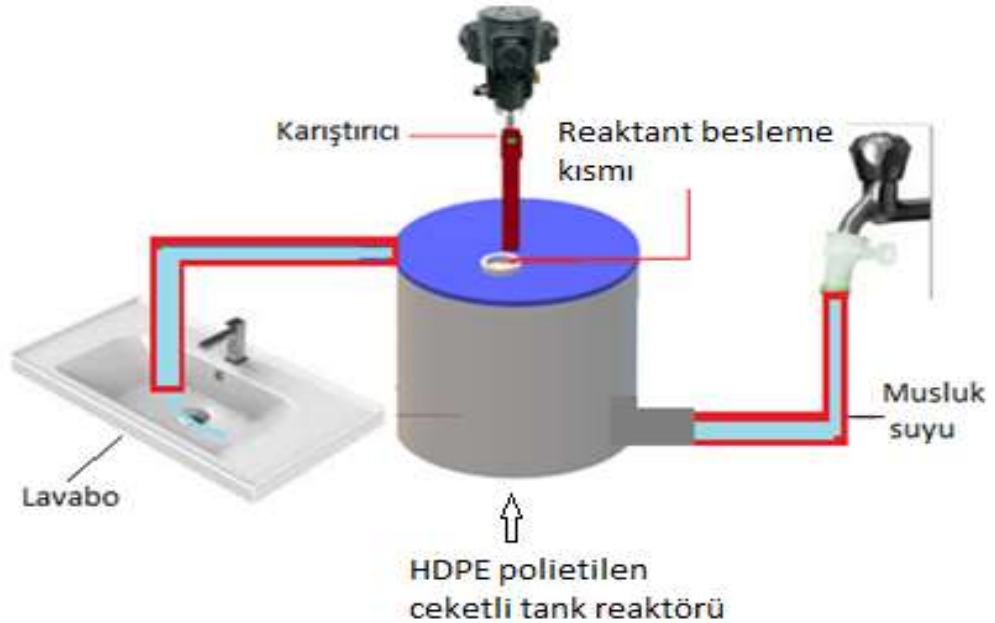
rpm karıştırma hızı ile karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 14 rpm karıştırma hızında çalışılması reaksiyon şartları için ideal olduğundan seçilmiştir. Reaksiyon oldukça ekzotermik olup ortamda hidrojen florür gazının bulunması hayati açıdan oldukça tehlikeli olduğundan ve polietilen tank en fazla 60°C civarındaki sıcaklığa dayandığı için reaksiyon zorunlu olarak yavaş bir şekilde yürütülmüştür. Reaksiyonun gerçekleştirildiği sistem Şekil 3.1’de verilmiştir. Reaksiyonun yürütülmesi aşamasında polietilen tank ceketinden soğuk musluk suyu geçirilerek reaksiyon ortamındaki sıcaklığın yükselmesi önlenmiştir. Bu şekilde hem ortamdan hidrojen florür gazının çıkışı önlenmiş, hem de polietilen tankın termal yükselmeden dolayı delinme riski giderilmiştir. Reaksiyonun bitim noktası tetrafloroborat probu

kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca dönüşümün tam olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini takip etmek için pH ve titrasyon metotları kullanılmıştır. Hazırlanan floroborik asitin derişimi yaklaşık olarak 10 M bulunmuştur.

3.1.2. Sodyum tetrafloroborat üretimi

Sodyum karbonat ve floroborik asidin stokiyometrik oranlarda belirlenmiş miktarları kullanarak, floroborik asit üzerine sodyum karbonat yavaş yavaş eklenip 14 rpm karıştırma hızı ile karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 14 rpm karıştırma hızı reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmemesi ve reaktiflerin çözelti ortamında karışabilmesi açısından ideal bir değerdir.

Özellikle karbondioksit çıkışının bu reaksiyonu yavaşlatma etkisi vardır. Oluşabilecek ani karbondioksit basınç yükselmesi reaktörde istenmeyen durumlara neden olabileceği için reaksiyon zorunlu olarak yavaş bir şekilde yürütülmüştür. Ayrıca polietilen tank en fazla 60°C civarındaki sıcaklığa dayandığı dikkate alınarak sıcaklığın yükselmesini engellemek için reaksiyon yavaş bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Sodyum tetrafloroborat üretiminde de Şekil.3.1'deki sistem kullanılmıştır. Üretimi gerçekleştirilen sodyum tetrafloroborat derişimi yaklaşık olarak 10 M tespit edilmiştir. Reaksiyon tamamlanma noktası tetrafloroborat probu kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Floroborik asit ve sodyum tetrafloroborat üretimleri için kullanılan sistem

3.2. Yöntem

Yapılan tez çalışmasının deneysel aşamaları aşağıda verildiği gibidir:

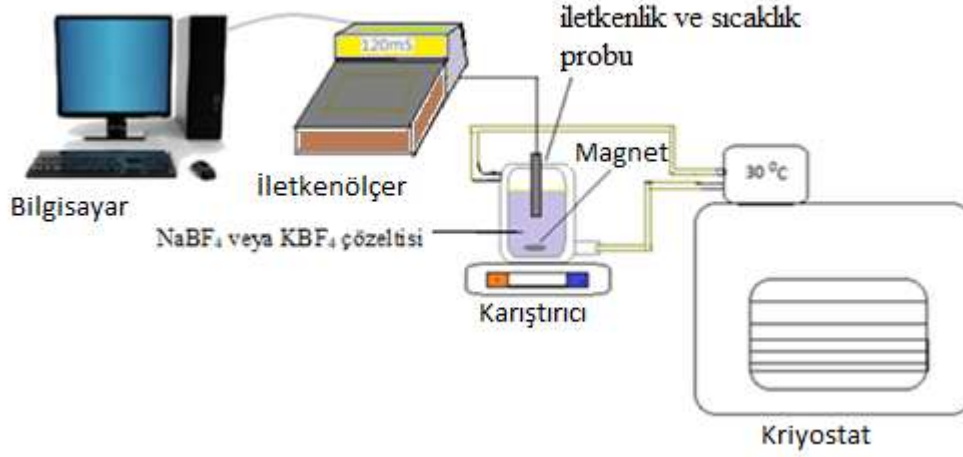
- Çalışmaların ilk aşamasında, sodyum tetrafloroborat maddesinin metastabil bölge genişliği ve indüksiyon periyodu belirlenmiştir.
- İkinci aşamada, sodyum tetrafloroborat üretimi esnasında reaksiyonun kinetik parametrelerine etki eden faktörler tespit edilmiştir.
- Üçüncü aşamada, sodyum tetrafloroborat kristallerinin üretimi için MSMPR sistemi kurulmuş ve deneysel çalışmalar MSMPR sisteminde yürütülmüştür.
- Dördüncü aşamada, potasyum tetrafloroborat üretimi ile ilgili kinetik çalışmalar ve potasyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon verimi üzerine etki eden parametreler belirlenmiştir.
- Son aşamada ise oluşan potasyum tetrafloroborat kristallerinin partikül boyut dağılımını etkileyen parametreler incelenmiştir.

3.2.1. Sodyum tetrafloroborat için metastabil bölge genişliği tayini ve indüksiyon periyodu belirleme çalışmaları

Sodyum tetrafloroborat metastabil bölge tayini ve indüksiyon periyodu çalışmaları için yaklaşık 250 ml hacmindeki pleksiglastan yapılmış nükleasyon deney kabına belirli derişimlerde 100 ml sodyum tetrafloroborat çözeltisi konulmuştur (Şekil 3.2). Deneylerde nükleasyon kabındaki çözeltinin sıcaklığı sabitleninceye kadar manyetik karıştırıcı ile 250 rpm de karıştırma yapılmıştır. Deney yapılacak çözeltinin metastabil bölge tayini için ilk önce çözelti doygunluk sıcaklığının birkaç derece yukarısına ısıtılıp daha sonra süzülerek nükleasyon deney kabına alınmıştır. Nükleasyon kabında bulunan çözeltiye kriostat yardımı ile her defasında farklı soğutma hızı verilerek sıcaklığın ve iyonik iletkenliğin zamana karşı değişmediği (hatta bazen arttığı) nokta belirlenmiştir. Bu değişimin nedeni ise bir taraftan çözelti belli bir soğutma hızı ile soğumasına rağmen bir taraftan da çözünme entalpisi (69,93 kJ/mol) endotermik olan sodyum tetrafloroborat'ın çökme esnasında sıcaklığının artmasından kaynaklanıyor olabilir[27, 29, 164]. Çözeltinin doygunluk sıcaklığı (T_d) ile ilk nükleilerin oluştuğu sıcaklık (T_n) arasındaki fark çözeltinin metastabil bölge genişliğini vermektedir.

$$\Delta T_{maks}: T_d - T_n \quad (2.79)$$

Her defasında farklı soğutma hızları kullanılarak sıcaklığın sabit olduğu noktada nükleasyon sıcaklığı belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Sodyum tetrafloroborat için metastabil bölge tayini ve indüksiyon periyodu belirleme sistemi

Çözeltide nükleasyonun başlangıcını gösteren bulanıklık gözlemsel olarak takip edilebileceği gibi çözeltinin pH, iletkenlik, sıcaklık ve derişim değışimi ile de belirlenebilir. Fakat sodyum tetrafloroborat kristalleri berrak olduğu için bulanma sıcaklığının görsel olarak belirlenmesinde sorun yaşanmıştır. Bu sorunun giderilmesi için çözeltinin zamana bağılı olarak sıcaklık değęerlerinden yararlanılarak nükleasyon sıcaklığı tespit edilmiştir.

Çözelti sisteminde sodyum tetrafloroborat bileşğinin çökmesi esnasında sıcaklığın farklı iki eğilimde olması, sıcaklığın belli bir süre sabit kalmasına neden olmaktadır. Sodyum tetrafloroboratın 30,7, 41.8, 52.3 ve 61°C sıcaklık değęerlerinde doymun olan sodyum tetrafloroborat çözeltileri 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10°C/Sa soğutma hızları ile soğutulması son sıcaklığın sabit kaldığı sıcaklık nükleasyon sıcaklığı olup bu yöntem politermal yöntem olarak bilinmektedir.

İndüksiyon periyodu çalışmaları kapsamında benzer şekilde, 30,7, 41.8, 52.3 ve 61°C sıcaklık değęerlerinde doymun olan sodyum tetrafloroborat çözeltisi metastabil bölgedeki farklı sıcaklıklara hızlı bir şekilde getirilip o sıcaklıkta bekletilmiştir. Sabit sıcaklığa ulaşıldığında nükleasyonun başlaması için gerekli süre belirlenmiştir. Bu geçen süre indüksiyon periyodu olarak kaydedilmiştir. Metastabil bölge aralıklarında bulunan sıcaklıklarda elde edilen indüksiyon periyodu ve çözeltilerin bu

sıcaklıklardaki aşırı doygunluk oranlarından yararlanılarak çözeltide gerçekleşen nükleasyon mekanizmasının açıklanması için gerekli olan veriler elde edilmiştir.

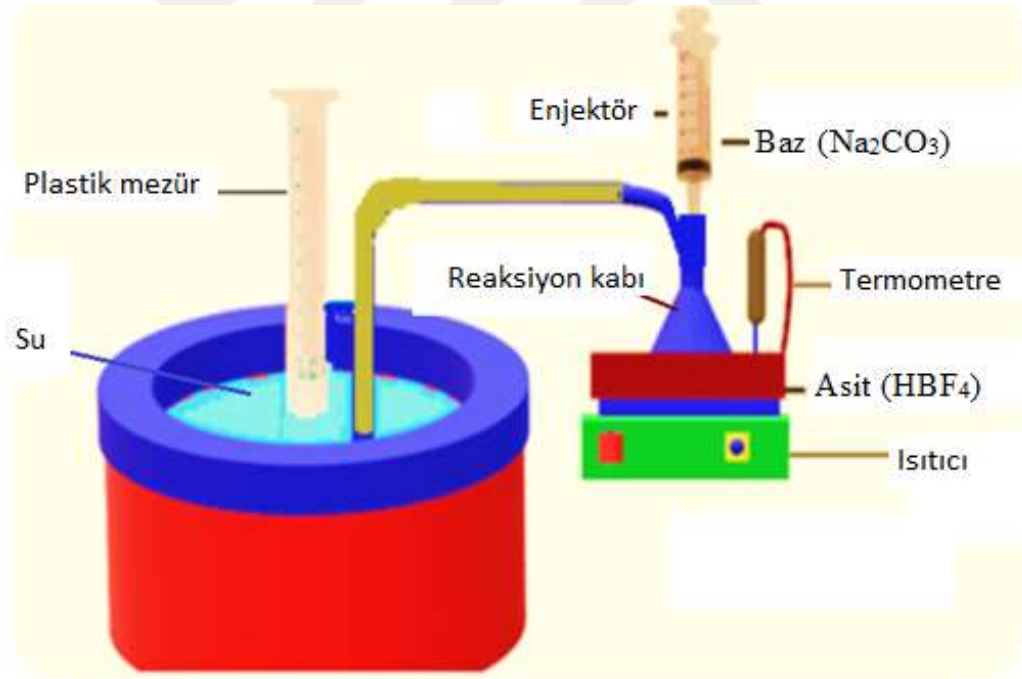
3.2.2. Sodyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon hız parametrelerinin belirlenmesi

Floroborik asit ve sodyum karbonat reaktifleri kullanılarak sodyum tetrafloroborat üretimi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Denklem (4.1)'e göre gerçekleşen reaksiyonun kinetik parametrelerinin elde edilmesi için takip edilen yöntem aşağıda verilmiştir.

Floroborik asit ve sodyum karbonat derişimlerinin değişiminin reaksiyon hızına etkisini incelemek için içinde farklı derişimde reaktif bulunan 100 ml'lik erlendeki 50



Şekil 3.3. Sodyum tetrafloroborat kinetik çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

ml asit çözeltisine, içinde 50 ml belirli derişimlerde sodyum karbonat bulunan çözelti her bir deney için ayrı ayrı ilave edilmiştir. İlave esnasında enjektör kullanılmış olup muhtemel sızıntıların engellenmesi sağlanmıştır. Zamana bağlı olarak açığa çıkan CO₂ hacmi 1000 ml hacmindeki mezür kullanılarak ölçülmüş, bu değerlerden yola çıkılarak

tüklenen reaktiflerin derişimi hesaplanmıştır. Bu reaktiflerden sodyum karbonatın zamana bağı olarak derişimleri elde edilmiştir. Daha sonra sodyum karbonatın zamana karşı polinomal denklemi elde edilmiş ve bu denklemin de zamana bağı birinci derecede türevi değerinden reaksiyon başlangıç hız değerleri elde edilmiştir. Başlangıç hız değeri bulunurken zaman(t) değeri yerine türevsel denklemde “0” değeri alınmıştır. Mezürdeki sıvı seviyesinin zamanla değışiminin hatasız olarak belirlenebilmesi için kamera ile izleme yapılmıştır. Deneyler Şekil.3.3’deki sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyon işleminde kullanılan MSMPR sistemi

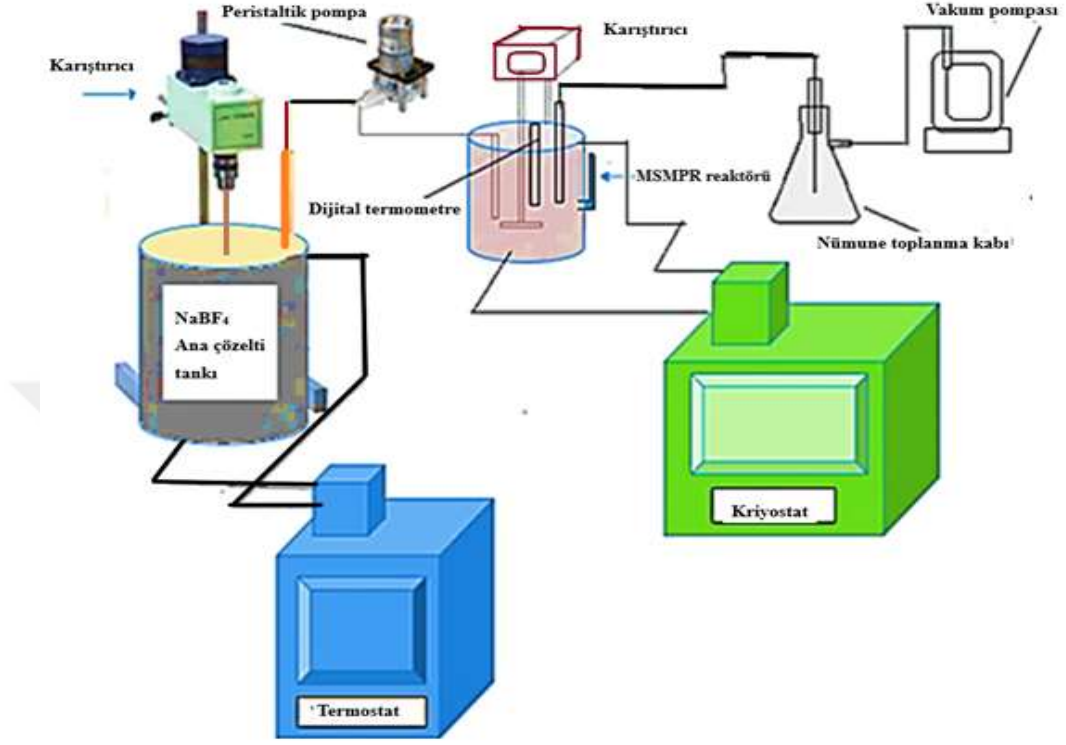
Şekil 3.4’te verilen MSMPR sistemi, ana çözelti tankı, MSMPR tipi kristalizör, termostat, kriyostat, karıştırıcı, çözelti aktarma pompası ve vakum pompasından oluşan endüstride oldukça sık kullanılan bir sistemdir. Bu kristalizör kullanılarak sodyum tetrafloroborat kristalizasyonu için gerekli parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu aşamada, 80°C’de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltisi Şekil 3.3’te gösterilen 20 L’lik ana tankta hazırlanmıştır. Bu işlem için sıcaklık 80°C’de sabit tutulup ana tankın dibinde bir miktar sodyum tetrafloroborat olacak şekilde katı sodyum tetrafloroborat ilave edilmiştir. Sistem sürekli karıştırılmıştır. En sonda tekrar ana tankın dibinde bir miktar katının olmasına dikkat edilmiştir.

Hazırlanmış doymuş çözelti, çalışılan debiye ayarlanan peristaltik pompa yardımıyla MSMPR kristalizörüne beslenerek sodyum tetrafloroborat kristalleri elde edilmiştir. MSMPR kristalizöründe her bir deneyde kalma zamanı, sıcaklık, karıştırma hızı, çözelti besleme debisi, karıştırıcı tipi, kalsiyum klorür, magnezyum klorür safsızlığı derişimi, borik asit, sodyum karbonat ve floroborik asit fazlalığı derişimi parametreleri değıştirilerek belirli zaman aralıklarında yaklaşık 200 ml süspansiyon alınarak hassas terazide kütlesi belirlenmiştir. Elde edilen süspansiyon hacmi ve kütlesi değerleri kullanılarak süspansiyon yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra vakum pompası ile süspansiyon süzölüp üste kalan kristaller kurutulduktan sonra 180, 250, 355, 425, 500, 600, 710 ve 850 µm’deki elek sistemi ile elenmiştir.

Eleme işleminden sonra her bir eleğin üzerinde kalan kristaller hassas terazide tartılmış böylece elek ve kümülatif elek fraksiyonu için gerekli veriler elde edilmiştir. Ortalama partikül boyutu ise iki elek arasında kalan ortalama gözenek açıklığı olarak

ifade edilmektedir. Kümülatif elek fraksiyonu değeri belli bir elek üzerindeki eleklerin kristallerin kütlelerinin toplamının toplam kristal kütlesine oranı olarak ifade edilmektedir.



Şekil 3.4. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonu için kullanılan MSMPR sistemi

3.2.4. Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon hız parametrelerinin belirlenmesi

Bu deneylerde potasyum hidroksit ile floroborik asidin farklı mol oranları kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kinetiğini belirlemek için 250 ml 0.2 M potasyum hidroksit çözeltisi üzerine sırası ile 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 M, 250 ml floroborik asit çözeltisi ilave edilmiştir. Reaksiyon tamamlanma noktası iletkenliğin sabit hale gelmesiyle belirlenmiştir. Reaksiyon hızlı gerçekleşen bir asit ve baz tepkimesi olduğu için zamana bağlı olarak reaktiflerin derişimlerinin ölçülmesi oldukça zor olacağından online ölçüm yapabilen bir sisteme ihtiyaç duyulmuştur. Yapılan çalışmalarda bunun için en uygun sistemin sıcaklık ölçümü olacağından reaksiyon esnasında zamana bağlı sıcaklık ölçümü ile hız parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Farklı koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için iletkenlik değişiminden yararlanılarak reaksiyon kinetik parametreleri elde edilmiştir.

Çözeltideki iletkenliğin zamana karşı değişim değerleri bilgisayar desteğiyle kaydedilmiştir (Şekil 3.2).

3.2.5. Potasyum tetrafloroborat üretiminde farklı parametrelerin reaksiyon verimi üzerine etkisinin belirlenmesi

Potasyum hidroksit ve floroborik asit kullanılarak potasyum tetrafloroborat üretiminde partikül boyutu üzerine etki eden parametrelerin belirlenmesi amacıyla yaklaşık 800 ml pleksiglastan yapılmış ceketli bir reaktör kullanılmıştır (Şekil 3.2). Reaksiyon ilerleyişi ve sıcaklığı, iletkenlik probu ile takip edilmiştir. Farklı koşullarda gerçekleştirilen reaksiyon son elde edilen potasyum tetrafloroborat kristalleri vakum pompasıyla süzülüp tamamen kurutulduktan sonra miktarı belirlenmiştir. Her bir durumda elde edilen potasyum tetrafloroborat ürününün kütlesi ile teorik değer kıyaslanıp reaksiyon için % verim değeri hesaplanmıştır.

3.2.6. Potasyum tetrafloroborat üretiminde partikül boyutu üzerine etki eden parametrelerin belirlenmesi

Elde edilen potasyum tetrafloroborat kristallerinin boyut ortalaması oldukça küçük olduğundan dolayı elek analizi yöntemiyle kristal partikül boyutu dağılımı belirlenememiştir. Bu nedenle potasyum tetrafloroborat kristallerinin boyutunu belirlemek için; 0,01 μ m–10000 μ m aralığında boyut ölçümü yapabilen lazer destekli Mastersizer 2000 cihazı kullanılmıştır. Böylece kümülatif fraksiyon ile ortalama partikül boyutu arasındaki ilişki değerleri tespit edilmiştir.

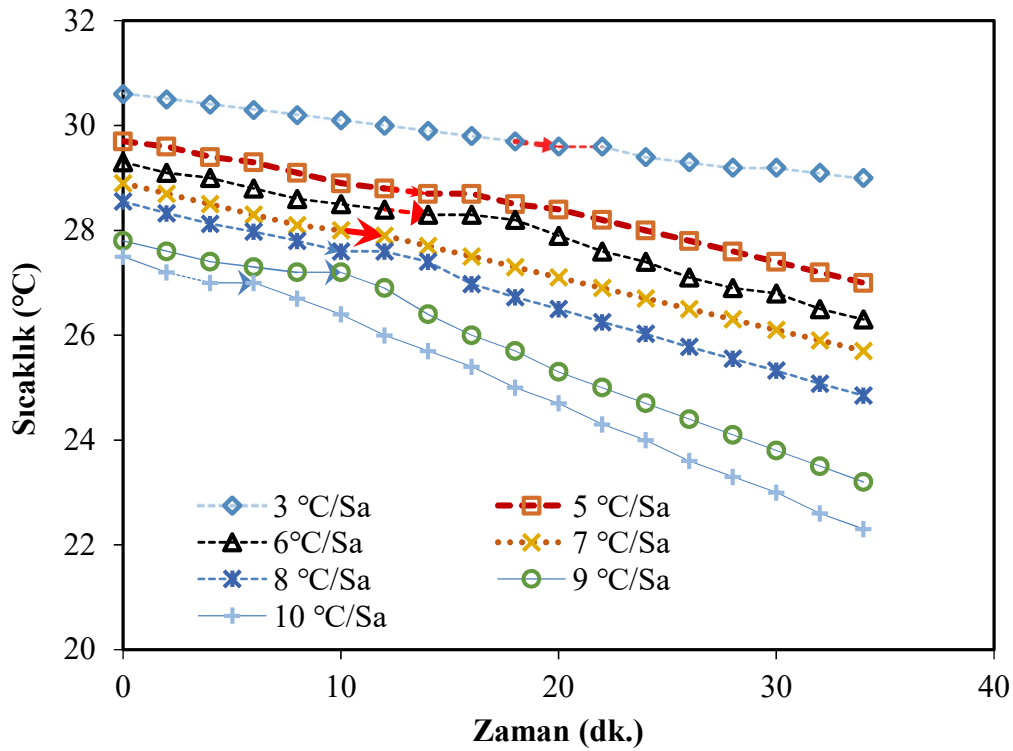
4. ARAŞTIRMALAR VE BULGULAR

4.1. Metastabil bölge çalışmaları

4.1.1. Sodyum tetrafloroborat saf çözeltileri ile yapılan nükleasyon çalışmaları

Metastabil bölge genişliği doyumluk sıcaklığı ile nükleasyon sıcaklığı arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Metastabil bölge genişliğinin tesbiti için öncelikle çözelti doyumluk sıcaklığı belirlenmiştir. Çözeltinin tam doyumluk sıcaklığı çözeltinin soğutulması ile nükleasyonun oluşmasına izin verildikten sonra çözelti çok yavaş bir şekilde ısıtılarak ($6^{\circ}\text{C}/\text{Sa}$) bulanıklığın tamamen kaybolduğu sıcaklık çözeltinin doyumluk sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

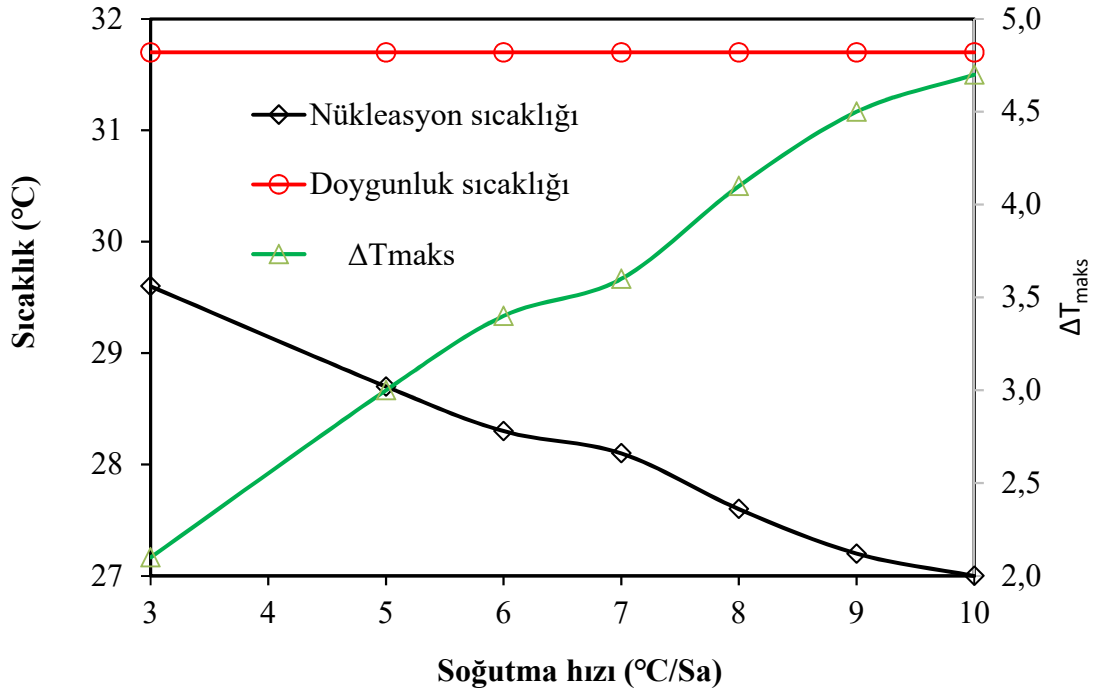
31.7°C 'de doyum sodyum tetrafloroborat çözeltisinin farklı soğutma hızlarındaki nükleasyon sıcaklığını belirlemek üzere yapılan deneylerde sıcaklığın zamanla değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. 31.7°C 'de doyum sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı soğutma hızlarında çözelti sıcaklığının zamanla değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm)

Şekil 4.1 incelendiğinde çözeltinin düşük soğutma hızlarında nükleasyon sıcaklığına daha uzun sürede, yüksek soğutma hızlarında ise nükleasyon sıcaklığına daha kısa sürede ulaşılmıştır. Bunun nedeni ise düşük soğutma hızlarında düşük sıcaklıklara daha uzun sürede ve yüksek soğutma hızlarında ise düşük sıcaklıklara

daha kısa sürede ulaşılmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1’de görüleceği gibi 31.7 °C’de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerine sabit bir soğutma hızı verildiğinde çözelti sıcaklığı lineer olarak azalmaktadır. Fakat çözeltide nükleasyon başladığında bu lineerlikte hafif bir kırılmanın olduğu görülmektedir. Bu değişimin olduğu sıcaklık sodyum tetrafloroboratin nükleasyon sıcaklığı olarak alınmıştır. Şekil 4.1’deki veriler kullanılarak soğutma hızına karşılık nükleasyon sıcaklığı, doymuşluk sıcaklığı ve metastabil bölge genişliği değerlerindeki değişimi gösteren Şekil 4.2 elde edilmiştir.



Şekil 4.2. 31.7°C’de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin nükleasyon sıcaklığının farklı soğutma hızları ile değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm)

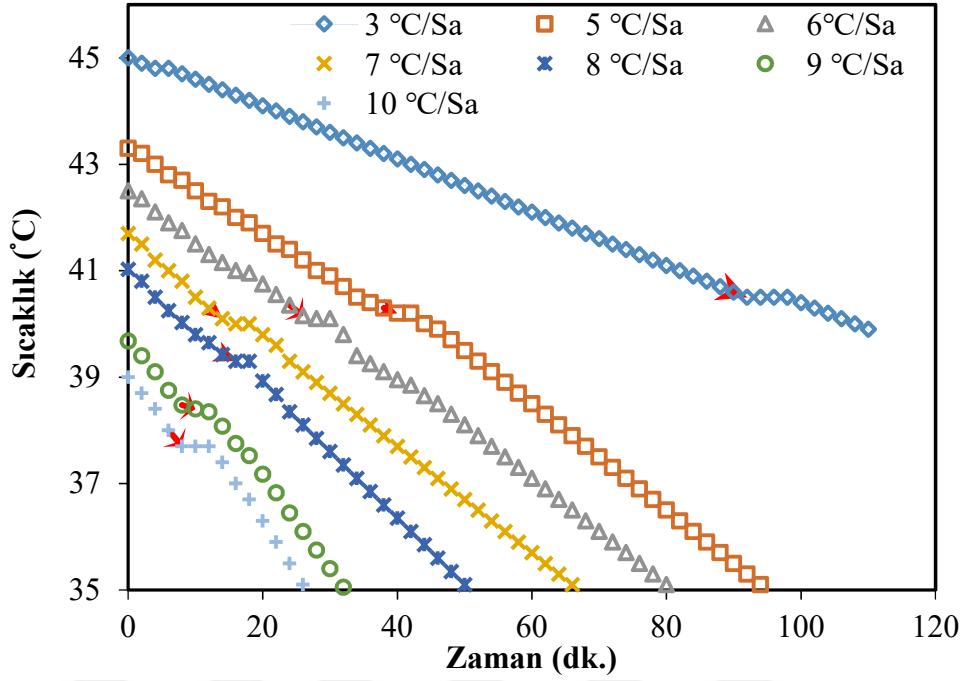
Şekil 4.2’de görüldüğü üzere nükleasyon sıcaklığının soğutma hızı ile değişimi hemen hemen lineerdir. 31.7°C ’de doymuş berrak çözelti 3°C/Sa soğutma hızı ile soğutulduğunda 29°C’de nükleasyon başlarken 10°C/Sa soğutma hızında nükleasyon 27°C’de başlamaktadır. Yani soğutma hızı arttıkça çözelti daha uzun süre aşırı doymuşlukla temasta olmadığından daha düşük sıcaklıklarda nükleasyonun başlamasına neden olmaktadır. Şekil 4.3 ise 41.8 °C’de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı soğutma hızlarındaki sıcaklıklarının zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde farklı lineer soğutma hızlarında doğrulardaki kırılmalar nükleasyonun olduğu sıcaklıkları göstermektedir. Soğutma hızı arttıkça daha düşük sıcaklıklara inilebilmektedir. Bu davranış 31.7°C sıcaklıkta yapılan deneyin bir benzeridir. Şekil 4.3’deki veriler kullanılarak soğutma hızına karşılık nükleasyon

sıcaklığı, doyumluk sıcaklığı ve metastabil bölge genişliği değerlerindeki değişimi veren Şekil 4.4 elde edilmiştir. Şekil 4.4 'de görüldüğü gibi nükleasyon sıcaklığı soğutma hızının artmasıyla birlikte düşmektedir. 3°C/Sa soğutma hızında nükleasyon sıcaklığı 40,5°C iken 10 °C/Sa soğutma hızında 37,5 °C ye kadar nükleasyon sıcaklığı düşmektedir.

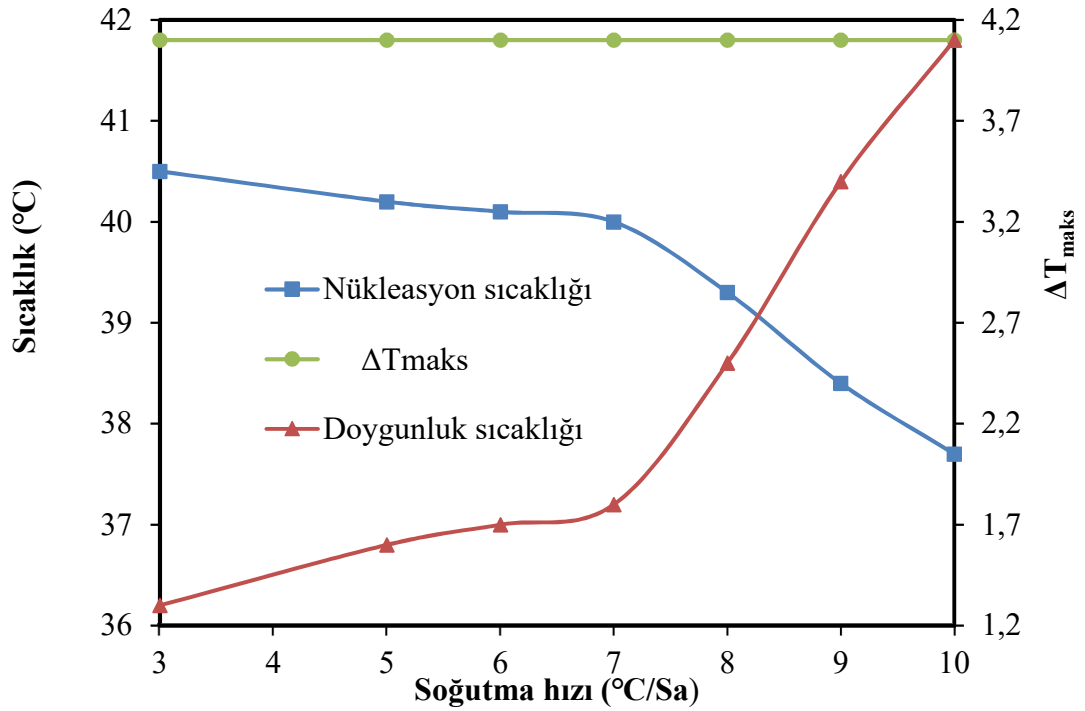
Şekil 4.4'de nükleasyon sıcaklığının soğutma hızı ile değişimi iki farklı davranış şeklinde kendini göstermektedir. Birinci bölge 3-7 °C/Sa soğutma hızı aralığında, ikinci bölge ise 7-10 °C/Sa soğutma hızı aralığında gerçekleşmektedir. Farklı bölge oluşmasının temel sebebi soğutma hızı arttıkça çözeltinin daha yüksek aşırı doyumluğa sahip olması nedeniyle ardışık nükleasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Zira soğutma hızı arttıkça çözelti daha yüksek aşırı doyumluklara çıkmakta ve birdenbire bu aşırı doyumluğu ani olarak bırakmaktadır. İkinci bölgedeki eğimin birinci bölgeden yüksek olması bunu kanıtlamaktadır.

Şekil 4.3 ise 41.8 °C'de doyum sodyum tetrafloroborat çözeltisinin farklı soğutma hızlarındaki sıcaklıklarının zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde farklı lineer soğutma hızlarında doğrulardaki kırılmalar nükleasyonun olduğu sıcaklıkları göstermektedir. Soğutma hızı arttıkça daha düşük sıcaklıklara inilebilmektedir. Bu davranış 31.7°C sıcaklıkta yapılan deneyin bir benzeridir. Şekil 4.3'deki veriler kullanılarak soğutma hızına karşılık nükleasyon sıcaklığı, doyumluk sıcaklığı ve metastabil bölge genişliği değerlerindeki değişimi veren Şekil 4.4 elde edilmiştir. Şekil 4.4 'de görüldüğü gibi nükleasyon sıcaklığı soğutma hızının artmasıyla birlikte düşmektedir. 3°C/Sa soğutma hızında nükleasyon sıcaklığı 40,5°C iken 10 °C/Sa soğutma hızında 37,5 °C ye kadar nükleasyon sıcaklığı düşmektedir.

Şekil 4.4'de nükleasyon sıcaklığının soğutma hızı ile değişimi iki farklı davranış şeklinde kendini göstermektedir. Birinci bölge 3-7 °C/Sa soğutma hızı aralığında, ikinci bölge ise 7-10 °C/Sa soğutma hızı aralığında gerçekleşmektedir. Farklı bölge oluşmasının temel sebebi soğutma hızı arttıkça çözeltinin daha yüksek aşırı doyumluğa sahip olması nedeniyle ardışık nükleasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Zira soğutma hızı arttıkça çözelti daha yüksek aşırı doyumluklara çıkmakta ve birdenbire bu aşırı doyumluğu ani olarak bırakmaktadır. İkinci bölgedeki eğimin birinci bölgeden yüksek olması bunu kanıtlamaktadır.



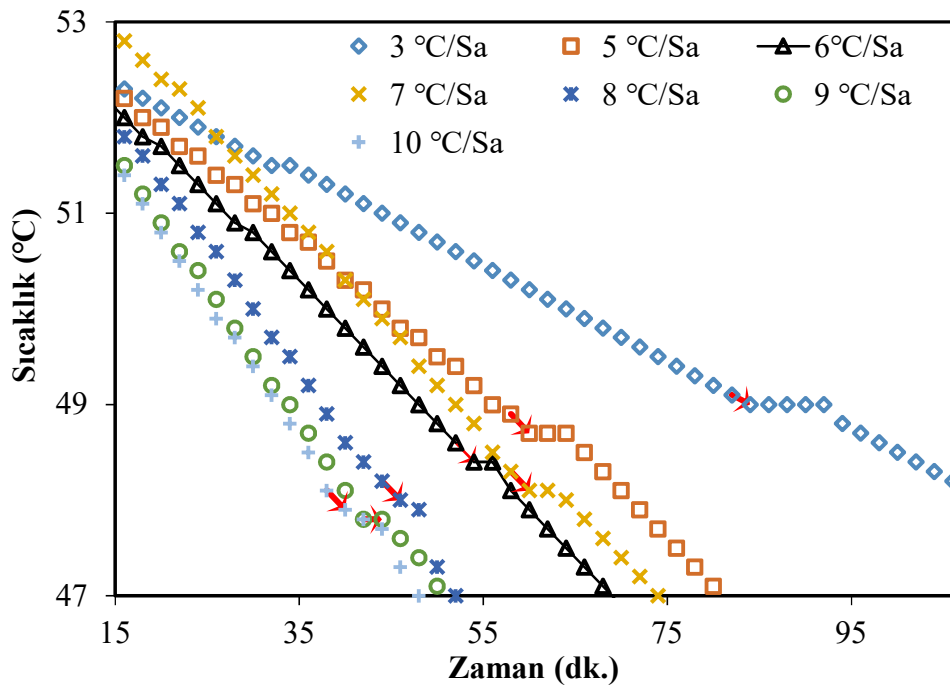
Şekil 4.3. 41.8°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı soğutma hızlarında çözelti sıcaklığının zamanla değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm)



Şekil 4.4. 41.8°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin nükleasyon sıcaklığının farklı soğutma hızları ile değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm)

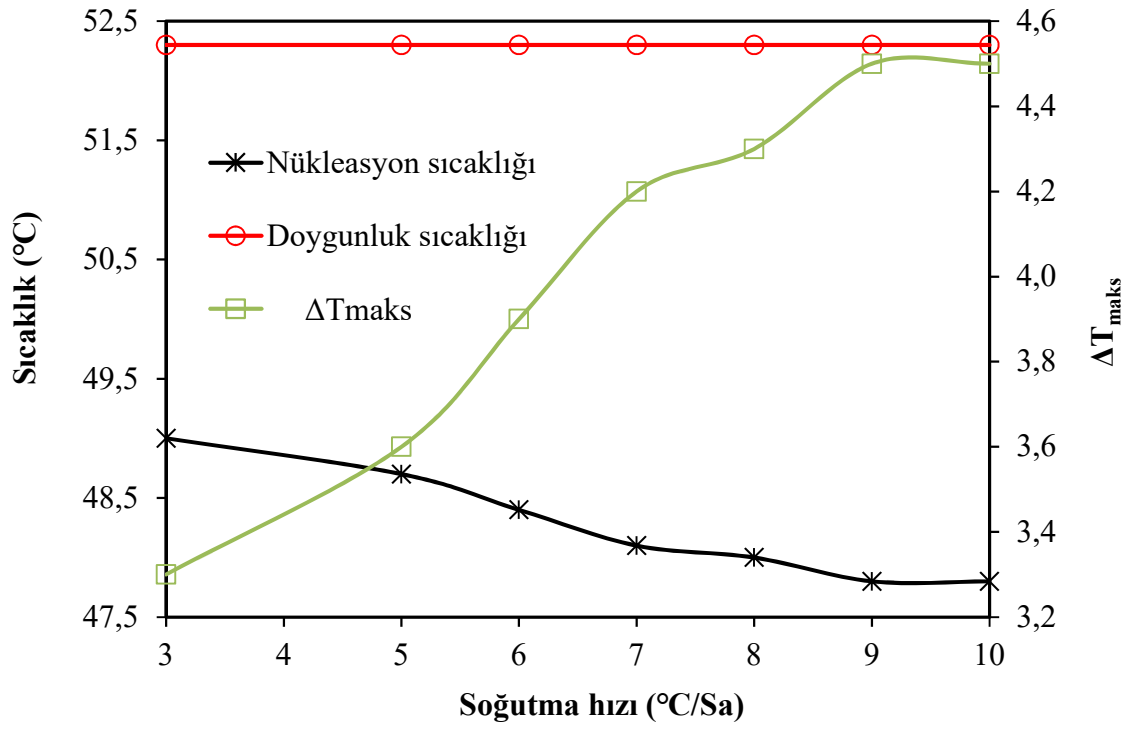
Şekil 4.5'de ise 52.3°C'de doymuş olan sodyum tetrafloroborat çözeltisi farklı soğutma hızlarında soğutulduğunda nükleasyon farklı sıcaklıklarda

gerçekleşmektedir. 3°C/Sa soğutma hızı ile soğutulduğunda çözeltiye ait nükleasyon sıcaklığı 49°C civarında gerçekleşirken, 10°C/Sa hızında soğutulduğunda ise 47,5 °C sıcaklığında nükleasyon gerçekleşmektedir. Şekil 4.5’deki veriler kullanılarak soğutma hızına karşılık nükleasyon sıcaklığı, doygunluk sıcaklığı ve metastabil bölge genişliği değerlerindeki değişimi veren Şekil 4.6 elde edilmiştir. Şekil 4.6’da daha önceki doygun sıcaklıklarda olduğu gibi 7°C/Sa soğutma hızına kadar birincil nükleasyon bölgesi daha yüksek soğutma hızlarında ise ikincil nükleasyon oluşmaktadır.

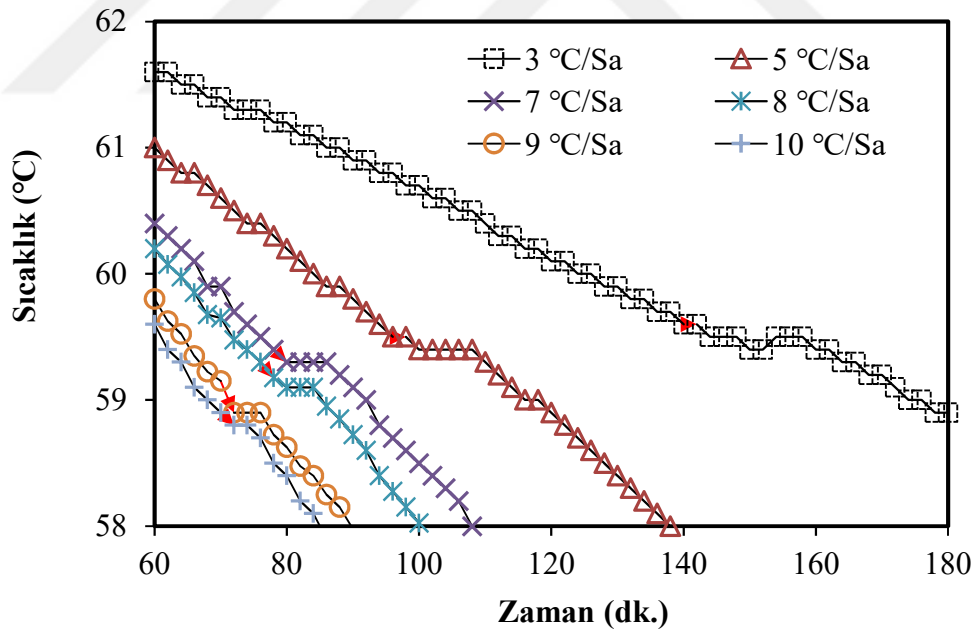


Şekil 4.5. 52.3°C’de doygun sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı soğutma hızlarında çözelti sıcaklığının zamanla değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm)

61°C de doygun sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin sabit karıştırma hızında farklı soğutma hızlarında çözelti sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde 7 °C/Sa soğutma hızına kadar nükleasyon sıcaklığının soğutma hızı ile değişimi lineer iken daha yüksek soğutma hızlarında dlineerlikten sapmalar başlamaktadır. Bunun durumun nedeni soğutma hızının belirli bir değerin üzerinde olması durumunda daha kısa zamanda daha alt sıcaklıklara düşebilmesi ve çözeltinin daha yüksek aşırı doygunluklara sahip olması son olarak ardışık birincil ve ikincil nükleasyonun oluşması ile açıklanabilir.



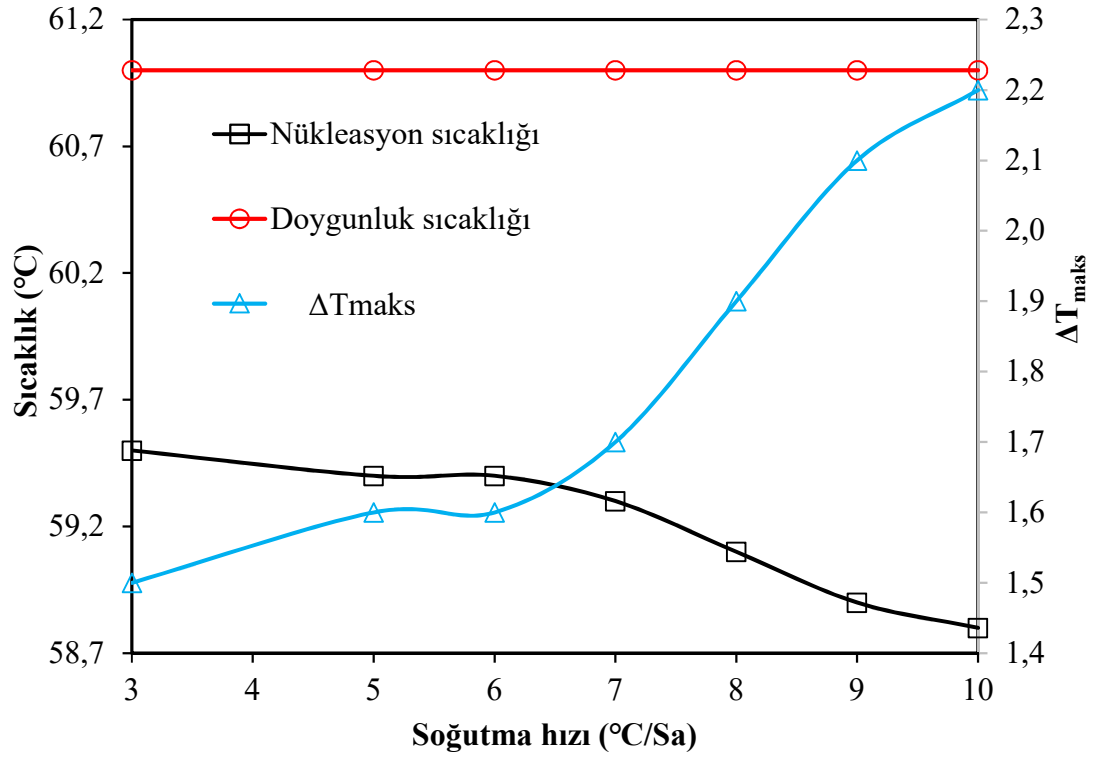
Şekil 4.6. 52.3°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin nükleasyon sıcaklığının farklı soğutma hızları ile değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm)



Şekil 4.7. 61°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı soğutma hızlarında çözelti sıcaklığının zamanla değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm)

Şekil 4.7'deki veriler kullanılarak soğutma hızına karşılık nükleasyon sıcaklığı, doymuşluk sıcaklığı ve metastabil bölge genişliği değerlerindeki değişimi veren Şekil 4.8 elde edilmiştir.

Yani yüksek soğutma hızlarında çözeltideki moleküller bir araya gelerek nükle oluşması için gerekli zaman aralığında hızlı soğutma nedeniyle çözelti daha çok soğumakta ve bunun son olarak nükleasyon sıcaklığı düşük görünmektedir.



Şekil 4.8. 61°C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin nükleasyon sıcaklığının farklı soğutma hızları ile değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm)

Çözeltide aşırı doymuşluk artışından dolayı ani nükleasyon gerçekleşmekte ve saf çözeltide birincil nükleasyon oluşurken oluşan nükleiler katı-sıvı arayüzey gerilimini ve nükle oluşması için gereken enerjiyi düşürerek ikincil nükleasyonun oluşmasına neden olmaktadır. Aynı davranışın 31,7°C'de doymuş çözeltide görülmemesinin nedeni ise bu sıcaklıklarda çözeltideki aşırı doymuşlukların yüksek sıcaklıklara göre düşük olması ile açıklanabilir.

Sodyum tetrafloroboratın saf çözeltileri ile yapılan nükleasyon çalışmalarında 31,7 °C sıcaklıktaki doymuş çözelti için sadece bir bölgede (birincil nükleasyon) gerçekleşirken, 41,8, 52,3 ve 61°C sıcaklıklarda doymuş çözeltilerde ise 7°C/Sa soğutma hızının üzerine çıkıldığında nükleasyon hızı artmaktadır. Bu durum, aşırı soğutma hızının artmasının doğal bir sonucudur. Birinci bölgede soğutma hızı ikinci bölgedeki soğutma hızından nispeten daha yavaş olduğu için nükleasyon daha düşük sıcaklıklara inerken, ikinci bölgede ise nükleasyon sıcaklık aralığı daha düşük

sıcaklıklara inmesine rağmen labil bölgeye girildiği için ani nükleasyon kaçınılmaz olmaktadır.

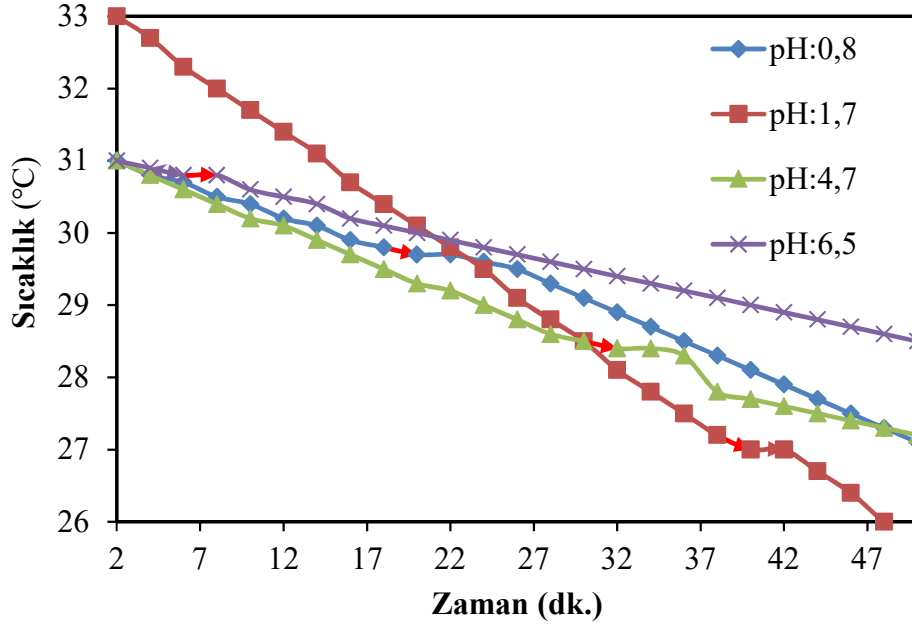
4.1.2. Sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı pH ve safsızlık derişimi değerleri için yapılan nükleasyon çalışmaları

Endüstriyel üretimlerde kristalizasyonu etkileyen en önemli parametrelerden birisi olan nükleasyon; elde edilen kristallerin partikül boyut dağılımı, aglomerasyon ve kekleşmesinde önemli rol oynar. Fakat nükleasyonu, çözeltinin pH değişimi ve çözeltide bulunan safsızlıklar önemli ölçüde etkilemektedir. Bazı safsızlıklar çözelti nükleasyonunun metastabil bölgesini genişleterek tamamen bloke etmekte (reçellere konulan limon tuzunda olduğu gibi), bazıları da metastabil bölge genişliğini o kadar daraltmaktadırlar ki çözeltide bulunan bütün aşırı doymunluk ani olarak nüklei oluşturmakta ve bu nükleiler büyüyerek kristal olarak çökmektedir. Bu durum da filtrasyon sitemini tamamen tıkanmasına neden olmaktadır. Bir kristal sisteminde safsızlıkların bulunması kristalin büyümesini oldukça etkiler. Bazı safsızlıklar büyümeyi engellerken, bazıları ise arttırmaktadır. Bazı safsızlıklar çok düşük derişimlerde etkisini gösterebilirken bazı safsızlıkların ise etkili olabilmesi için çok büyük derişimlere ihtiyaç duyulmaktadır. Saf ortamda kristal büyütme kinetiği belirlenirken çözücü ve kinetiği incelenecek madde dışında başka bir şey bulunmamalıdır. Kristalizasyon ortamında bulunan safsızlıkların etkileri; büyüme, nükleasyon ve habit değişimi olmak üzere üç ana grupta toplanabilir. Çözeltide pH değişiminin etkinliği oldukça önem arz etmektedir. Özellikle de kristallendirilecek ürün bir asit baz reaksiyonu son oluşmuş ise ister istemez reaktanların birinin fazla kullanılması gerekmekte ve bunun son olarak çözeltinin pH değeri de elde edilen ürünün saf çözeltisinin pH değerinden farklı olmaktadır.

Yapılan metastabil bölge çalışmalarında 31.7 °C’de doymun saf sodyum tetrafloroborat çözeltisinin pH değeri 1.7’dir. Bu pH değerinin üstünde ve altında nükleasyon ve doymunluk sıcaklıklarının nasıl değiştiğinin belirlenebilmesi için 0.1M NaOH ve 0.1M HCl çözeltilerinden damla damla ilave edilip herhangi bir noktada pH değeri ölçülmekte deneyler bu pH değerinde gerçekleştirilmektedir.

Şekil 4.9’da farklı pH değerlerine sahip 31.7 °C’de doymun sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin 10 °C/Sa soğutma hızı ile soğutulduğunda zamanla sıcaklık değişimleri verilmiştir. Şekil 4.9’daki veriler kullanılarak farklı pH değerlerindeki sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin metastabil bölge genişliği ve nükleasyon sıcaklığının pH

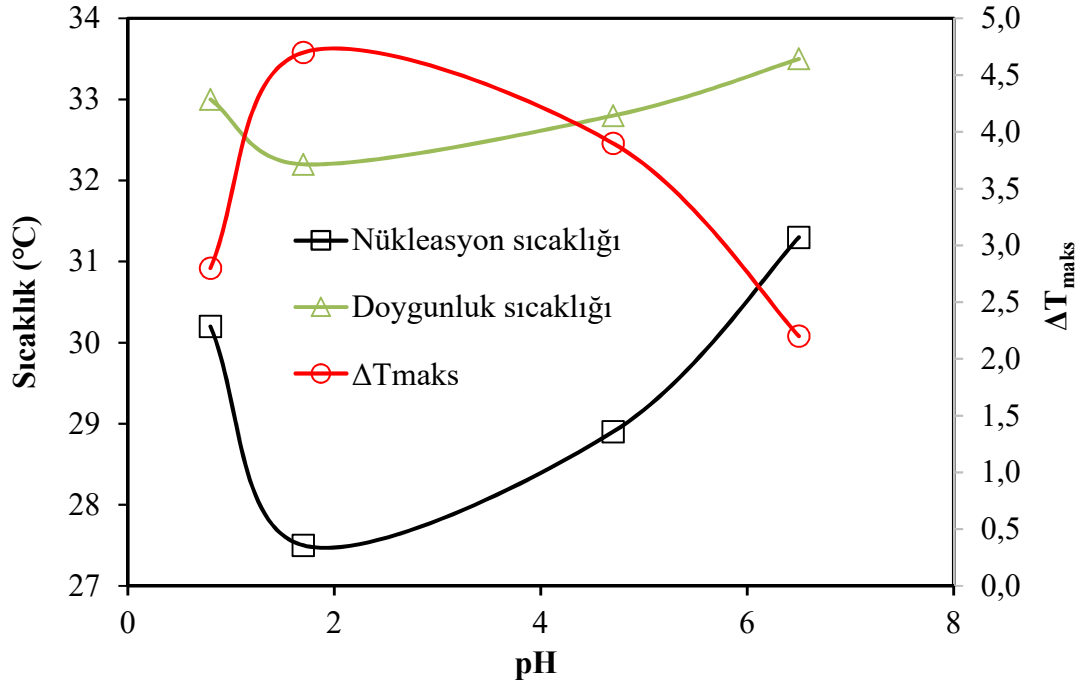
ile değişimi değerleri şekil 4.10'da verilmiştir. şekil 4.10'da görüldüğü gibi sodyum tetrafloroborat saf   z ltisinin pH değeri 1.7'den 0.8'e düştüğünde metastabil bölge genişliğide 4.7 C'den 2,8 C'ye inmektedir.   z ltinin pH değeri yükseldikçe metastabil bölge genişliği düşmekte ve çözülti pH'ı 6.5'a ulaştığında çözültinin metastabil bölge genişliği 2.2  C'ye kadar düşmektedir.



şekil 4.9. Farklı pH değerlerindeki sodyum tetrafloroborat   z ltlerinin sıcaklığının zamanla değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, soğutma hızı: 10  C/Sa)

Sonuç olarak çözültinin pH değerinin düşmesi veya yükselmesi metastabil bölge genişliğini daraltmakta bu durumun ise endüstriyel üretimde partikül boyutunun kontrolünde sorun oluşturacağı düşünülmektedir. Metastabil bölge genişliğinin daralması ani nükleasyonun oluşumuna neden olacak ve oluşan kristal taneciklerinin kristalizasyon akış sistemlerinin tıkanmasında ve filtrasyonunda sorun oluşturma olasılığını artıracaktır.

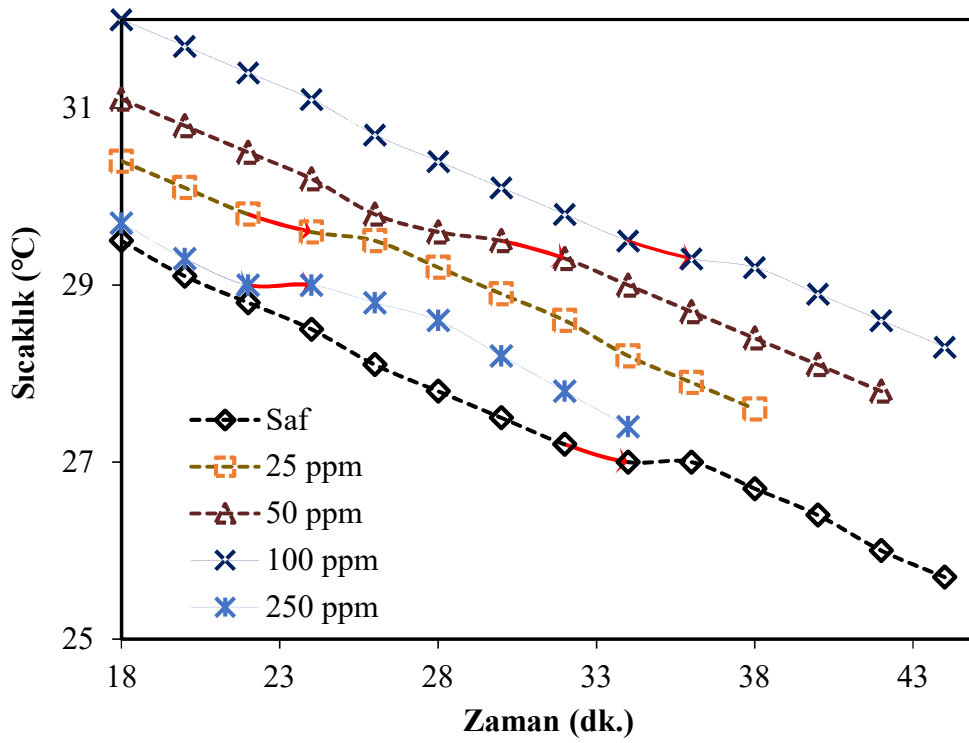
Nükleasyonu etkileyen diğer bir parametre ise çözültide bulunan safsızlıkların metastabil bölge genişliğine etkisidir. Zira çözültide kalsiyum klorür, magnezyum klorür safsızlıkları sudan gelen safsızlıklar olup kristalizasyon ortamında kaçınılmaz olarak bulunurlar. Kristalizasyon ortamında safsızlıkların bulunmasının nükleasyon üzerine çok değişik etkileri vardır.



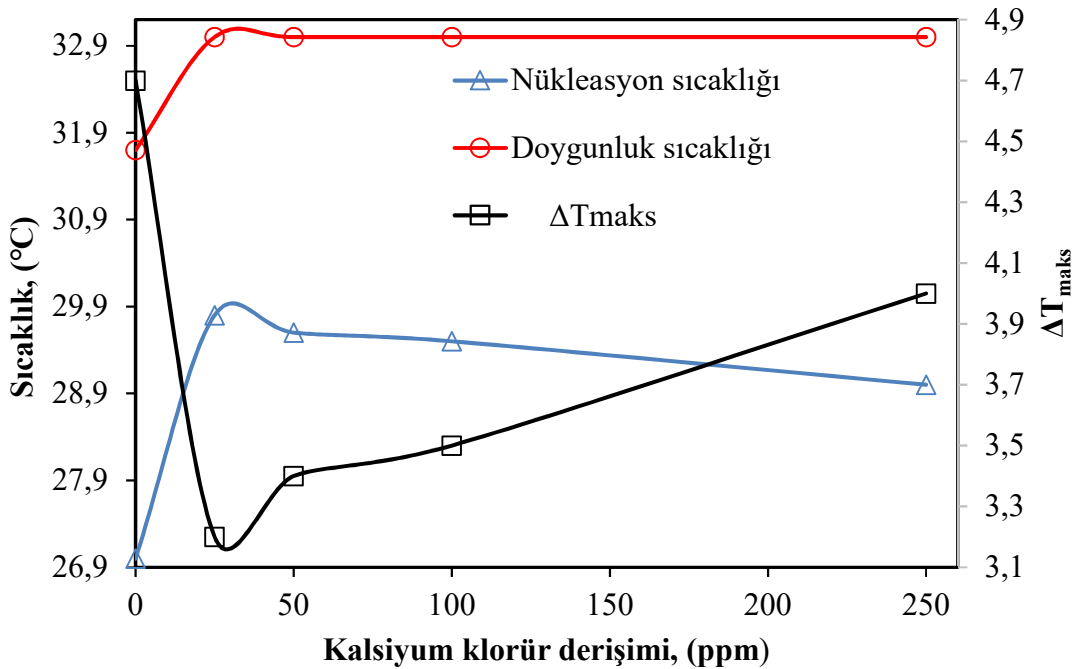
Şekil 4.10. Farklı pH değerlerindeki sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin metastabil bölge genişliği ve nükleasyon sıcaklığının pH ile değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, soğutma hızı: 10 °C/Sa)

31,7 °C'de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin farklı miktarlarda kalsiyum safsızlığı içeren çözeltiler 10 °C/Sa soğutma hızı ile soğutulduğunda çözelti sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.11'de de görüldüğü gibi nükleasyon sıcaklığına ulaşıldığında ortam sıcaklığı sabit kalmaktadır.

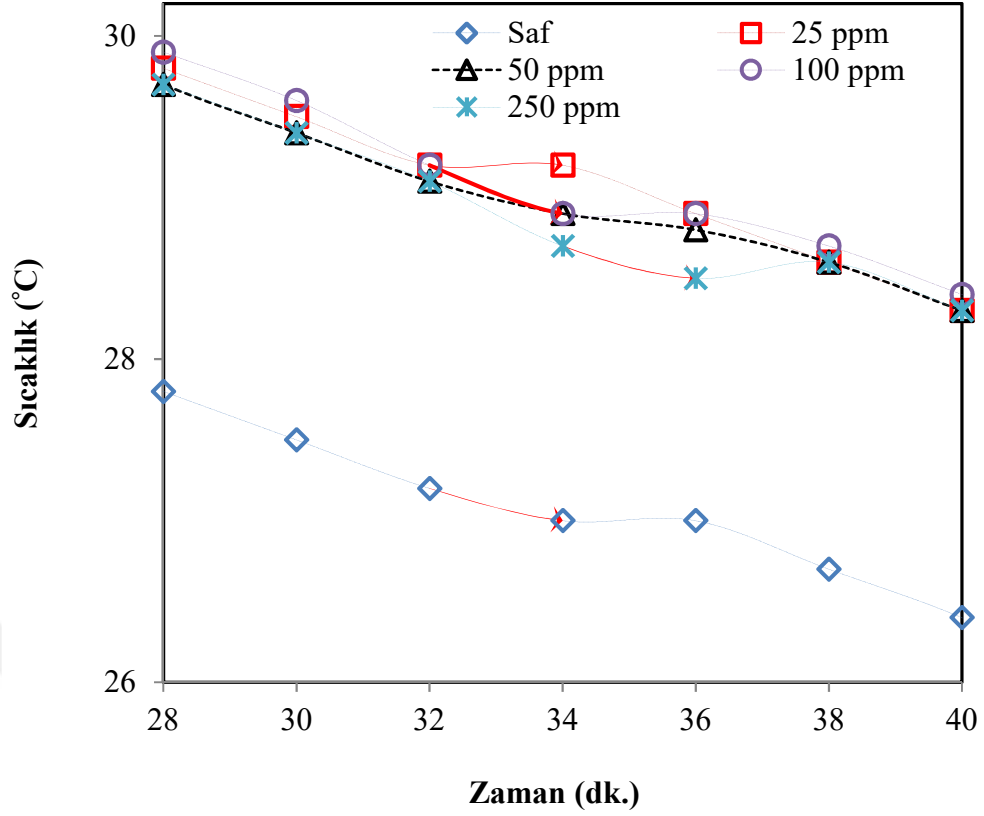
Şekil 4.12 doymuşluk sıcaklıkları ve Şekil 4.11'den yararlanılarak elde edilen verilerden oluşturulmuştur. Şekil 4.12 incelendiğinde çözeltideki kalsiyum safsızlığı arttıkça çözeltinin doymuşluk sıcaklığı 31,7 °C'den 33 °C'ye çıkmaktadır. 25 ppm kalsiyum klorür safsızlığı içeren çözeltinin metastabil bölge genişliği daralmakta diğer bir deyişle metastabil bölge genişliği 3,2 °C'ye kadar düşmektedir. Fakat 250 ppm kalsiyum klorür varlığında ise metastabil bölge genişliği 4 °C'ye çıkmaktadır. Ayrıca Şekil 4.12'de nükleasyon sıcaklıklarının kalsiyum klorür safsızlığı ile başlangıçta yükseldiği ve çözeltideki kalsiyum klorür safsızlığı derişimleri arttıkça nükleasyon sıcaklık değerlerinin hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.11. Farklı kalsiyum klorür derişiminde sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin sıcaklığının zamanla değışimi (karıştırma hızı: 250 rpm, soğutma hızı: 10 °C/Sa)



Şekil 4.12. Sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin metastabil bölge, doygunluk ve nükleasyon sıcaklığının farklı kalsiyum klorür safsızlık miktarı ile değışimi (karıştırma hızı: 250 rpm, soğutma hızı: 10 °C/Sa)



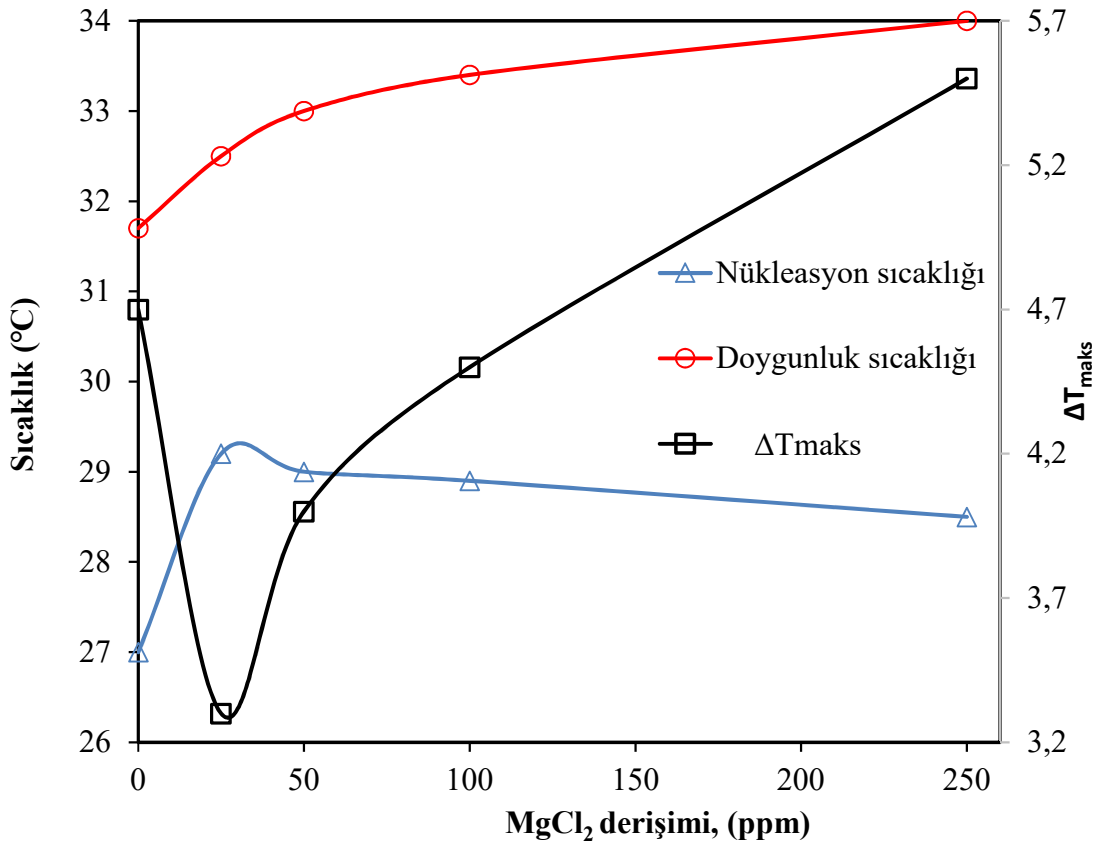
Şekil 4.13. Farklı magnezyum klorür derişiminde sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin sıcaklığının zamanla değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, soğutma hızı: 10 °C/Sa)

Sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin metastabil bölge genişliğine etkisi incelenen diğer bir safsızlık ise magnezyum klorür safsızlığı olup Şekil 4.13’de 10 °C/Sa soğutma hızı ile soğutulan çözeltinin sıcaklığının zamanla değişimi verilmiştir. Bu grafikte sıcaklığın sabit kaldığı noktalar nükleasyon sıcaklığı olarak bulunmuştur. Şekil 4.13’den elde edilen veriler kullanılarak Şekil 4.14’de nükleasyon, doyumluk ve metastabil bölge genişliği sıcaklıklarının magnezyum klorür derişimi ile değişimi verilmiştir. Kalsiyum klorür safsızlığında olduğu gibi magnezyum klorür safsızlığının da doyumluk sıcaklığını arttırdığı görülmektedir. Şekil 4.14 magnezyum klorür safsızlığının 25 ppm miktarda eklenmesi metastabil bölgeyi 3,3°C’ye daraltmakta iken safsızlık miktarı arttırıldıkça metastabil genişlik artmakta ve 250 ppm ilave edilmesi durumunda 5,5°C’ye çıkmaktadır. Deneyisel verilerden görüldüğü gibi magnezyum klorür ve kalsiyum klorür safsızlıkları metastabil bölge aralığına ve doyumluk sıcaklıklarına aynı doğrultuda etki etmektedir.

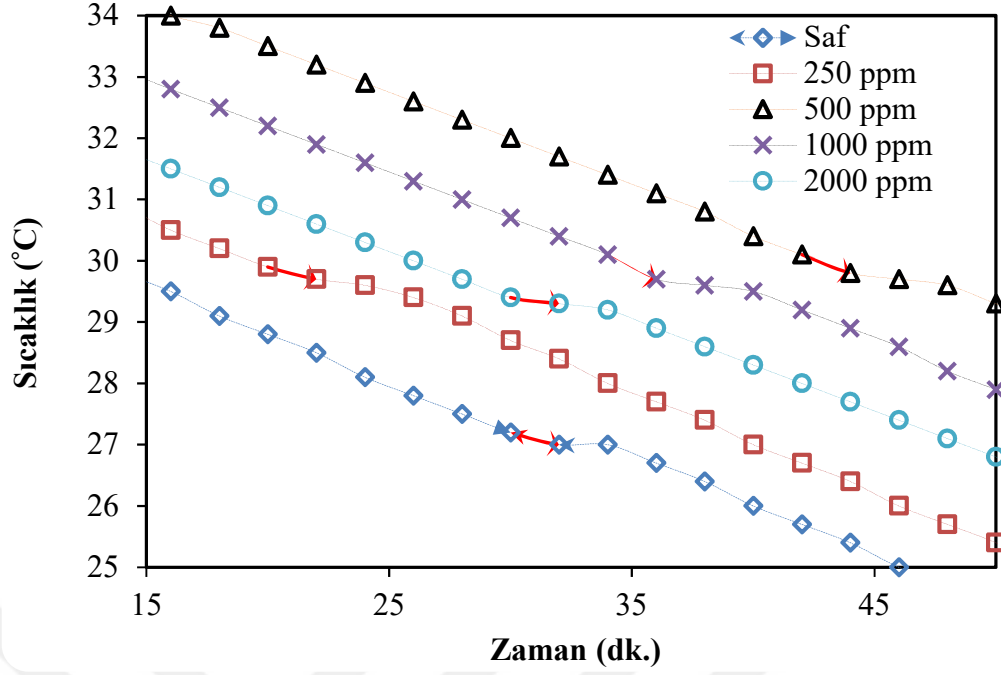
Sodyum tetrafloroborat doyum çözeltisinin farklı derişimlerde sodyum klorür safsızlığı içeren çözeltilerde sıcaklığın-zamanla değişimi Şekil 4.15’te verilmiştir. Elde

edilen doygunluk sıcaklıkları ve Şekil 4.15'deki veriler yardımı ile Şekil 4.16 oluşturulmuştur. Kalsiyum klorür ve magnezyum klorür safsızlıklarını içeren çözeltilerde olduğu gibi sodyum klorür safsızlığı genel olarak nükleasyon sıcaklığını artırmakta fakat çözeltideki safsızlık derişimi arttıkça nükleasyon sıcaklığı düşmektedir. Buna paralel olarak metastabil bölge genişliği de artmaktadır.

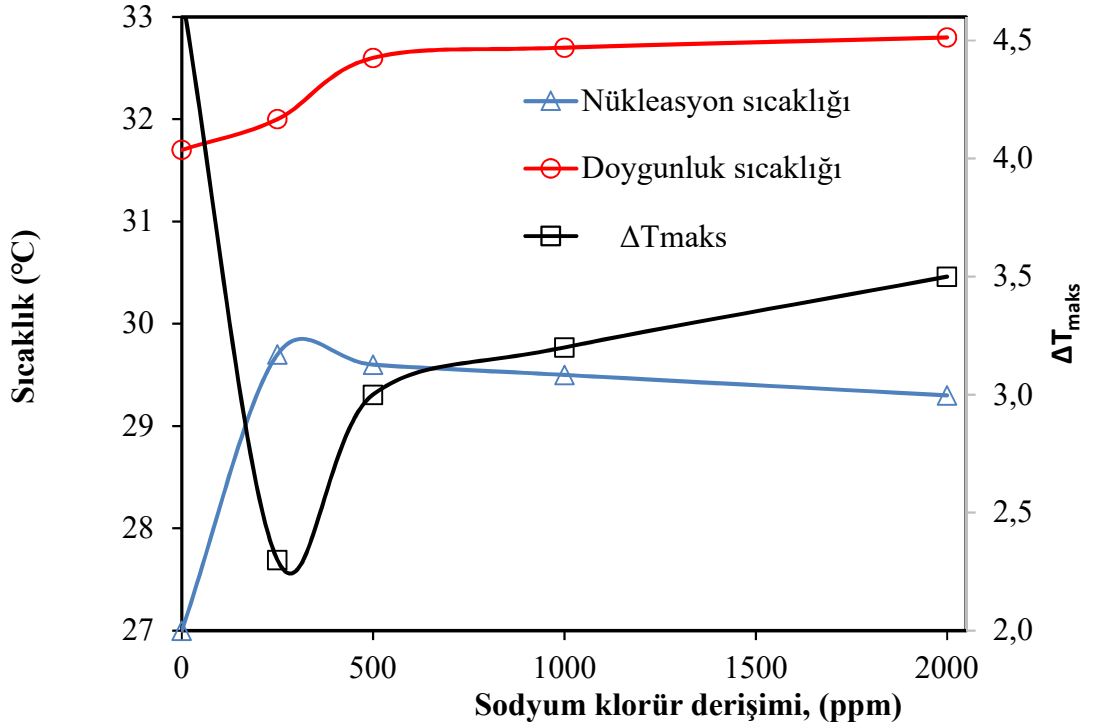
Sonuç olarak safsızlığın çözelti ortamında bulunmasının çok çeşitli etkileri olduğu bir gerçektir. Birçok durumda, küçük miktarlardaki safsızlıkların kristal morfolojisi, nükleasyonu ve büyümesi üzerine büyük etkileri vardır. Özellikle endüstriyel kristalizasyon proseslerinde çözücü içerisinde bulunan veya reaksiyon son ortaya çıkan safsızlıklar, kristalizasyonun üretim şartlarını etkileyen sıcaklık, aşırı doygunluk ve reaktörde kalma zamanı gibi faktörleri oldukça etkilemektedir. Kristalin habiti, kristalin her bir yüzeyinin büyüme hızıyla alakalı olup safsızlıkların ve çözücünün etkisi oldukça fazladır.



Şekil 4.14. Metastabil bölge, doygunluk ve nükleasyon sıcaklığının magnezyum klorür safsızlık miktarı ile değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, soğutma hızı: 10 °C/Sa)



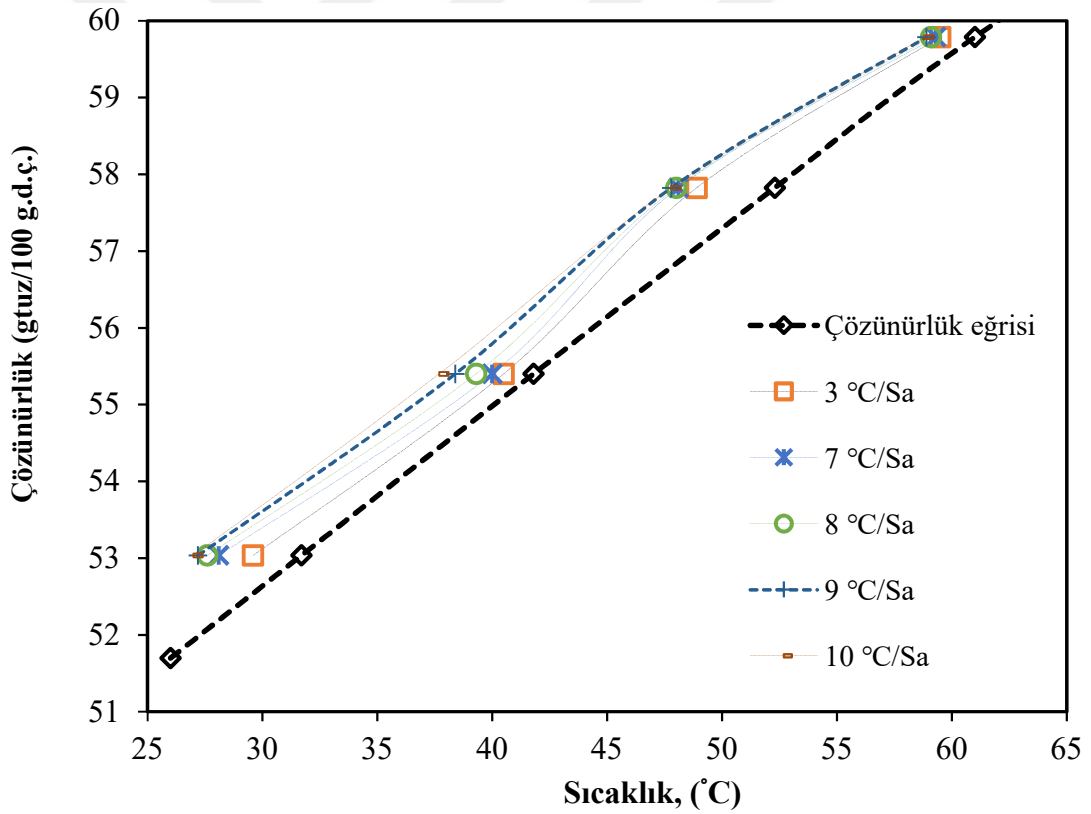
Şekil 4.15. Farklı sodyum klorür derişiminde sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin sıcaklığının zamanla değışimi (karıştırma hızı: 250 rpm, soğutma hızı: 10 °C/Sa)



Şekil 4.16. Metastabil bölge, doyumluk ve nükleasyon sıcaklığının sodyum klorür safsızlık miktarı ile değışimi (karıştırma hızı: 250 rpm, soğutma hızı: 10 °C/Sa)

4.1.3. Metastabil Bölge Genişliğinin Soğutma Hızı İle Değişimi

Çözeltinin maksimum aşırı doyumlukta olan sınır hali ile çözünürlük sınırı arasında kalan bölge olarak tanımlanan metastabil bölge; safsızlık miktarına, hidrodinamik şartlara ve aşırı doyumluk verme hızına (soğutma hızı) bağlı olarak değişmektedir. Sodyum tetrafloroborat bileşiğinin farklı doyumluklarda hazırlanan çözeltilerinin metastabil bölge genişliği üzerine soğutma hızının etkisi Şekil 4.17’de verilmiştir. Şekil 4.17’den görüleceği üzere soğutma hızı arttıkça metastabil bölge genişliği de artmaktadır. 31.7°C doyumluktan 61°C doyumluğa doğru gidildikçe soğutma hızına bağlı olarak nükleasyon sıcaklıkları arasındaki fark azalmaktadır. Bu durumda yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilecek kristalizasyon işlemlerinde başlangıç nüklei sayısının fazla olmasından ve ani çökmelerden dolayı göreceli olarak büyük boyutlu kristallerin oluşması beklenmemektedir.



Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklarda doyum sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin metastabil bölge genişliğinin soğutma hızı ile değişimi

4.2. Sodyum tetrafloroborat ile ilgili yürütülen indüksiyon periyodu çalışmaları

4.2.1. Saf sodyum tetrafloroborat çözeltileri ile yapılan indüksiyon periyodu çalışmaları

Metastabil bölge genişliği politermal ve izotermal olmak üzere iki farklı metot ile bulunabilir. Önceki bölümde politermal yöntem ile metastabil bölge bulunmuştur. Bu bölümde ise farklı özelliklerdeki çözeltilerin indüksiyon periyodu yani izotermal metot ile metastabil bölge aralığı tespit edilmiştir. Metastabil bölge genişliğini etkileyen parametrelerden aşırı doygunluk en önemli parametredir. Aşırı doygunluk değeri değiştikçe metastabil bölge bundan etkilenmektedir.

Bir çözeltinin metastabil bölge genişliğindeki sıcaklığına çok hızlı inilip o sıcaklıkta nükleasyon oluşana kadar beklenen süre indüksiyon periyodu olarak bilinmektedir. Aşırı doygunluğun artmasıyla indüksiyon periyodu düşmekte ve azalması ile artmaktadır. Bu olay aynı zamanda metastabil bölgenin izotermal olarak belirlenmesi anlamına da gelmektedir.

4.2.1.1. 31.7 °C’de doygun sodyum tetrafloroborat çözeltisi (112g/100mL-su) için elde edilen bulgular

Aşırı doygunluk oranı S olarak tanımlanmış ve aşağıdaki yöntemle göre bulunmuştur.

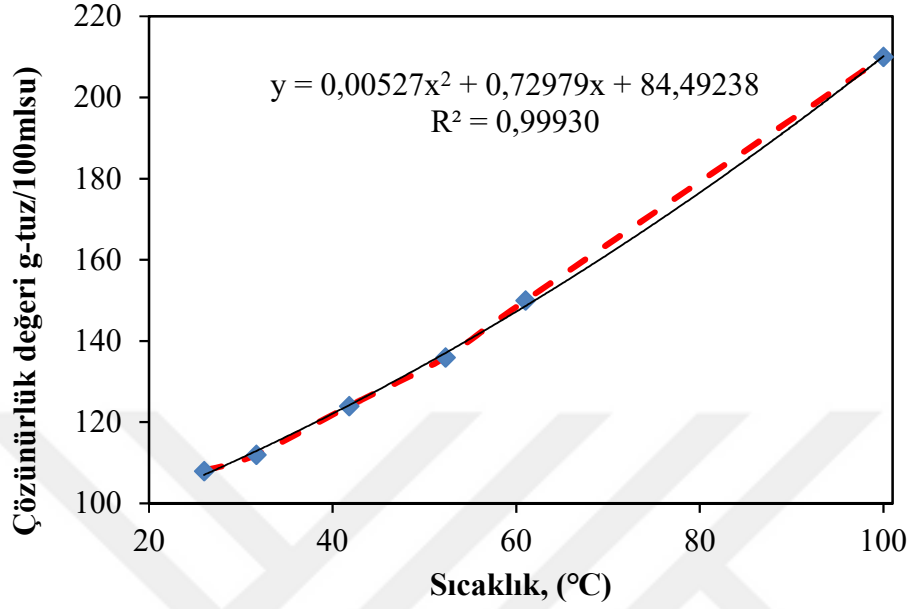
$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.66)$$

Burada C doygunluk derişimi C* ise verilen metastabil bölge aralığındaki sıcaklığa ait derişim değerini sembolize etmektedir. Şekil 4.18’de sodyum tetrafloroborat’ın çözünürlüğünün sıcaklık ile değışimi verilmiştir. Grafikten elde edilen denklemden 31.7°C sıcaklıkdaki çözünürlük değeri 53,034g-tuz/100g çözelti olarak hesaplanmıştır. Çözeltinin soğutulurak getirildiğı metastabil bölgedeki sıcaklık değeri ise 27°C dir. Buna göre grafikteki denklemde 27°C yerine yazılırsa çözünürlük değeri 52,0023 g-tuz/100g-çözelti olur. Denklemden bu değerler yerlerine yazılırsa aşırı doygunluk oranı değeri;

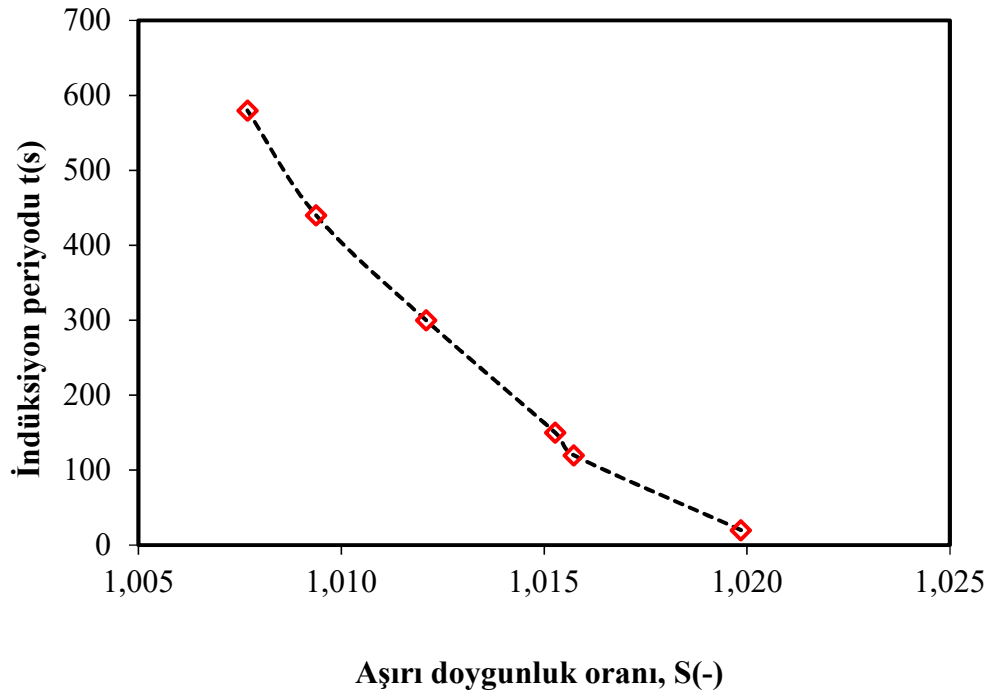
$$S = 53.034 / 52.0023 = 1.02 \text{ olur.}$$

Şekil 4.19 grafiğinde metastabil bölge aralığındaki farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları görülebilmektedir. Her bir farklı sıcaklıktak aşırı doygunluk oranı eşitlik (2.66)’ya göre hesaplanmıştır.

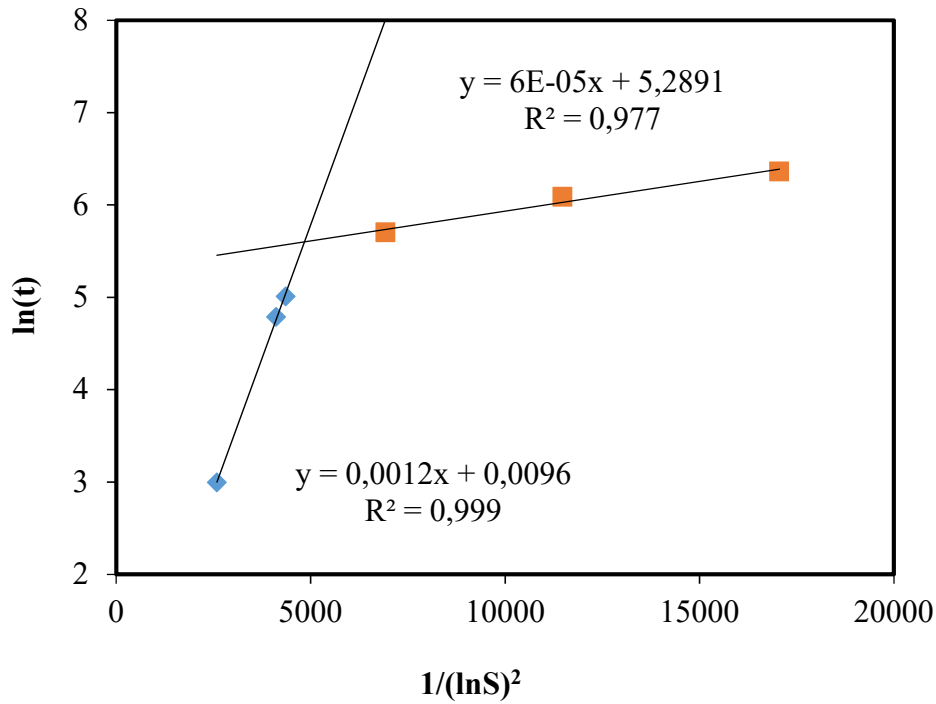
Şekil 4.19 aşırı doygunluk oranı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekil 4.19'a göre aşırı doygunluk oranı arttıkça indüksiyon periyodu da düşmektedir.



Şekil 4.18. Sodyum tetrafloroborat çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi[165]



Şekil 4.19. İndüksiyon periyodu ile aşırı doygunluk oranı arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250 rpm, 31,7°C'de doygun)



Şekil 4.20. $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250 rpm, 31,7°C’de doymun)

Deneysel verilerden yararlanılarak $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ değerleri arasında Şekil 4.20’de verimiştir(Eşitlik 31). Grafikteki doğruların eğiminin belli bir aşırı doymunluk oranından sonra azalması nükleasyon olayının heterojen olarak gerçekleşmeye başladığının bir göstergesidir. Deney sonuçları nükleasyonun bir kısmının homojen bir kısmının ise heterojen olmak üzere iki ayrı bölgede gerçekleştiğini göstermektedir.

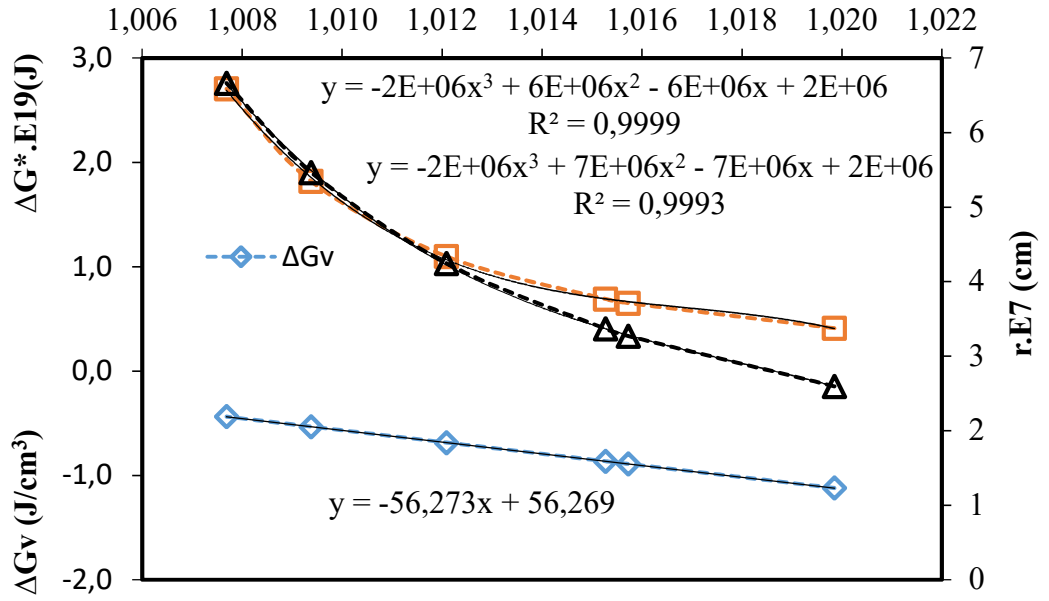
Şekil 4.20’de elde edilen doğruların eğiminden öncelikle yüzey gerilim enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra Eşitlik (2.32)’den yararlanarak termodinamik ve ilgili nükleasyon parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Tabloda hesaplanmış tüm termodinamik ve ilgili nükleasyon parametreleri için sırasıyla (2.32), (2.26), (2.27), (2.28), (2.29), (2.30) eşitliklerinden yararlanılmıştır. Bu eşitlikler tüm sıcaklık ve safsızlık türleri hesaplamalarında kullanılmıştır.

Çizelge 4.1’deki verilere göre homojen bölgeden heterojen bölgeye geçildiğinde çözeltinin yüzey gerilim değeri $1,5 \cdot 10^{-7}$ ’den $5,4 \cdot 10^{-8} \text{ J/cm}^2$ değerine düşmektedir. Heterojen nükleasyon teorisine göre çözeltide var olan nükleiler ortamda katalitik bir etkiyle yüzey gerilim enerjisini düşürerek nükleasyon hızını artırırlar. Ayrıca aşırı doymunluk oranı arttıkça nükleasyona olan istemlilik, dolayısıyla oluşum enerjinin mutlak değeri de artmaktadır.

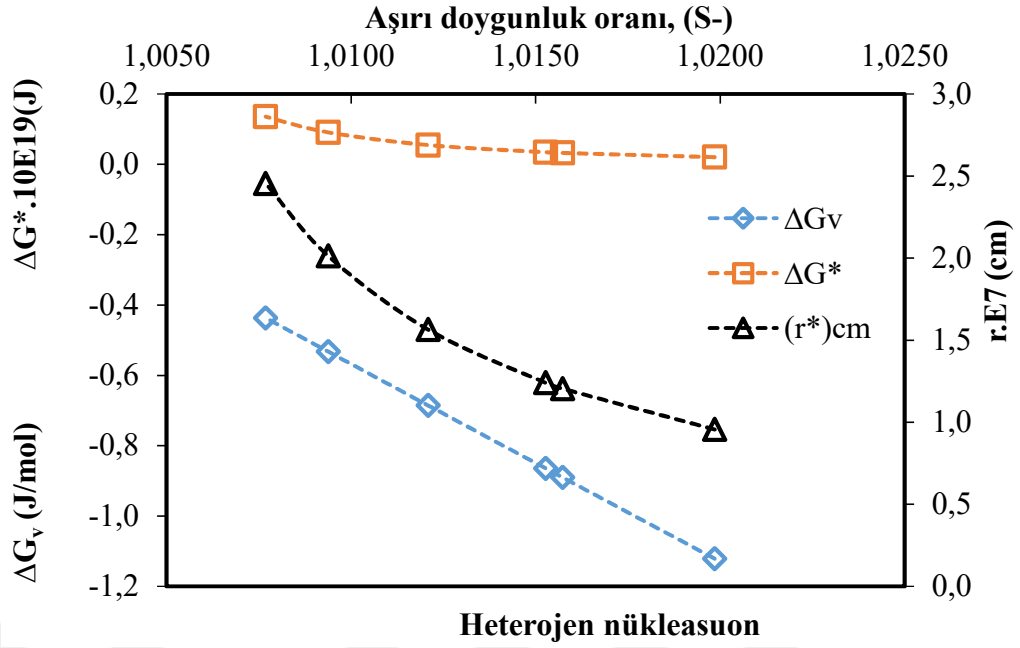
Çizelge 4.1. İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk verileri kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözeltiler için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250 rpm, 31,7°C’de doymun)

Homojen nükleasyon	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)10^7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
	1,0199	0,0197	-1,1211	0,4106	2,5960	992,3795	1,5E-07
	1,0157	0,0156	-0,8901	0,6514	3,2697	1982,7991	1,5E-07
	1,0153	0,0152	-0,8645	0,6905	3,3666	2164,3171	1,5E-07
	1,0121	0,0120	-0,6855	1,0982	4,2457	4341,1621	1,5E-07
	1,0094	0,0093	-0,5325	1,8202	5,4658	9262,4116	1,5E-07
	1,0077	0,0077	-0,4368	2,7054	6,6637	16784,3722	1,5E-07
Heterojen nükleasyon	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)10^7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
	1,0199	0,0197	-1,1211	0,0205	0,9564	49,6190	5,4E-08
	1,0157	0,0156	-0,8901	0,0326	1,2046	99,1400	5,4E-08
	1,0153	0,0152	-0,8645	0,0345	1,2403	108,2159	5,4E-08
	1,0121	0,0120	-0,6855	0,0549	1,5641	217,0581	5,4E-08
	1,0094	0,0093	-0,5325	0,0910	2,0136	463,1206	5,4E-08
	1,0077	0,0077	-0,4368	0,1353	2,4549	839,2186	5,4E-08



Homojen nükleasyon

Şekil 4.21. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymunluk oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, 31,7°C’de doymun)



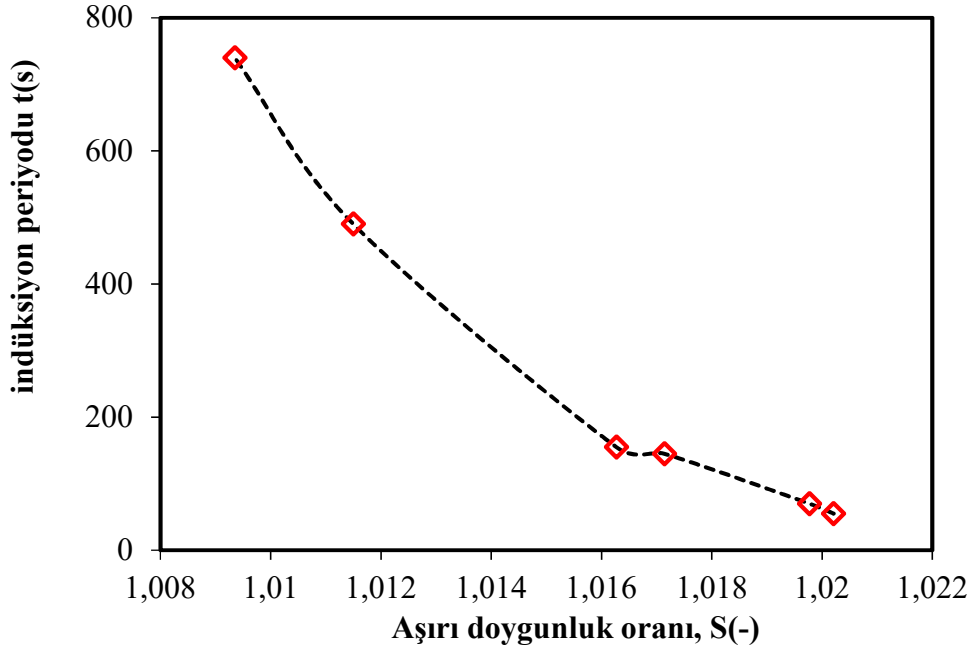
Şekil 4.22. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nüklei yarıçapının aşırı doymuluk oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, 31,7°C’de doymun)

Çizelge 4.1’den alınan veriler kullanılarak Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde nükleasyon için gerekli kritik enerji ve kritik nüklei yarıçapı değerlerinin aşırı doymuluk arttıkça azaldığı görülmektedir. Örnek olarak kritik nüklei oluşumu için aşırı doymuluk 1,0199 iken gerekli kritik enerji 4,1 E-20 J değerine düşerken, aşırı doymuluk 1,0077 iken ise gerekli kritik enerji 2,705E-19 J değerine yükselmektedir.

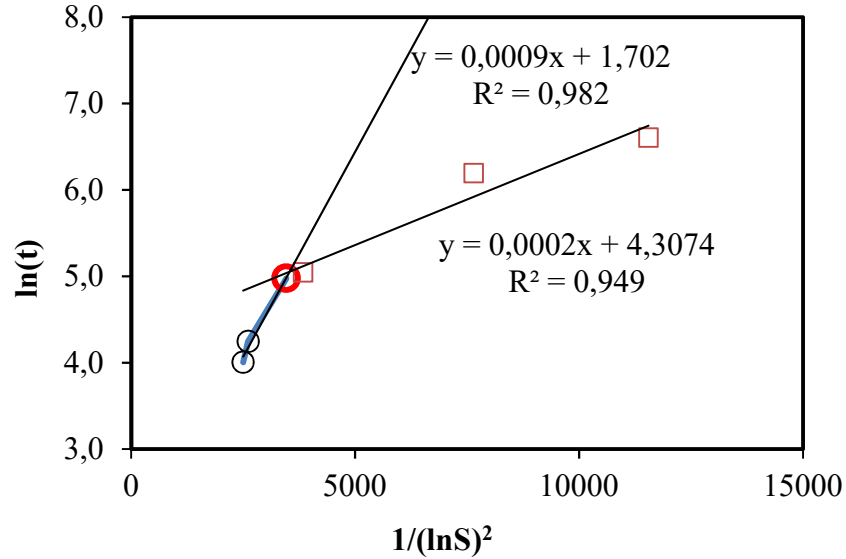
4.2.1.2. 41.8 °C’de doymun sodyum tetrafloroborat çözeltisi (124g/100mL-su) için elde edilen bulgular

Şekil 4.23 aşırı doymuluk oranı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Buna göre aşırı doymuluk oranı arttıkça indüksiyon periyodu da düşmektedir. Şekil 4.23’teki verilerden yararlanılarak Şekil 4.24 oluşturulmuştur. Şekil 4.24 incelendiğinde eğimin belli bir aşırı doymuluktan sonra azalması nükleasyon olayının homojen ve heterojen nükleasyon olmak üzere iki ayrı bölgede gerçekleştiğini göstermektedir. 41.8°C’de doymun sodyum tetrafloroborat çözeltileri kullanılarak yapılan indüksiyon periyodu deneylerinden elde edilen verilerden yararlanılarak hesaplanan termodinamik ve ilgili nükleasyon parametre değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

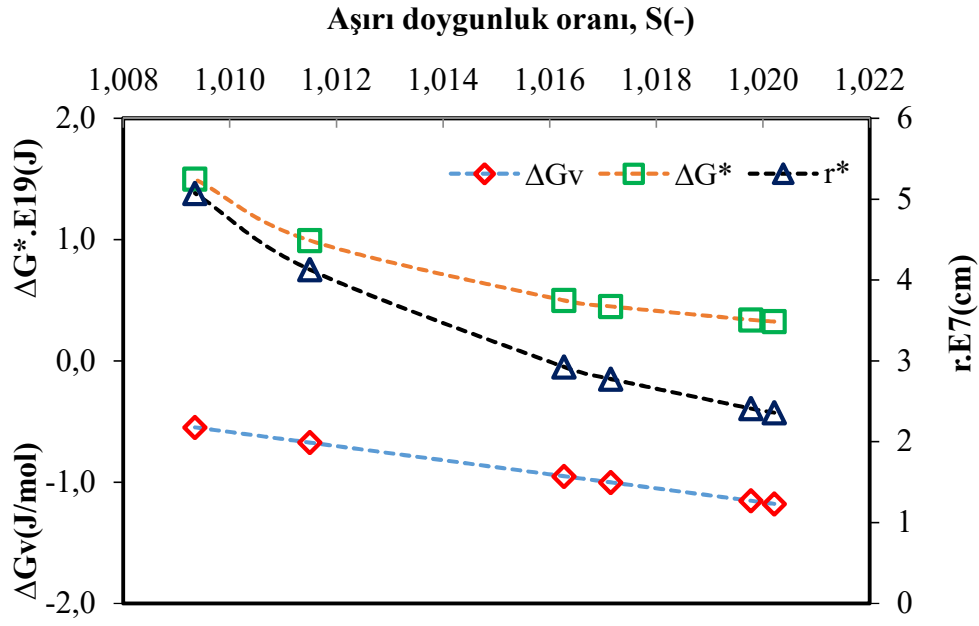
Çizelge 4.2'deki verilere göre homojen bölgeden heterojen bölgeye geçildiğinde çözeltinin yüzey gerilimi düşmektedir. Heterojen nükleasyon teorisine göre çözeltide var olan nükleiler ortamda katalitik bir etkiyle yüzey gerilim enerjisini düşürerek nükleasyon hızını arttırmırlar. Ayrıca aşırı doymunluk oranı arttıkça nükleasyona olan istemlilik, dolayısıyla oluşum enerjisinin mutlak değeri de artmaktadır.



Şekil 4.23. İndüksiyon periyodu ile aşırı doymunluk oranı arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250 rpm, 41,8°C'de doymun)

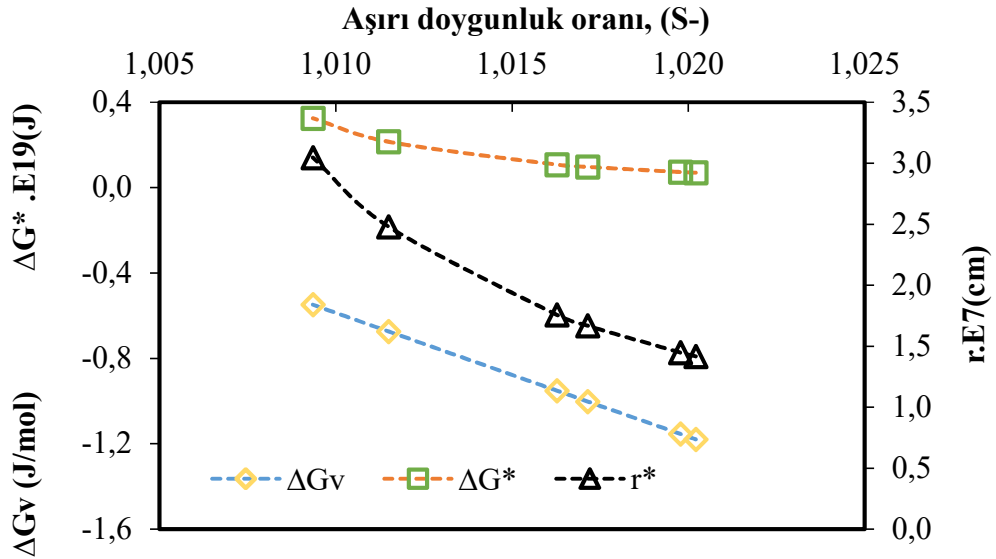


Şekil 4.24. $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki(karıştırma hızı: 250 rpm, 41,8°C'de doymun)



Homojen nükleasyon

Şekil 4.25. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymuluk oranı oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, 41,8°C’de doymun)



Heterojen nükleasyon

Şekil 4.26. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymuluk oranı oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, 41,8°C’de doymun)

Çizelge 4.2’den alınan veriler kullanılarak Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde nükleasyon için gerekli kritik enerji, kritik nüklei yarıçapı ve nüklei için gerekli kritik molekül sayısı değerlerinin aşırı doygunluk oranını arttıkça azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.2. İndüksiyon periyodu ve aşırı doygunluk verileri kullanılarak çeşitli aşırı doygun çözelti için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler(karıştırma hızı: 250 rpm, 41,8°C’de doygun)

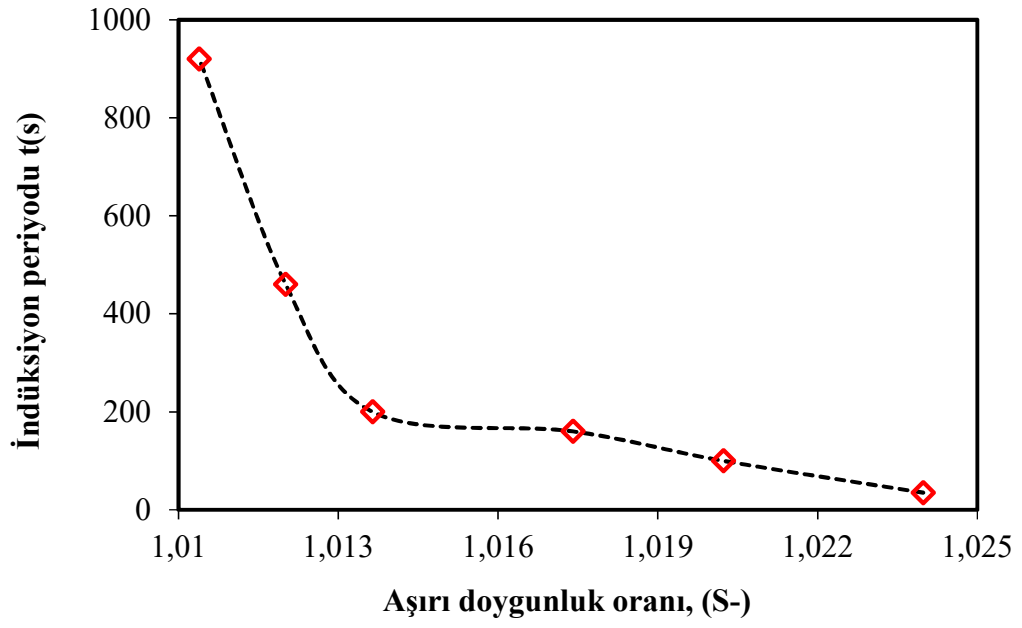
Homojen nükleasyon	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
	1,0202	0,0200	-1,1791	0,3241	2,3591	744,69	1,39E-07
	1,0198	0,0196	-1,1537	0,3385	2,4110	794,96	1,39E-07
	1,0171	0,0170	-1,0016	0,4491	2,7771	1214,89	1,39E-07
	1,0163	0,0161	-0,9510	0,4981	2,9249	1419,28	1,39E-07
	1,0115	0,0114	-0,6737	0,9926	4,1288	3992,30	1,39E-07
	1,0093	0,0093	-0,5483	1,4986	5,0731	7405,84	1,39E-07
	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
Heterojen nükleasyon	1,0202	0,0200	-1,1791	0,0703	1,4173	161,48	8,36E-08
	1,0198	0,0196	-1,1537	0,0734	1,4485	172,38	8,36E-08
	1,0171	0,0170	-1,0016	0,0974	1,6684	263,44	8,36E-08
	1,0163	0,0161	-0,9510	0,1080	1,7572	307,76	8,36E-08
	1,0115	0,0114	-0,6737	0,2152	2,4805	865,70	8,36E-08
	1,0093	0,0093	-0,5483	0,3250	3,0478	1605,89	8,36E-08
	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$

4.2.1.3. 52.3°C’de doygun sodyum tetrafloroborat çözeltisi (136g/100mL-su)

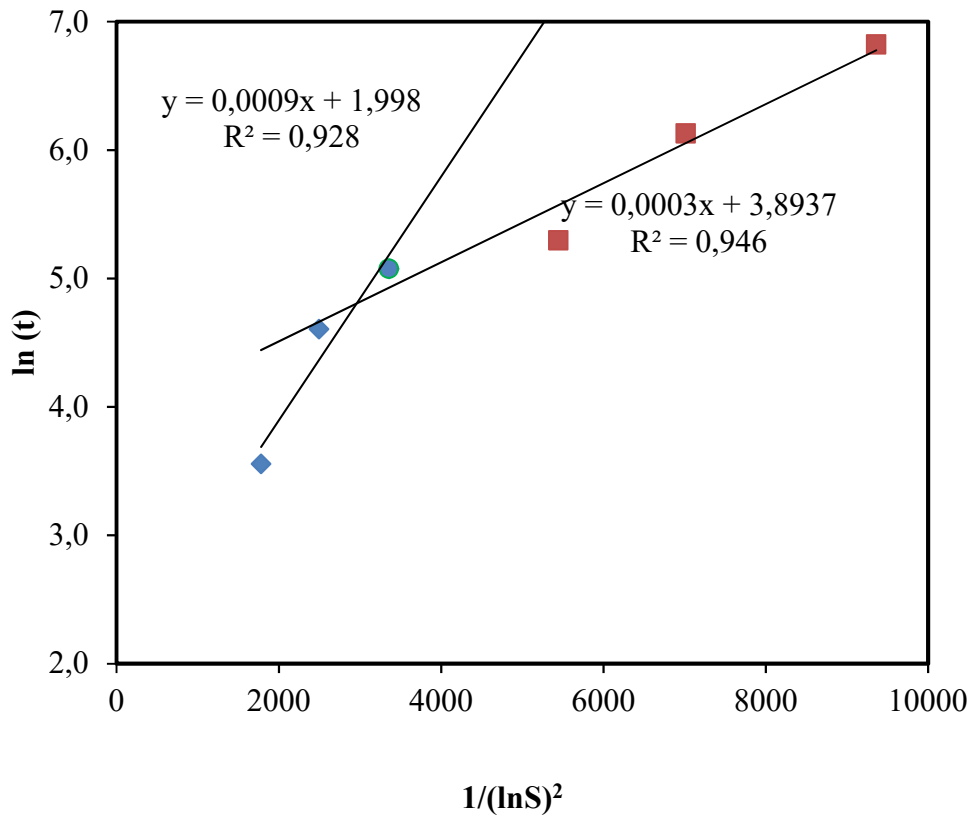
için elde edilen bulgular

Şekil 4.27 aşırı doygunluk oranı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Buna göre aşırı doygunluk oranı arttıkça indüksiyon periyodu da düşmektedir. Şekil 4.27’deki verilerden yararlanılarak $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.28’de grafik edilmiştir. Bu grafikten elde edilen eğimin sayısal değerinden yararlanılarak Çizelge 4.3’deki termodinamik değerler elde edilmiştir. Eğimin belli bir aşırı doygunluk oranından sonra azalması nükleasyon olayının homojen ve heterojen nükleasyon olmak üzere iki mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.3’de 52.3 °C’deki doygun sodyum tetrafloroborat çözeltisi için yapılan indüksiyon periyodu deneylerinden elde edilen termodinamik ve ilgili nükleasyon parametrelere yer verilmiştir.



Şekil 4.27. İndüksiyon periyodu ile aşırı doygunluk oranı arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250 rpm, 52.3°C’de doygun)



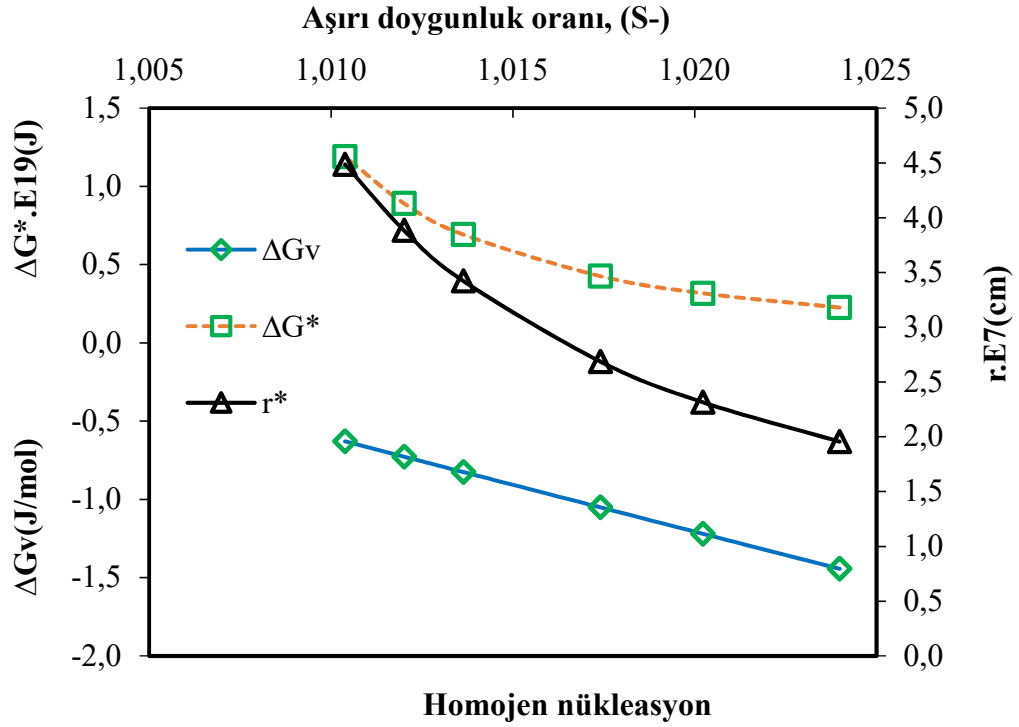
Şekil 4.28. $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250 rpm, 52.3°C’de doygun)

Çizelge 4.3. İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözeltiler için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250 rpm, 52.3°C’de doymun)

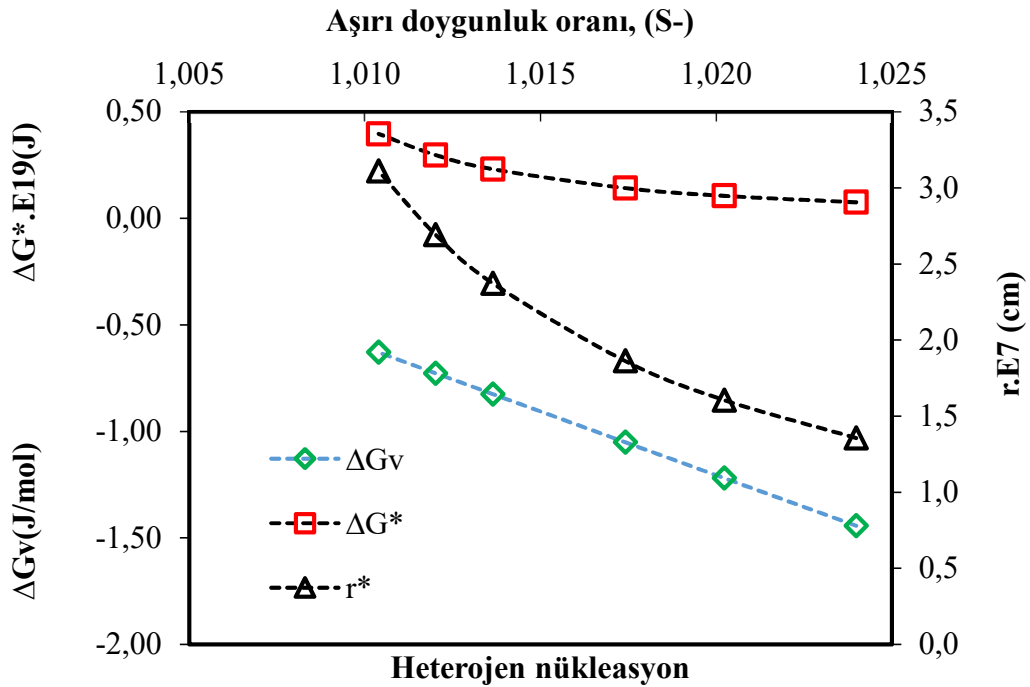
Homojen nükleasyon	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
	1,0240	0,0237	-1,4432	0,2261	1,9561	424,56	1,41E-07
	1,0202	0,0200	-1,2196	0,3166	2,3147	703,50	1,41E-07
	1,0174	0,0173	-1,0509	0,4264	2,6862	1099,46	1,41E-07
	1,0136	0,0136	-0,8251	0,6917	3,4213	2271,64	1,41E-07
	1,0120	0,0119	-0,7271	0,8908	3,8825	3319,53	1,41E-07
	1,0104	0,0103	-0,6294	1,1890	4,4855	5119,03	1,41E-07
	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
Heterojen nükleasyon	1,0240	0,0237	-1,4432	0,0754	1,3563	141,52	1,06E-07
	1,0202	0,0200	-1,2196	0,1055	1,6050	234,50	1,06E-07
	1,0174	0,0173	-1,0509	0,1421	1,8625	366,49	1,06E-07
	1,0136	0,0136	-0,8251	0,2306	2,3722	757,21	1,06E-07
	1,0120	0,0119	-0,7271	0,2969	2,6920	1106,51	1,06E-07
	1,0104	0,0103	-0,6294	0,3963	3,1101	1706,34	1,06E-07

Çizelge 4.3’e göre homojen bölgeden heterojen bölgeye geçildiğinde çözeltinin yüzey gerilimi $1,41 \cdot 10^{-7}$ den $1,06 \cdot 10^{-7}$ J/cm²’ye düşmektedir. Heterojen nükleasyon teorisine göre çözeltide var olan nükleiler ortamda katalitik bir etkiyle yüzey gerilim enerjisini düşürerek nükleasyon hızını arttırmırlar. 31.7 ve 41.8°C sıcaklıklarındaki doymun sodyum tetrafloroborat çözeltisi değerlerine benzer şekilde bu sıcaklıkta da aşırı doymunluk oranı arttıkça nükleasyona olan istemlilik ve oluşum enerjisi de artmaktadır.

Çizelge 4.3’den alınan veriler yardımıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde nükleasyonun gerçekleştiği homojen ve heterojen bölgede kritik nüklei oluşumu için aşırı doymunluk değerleri azalırken gerekli kritik enerji değerleri yükselmektedir.

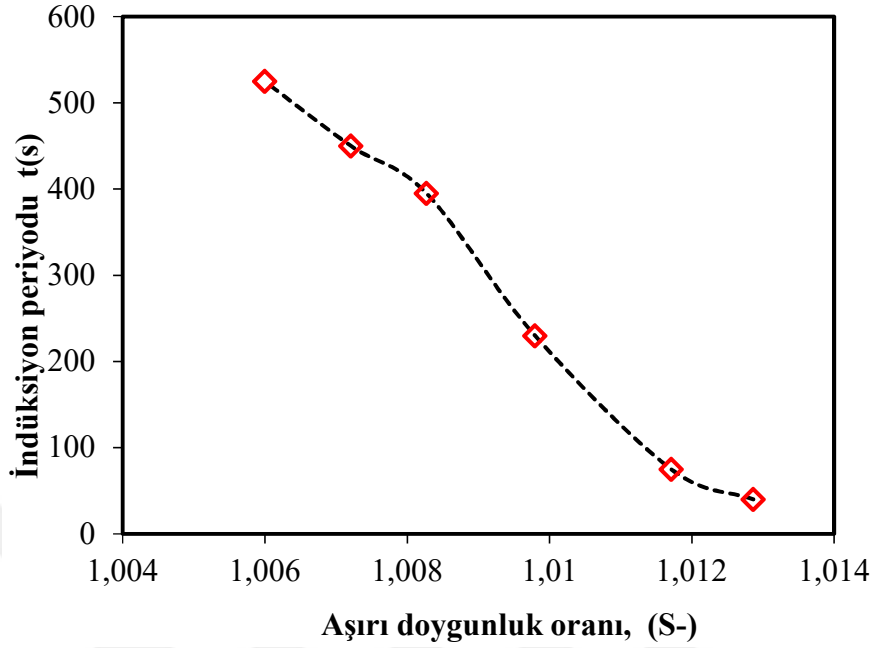


Şekil 4.29. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymuluk oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, 52.3°C’de doymun)



Şekil 4.30. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymuluk oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, 52.3°C’de doymun)

4.2.1.4. 61 °C’de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltisi (150g/100mL-su) için elde edilen bulgular



Şekil 4.31. İndüksiyon periyodu ile aşırı doymuşluk oranı arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250 rpm, 61°C’de doymuş)

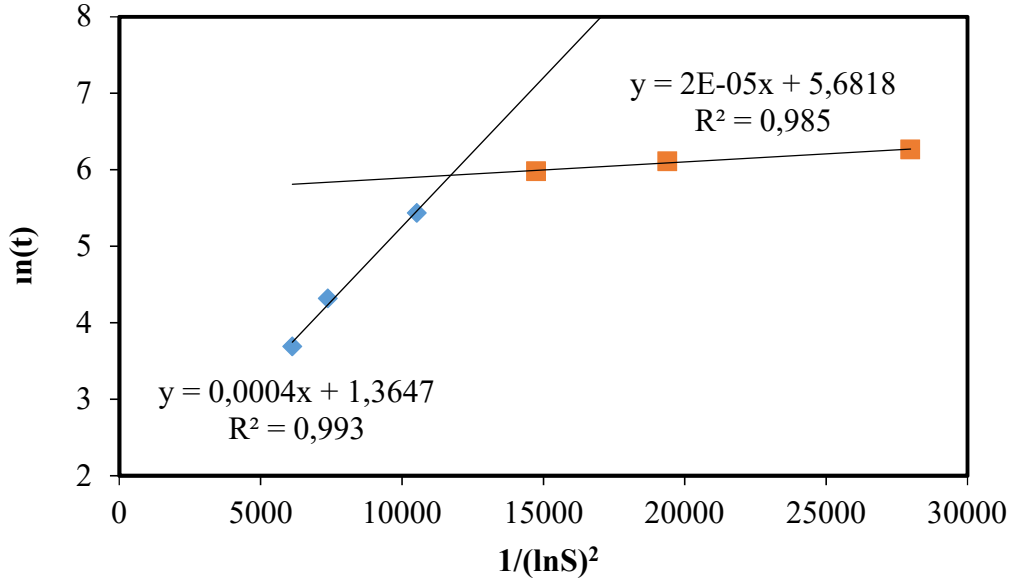
Deney verilerinden elde edilen aşırı doymuşluk oranı ile indüksiyon periyodu arasındaki değişim Şekil 4.31’de verilmiştir. Şekil 4.31’e göre aşırı doymuşluk oranı arttıkça indüksiyon periyodu da düşmektedir. Aşırı doymuşluk oranı ve indüksiyon periyodu verileri kullanılarak hesaplanan $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.32’de grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 4.32’de elde edilen eğimin sayısal değerinden yararlanılarak Çizelge 4.4’deki termodinamik veriler hesaplanmıştır. Bu sıcaklıktaki deneylerden elde edilen verilerden nükleasyon mekanizmasının önceki sıcaklıklarla benzer şekilde iki bölgede gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4’de 61 °C’deki doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltisi için yapılan indüksiyon periyodu deneylerinden elde edilen termodinamik ve ilgili nükleasyon parametrelerine yer verilmiştir.

Çizelgeye göre homojen bölgeden heterojen bölgeye geçildiğinde çözeltinin yüzey gerilimi düşmektedir.

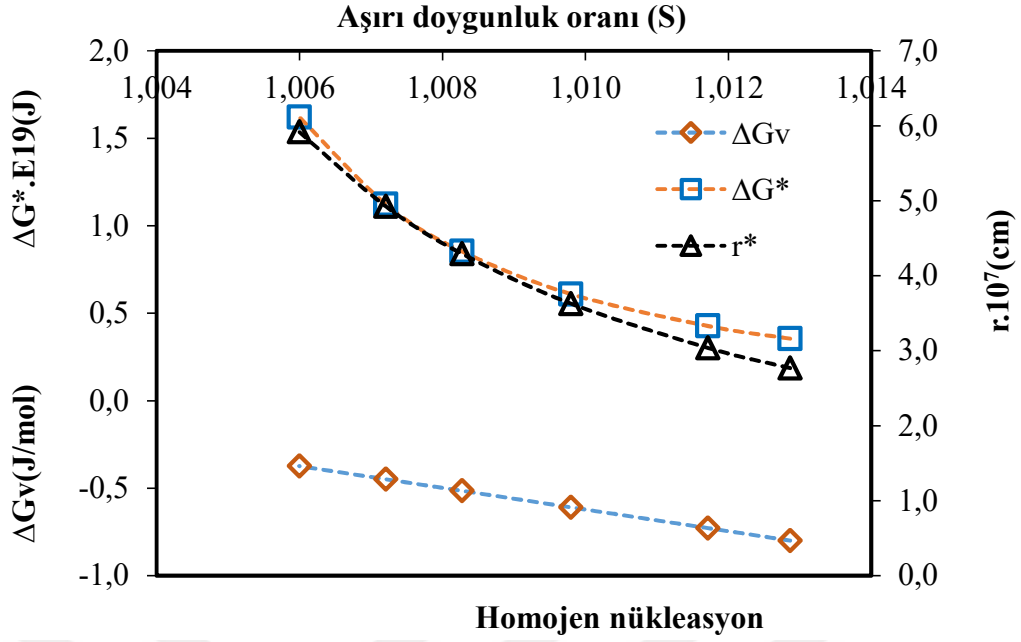
Çizelge 4.4'den alınan veriler yardımıyla Şekil 4.33 ve Şekil 4.34 grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde nükleasyon için gerekli kritik enerji ve kritik nükle yarıçapı aşırı doymunluk arttıkça azaldığı görülmektedir.



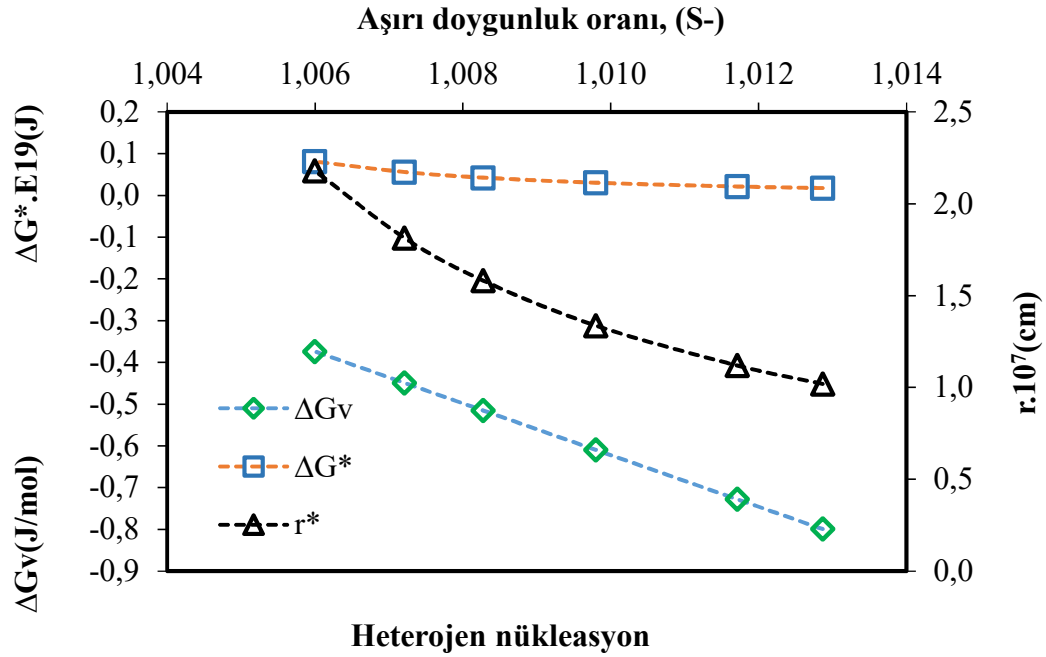
Şekil 4.32. $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250 rpm, 61°C'de doymun)

Çizelge 4.4. İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözeltiler için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250 rpm, 61°C'de doymun)

Homojen nükleasyon	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
	1,0129	0,0128	-0,7992	0,3547	2,7677	1202	1,11E-07
	1,0117	0,0116	-0,7279	0,4275	3,0387	1591	1,11E-07
	1,0098	0,0097	-0,6095	0,6099	3,6294	2711	1,11E-07
	1,0083	0,0082	-0,5150	0,8543	4,2953	4494	1,11E-07
	1,0072	0,0072	-0,4491	1,1233	4,9254	6777	1,11E-07
	1,0060	0,0060	-0,3737	1,6219	5,9185	11759	1,11E-07
Heterojen nükleasyon	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
	1,0129	0,0128	-0,7992	0,0177	1,0196	60	4,07E-08
	1,0117	0,0116	-0,7279	0,0214	1,1195	79	4,07E-08
	1,0098	0,0097	-0,6095	0,0305	1,3371	135	4,07E-08
	1,0083	0,0082	-0,5150	0,0427	1,5824	224	4,07E-08
	1,0072	0,0072	-0,4491	0,0562	1,8145	338	4,07E-08
	1,0060	0,0060	-0,3737	0,0811	2,1804	587	4,07E-08



Şekil 4.33. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymuluk oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, 61°C’de doymun)



Şekil 4.34. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymuluk oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, 61°C’de doymun)

31.7, 41.8, 52.3 ve 61°C’de doymun sodyum tetrafloroborat çözeltileri ile yapılan deneylerden elde edilen verilerden yararlanılarak uygun polinom denklemleri bulunmuştur. Bu denklemler kullanılarak her dört sıcaklık değeri için metastabil bölge genişliğini içerecek şekilde aşırı doymuluk oranı 1.008, 1.01, 1.012 değerleri alınarak

herbir sıcaklık için bu polinom denklemleri yardımı ile oluşum enerjisi, kritik enerji ve kritik yarıçap değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıkların termodinamik değerler üzerinde etkisi

Homojen nükleasyon						Heterojen nükleasyon			
Sıcaklıklar (°C)									
	S(-)	31.7	41.8	52.3	61.0	31.7	41.8	52.3	61.0
ΔG^* .E19(J)	1,008	2,512	1,944	1,762	0,912	0,126	0,422	0,587	0,046
	1,010	1,622	1,320	1,264	0,579	0,081	0,286	0,421	0,029
	1,012	1,083	0,908	0,902	0,417	0,054	0,197	0,301	0,021
ΔG_v (kJ/mol)	1,008	-0,454	-0,471	-0,487	-0,498	-0,454	-0,471	-0,487	-0,498
	1,010	-0,567	-0,587	-0,607	-0,622	-0,567	-0,587	-0,607	-0,622
	1,012	-0,679	-0,703	-0,726	-0,746	-0,679	-0,703	-0,726	-0,746
r^* .E7(cm)	1,008	6,413	5,839	5,593	4,440	2,363	3,508	3,878	1,635
	1,010	5,144	4,753	4,640	3,549	1,895	2,855	3,217	1,307
	1,012	4,255	3,953	3,897	2,977	1,567	2,375	2,702	1,097

Çizelge 4.5’de sıcaklık 31.7°C’den 61°C’ye doğru gidildikçe oluşum enerjisi değerleri homojen ve heterojen bölgede azalmaktadır. Bu değişim beklenen bir sonuçtur. Kritik serbest enerji değeri bütün sıcaklıklarda homojen bölgede sıcaklık artışına bağlı olarak azalmaktadır. Heterojen bölgede 61°C’ye kadar artmakta 61°C’de azalma görülmektedir. Bu azalmanın nedeni sıcaklığın etkisiyle sodyum floroboratin bor triflorüre bozunmasının son meydana geldiği söylenebilir. Kritik nükle yarıçapı değeri de kritik enerji değeriyle paralel olarak değişmektedir.

4.3. Çeşitli safsızlıklar ile yapılan doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltisinin indüksiyon periyodu çalışmaları

Çözeltide bulunan yabancı iyonlar farklı mekanizmalar ile çözeltinin metastabil bölge genişliğine etki edebilirler. Genellikle katyon ile anyon yüklerinin çarpımı daha yüksek maddeler metastabil bölge aralığını daraltırlar.

250 ppm derişimdeki sodyum klorür, kalsiyum klorür ve magnezyum klorür safsızlıkları, sodyumtetrafloroborat çözeltilerin doymuşluk sıcaklıklarını artırmıştır. Bunun muhtemel sebebi eklenen safsızlık iyonlarının sodyum katyonu ve floroborat anyonunun hidrasyon enerjilerini düşürmüş olmasıdır. Farklı iyonlar bunu farklı

miktarda düşürmüştür. Bu nedenden dolayı sodyum floroboratın çözünürlüğü düşmüştür. Dolayısıyla doygunluk sıcaklıkları yükselmiştir.

Bu kısımda ise 250 ppm derişimdeki sodyum klorür, kalsiyum klorür ve magnezyum klorür safsızlıklarının doygun sodyum tetrafloroborat çözeltisinin indüksiyon periyoduna etkisi incelenmiştir.

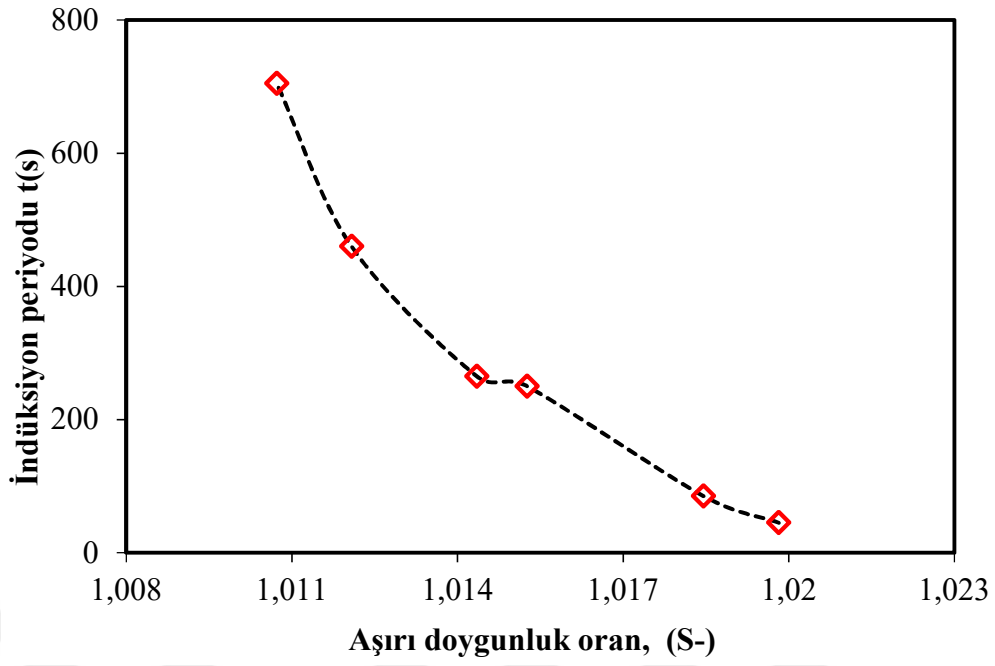
4.3.1. 250 ppm sodyum klorür safsızlığı katkılı sodyum tetrafloroborat çözeltileri ile yapılan indüksiyon periyodu çalışmaları için elde edilen bulgular

Şekil 4.35 aşırı doygunluk oranı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Buna göre aşırı doygunluk oranı arttıkça indüksiyon periyodu da düşmektedir. Şekil 4.35'ten elde edilen veriler yardımı ile Şekil 4.36 oluşturulmuştur. Şekil 4.36'da grafik eğiminin belirli bir aşırı doygunluk oranından sonra azalması nükleasyon olayının heterojen olmaya başladığının bir göstergesidir. 32°C'de 250 ppm sodyum klorür katkılı doygun sodyum tetrafloroborat çözeltisi için yapılan indüksiyon periyodu deneylerinden elde edilen verilerden termodinamik ve ilgili nükleasyon parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 4.5'de verilmiştir. Çizelge 4.5'e göre homojen bölgeden heterojen bölgeye geçildiğinde çözeltinin yüzey gerilimi

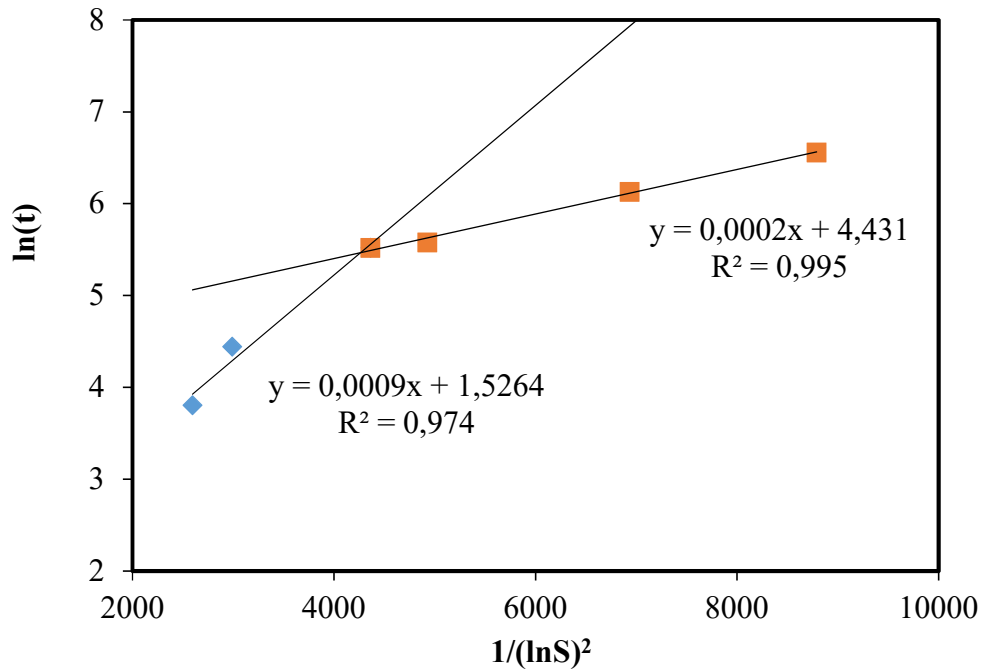
$1,32.10^{-7} \text{ J/cm}^2$ değerinden $9,17.10^{-8} \text{ J/cm}^2$ değerine düşmektedir. Heterojen nükleasyon teorisine göre çözeltide var olan nükleiler ortamda katalitik bir etkiyle yüzey gerilim enerjisini düşürerek nükleasyon hızını artırır. Yine bu Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi aşırı doygunluk oranı arttıkça nükleasyona olan istemlilik, dolayısıyla oluşum enerjisinin mutlak değeri de artmaktadır.

Çizelge 4.5'deki veriler kullanmak sureti ile Şekil 4.37 ve Şekil 4.38 grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde nükleasyon için gerekli kritik enerji, kritik nükle yarıçapı r^* ve kritik nükle için gerekli molekül sayısı i^* , aşırı doygunluk arttıkça azaldığı görülmektedir. Örnek olarak kritik nükle oluşumu için aşırı doygunluk 1,0198 iken gerekli kritik enerji $0,3092E-19 \text{ J}$ değerine düşerken, aşırı doygunluk 1,0107 iken ise gerekli kritik enerji $1,0463E-19 \text{ J}$ değerine yükselmektedir.

Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de görüldüğü gibi aşırı doygunluk oranı arttıkça kritik nükle oluşumu için gereken oluşum enerjisi ve gereken kritik nükle yarıçapı azalmaktadır.



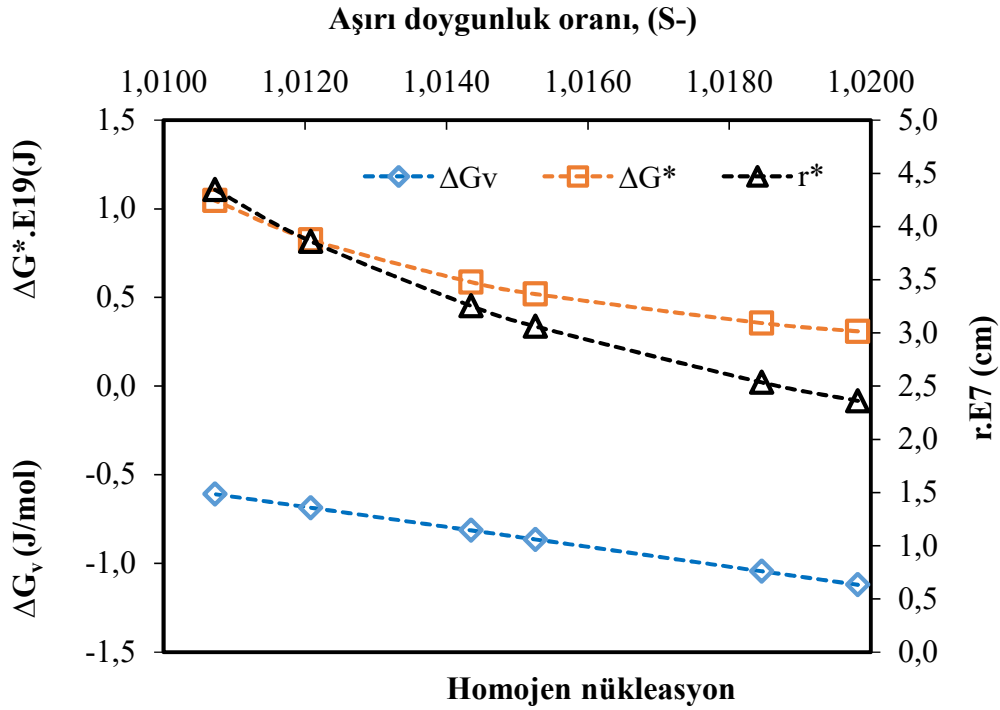
Şekil 4.35. İndüksiyon periyodu ile aşırı doymuluk oranı arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250rpm, 32°C'de doymun, 250 ppm sodyum klorür katkılı)



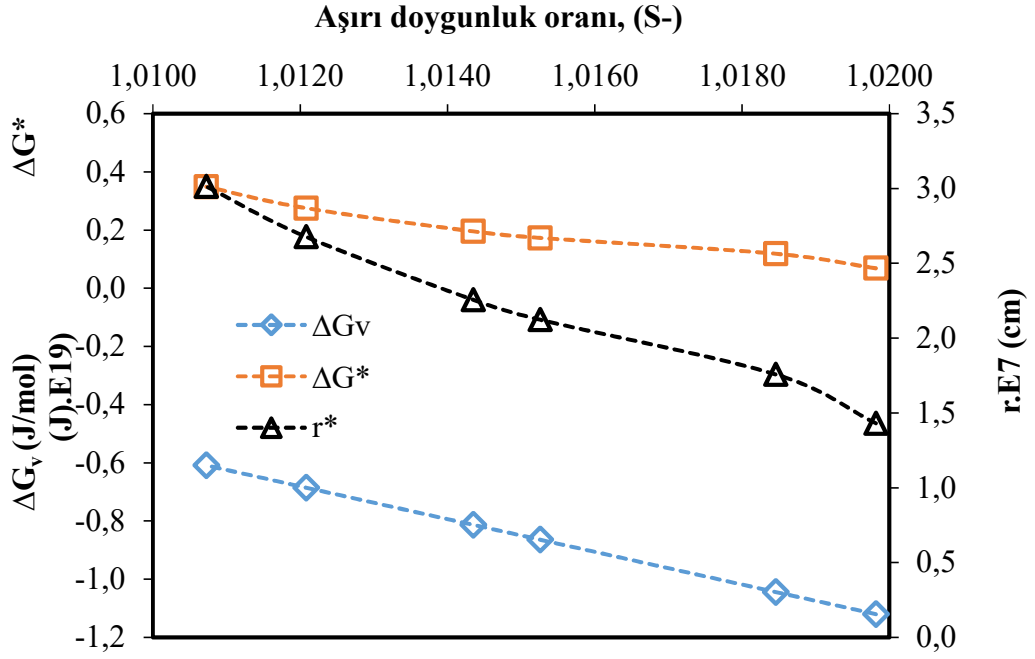
Şekil 4.36 $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250rpm, 32°C'de doymun, 250 ppm sodyum klorür katkılı)

Çizelge 4.6. İndüksiyon periyodu ve aşırı doyumluk kullanılarak çeşitli aşırı doyum çözeltiler için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250rpm, 32°C’de doyum, 250 ppm sodyum klorür katkılı)

Homojen nükleasyon	S(-)	lnS	ΔG_v (J/mol)	ΔG^* (J)E19	(r^*) E7cm	i^*	γ (J/cm ²)
	1,0198	0,0196	-1,1200	0,3092	2,3625	747,96	1,32E-07
	1,0185	0,0183	-1,0438	0,3559	2,5350	923,98	1,32E-07
	1,0153	0,0151	-0,8643	0,5191	3,0614	1627,43	1,32E-07
	1,0143	0,0142	-0,8131	0,5865	3,2541	1954,54	1,32E-07
	1,0121	0,0120	-0,6854	0,8257	3,8608	3264,38	1,32E-07
	1,0107	0,0107	-0,6088	1,0463	4,3463	4656,96	1,32E-07
Heterojen nükleasyon	S(-)	lnS	ΔG_v (J/mol)	ΔG^* (J)E19	(r^*) E7cm	i^*	γ (J/cm ²)
	1,0198	0,0196	-1,1200	0,0687	1,4310	166,21	9,17E-08
	1,0185	0,0183	-1,0438	0,0791	1,5354	205,33	9,17E -08
	1,0153	0,0151	-0,8643	0,1154	1,8543	361,65	9,17E -08
	1,0143	0,0142	-0,8131	0,1303	1,9710	434,34	9,17E-08
	1,0121	0,0120	-0,6854	0,1835	2,3385	725,42	9,17E -08
	1,0107	0,0107	-0,6088	0,2325	2,6326	1034,88	9,17E -08



Şekil 4.37. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için nüklei oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doyumluk oranı oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250rpm, 32°C’de doyum, 250 ppm sodyum klorür katkılı)

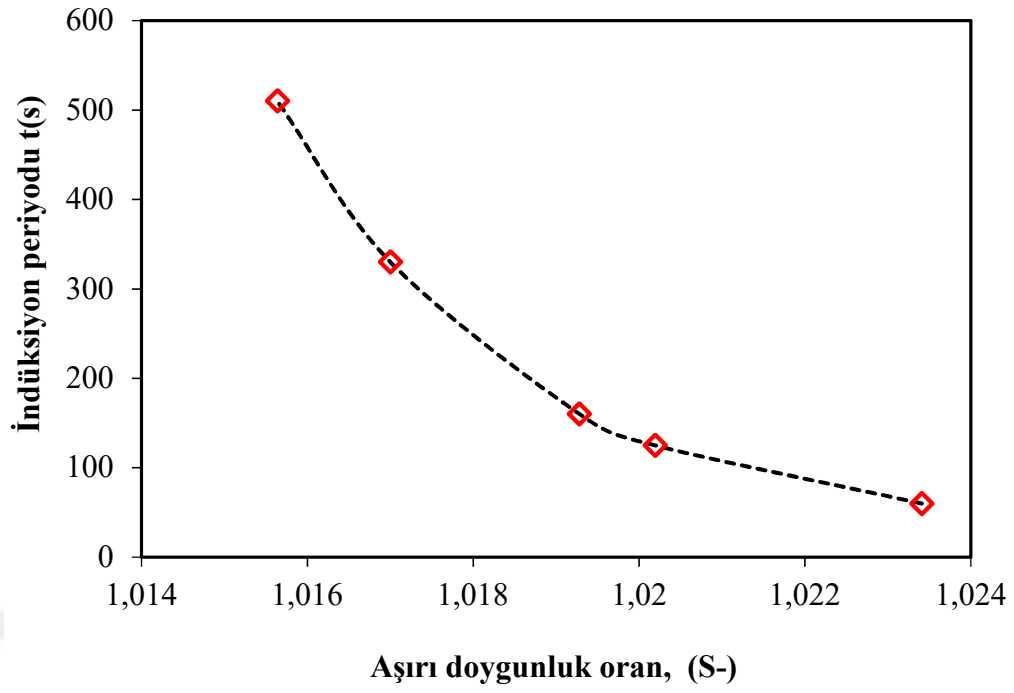


Heterojen nükleasyon

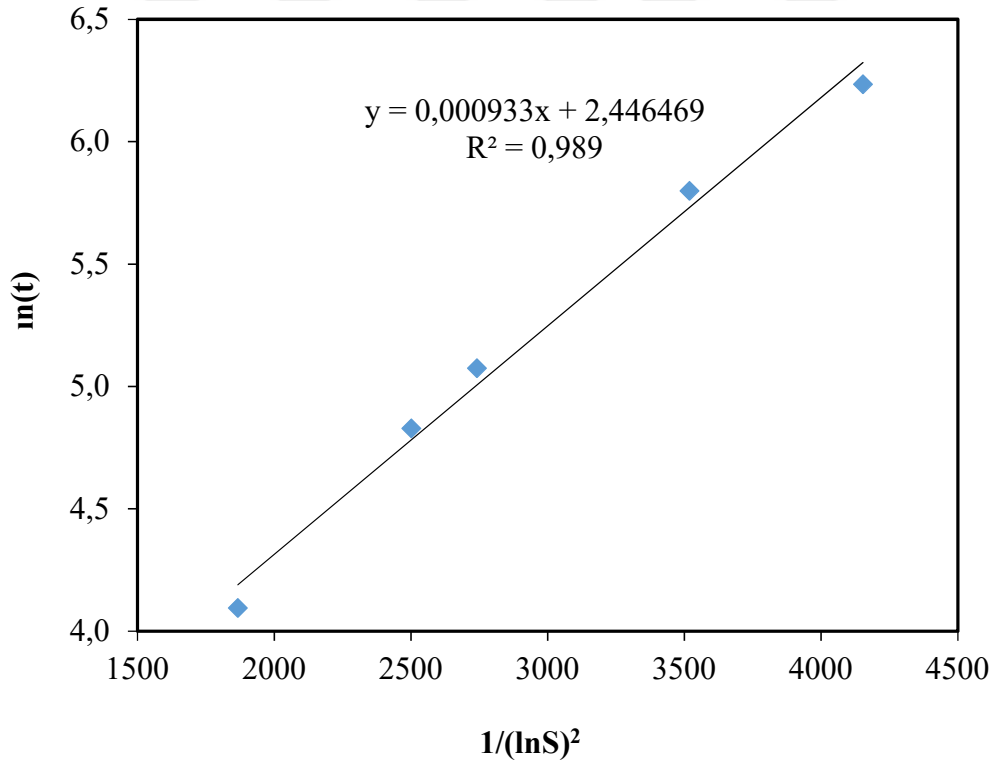
Şekil 4.38. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymunluk oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250rpm, 32°C’de doymun, 250 ppm sodyum klorür katkılı)

4.3.2. 250 ppm kalsiyum klorür safsızlığı katkılı sodyum tetrafloroborat ile yapılan indüksiyon periyodu çalışmaları için elde edilen bulgular

Şekil 4.39 aşırı doymunluk oranı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişkiyi göstermekte ve aşırı doymunluk oranı arttıkça indüksiyon periyodu da düşmektedir. Şekil 4.39 verilerinden yararlanılarak Şekil 4.40 oluşturulmuştur. Şekil.4.40 $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu grafikten elde edilen eğimin sayısal değerinden yararlanılarak Çizelge 4.6’deki termodinamik bulgular elde edilmiştir. Çizelge 4.6’de 33 °C doymun 250 ppm kalsiyum klorür safsızlığı içeren doymun sodyum tetrafloroborat çözeltisi için yapılan indüksiyon periyodu deneylerinde elde edilen termodinamik ve ilgili nükleasyon parametrelerin bulgularına yer verilmiştir. Tabloya göre çözeltinin yüzey gerilimi $1,323.10^{-7} \text{ J/cm}^2$ olup sadece homojen nükleasyon mekanizması gerçekleşmiştir.



Şekil 4.39. İndüksiyon periyodu ile aşırı doymuluk oranı arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250rpm, 33°C'de doymun, 250 ppm kalsiyum klorür katkılı)

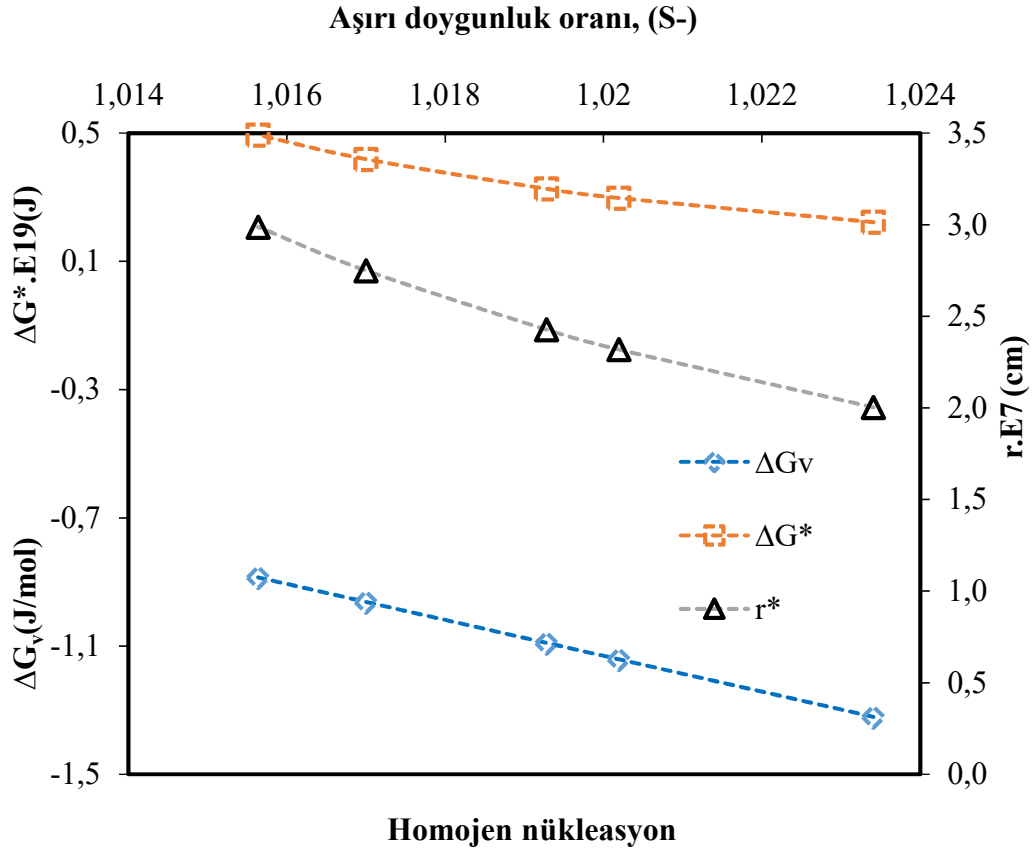


Şekil 4.40 $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250rpm, 33°C'de doymun, 250 ppm kalsiyum klorür katkılı)

Çizelge 4.7. İndüksiyon periyodu ve aşırı doymuluk kullanılarak çeşitli aşırı doymuk çözeltiler için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler (karıştırma hızı: 250rpm, 33°C’de doymuk, 250 ppm kalsiyum klorür katkılı)

Homojen	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$(r^*)E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
	1,0234	0,0231	-1,3206	0,2223	2,0035	4500	1,323E-07
	1,0201	0,0199	-1,1411	0,2977	2,3186	7526	1,323E-07
	1,0192	0,0190	-1,0900	0,3264	2,4275	8100	1,323E-07
	1,0170	0,0168	-0,9622	0,4188	2,7499	11000	1,323E-07
	1,0156	0,0155	-0,8856	0,4944	2,9876	15000	1,323E-07

Kalsiyum klorür safsızlığı içeren çözeltinin aşırı doymuluk oranı arttıkça nükleasyona olan istemlilik, dolayısıyla oluşum enerjisinin mutlak değeri de artmaktadır.



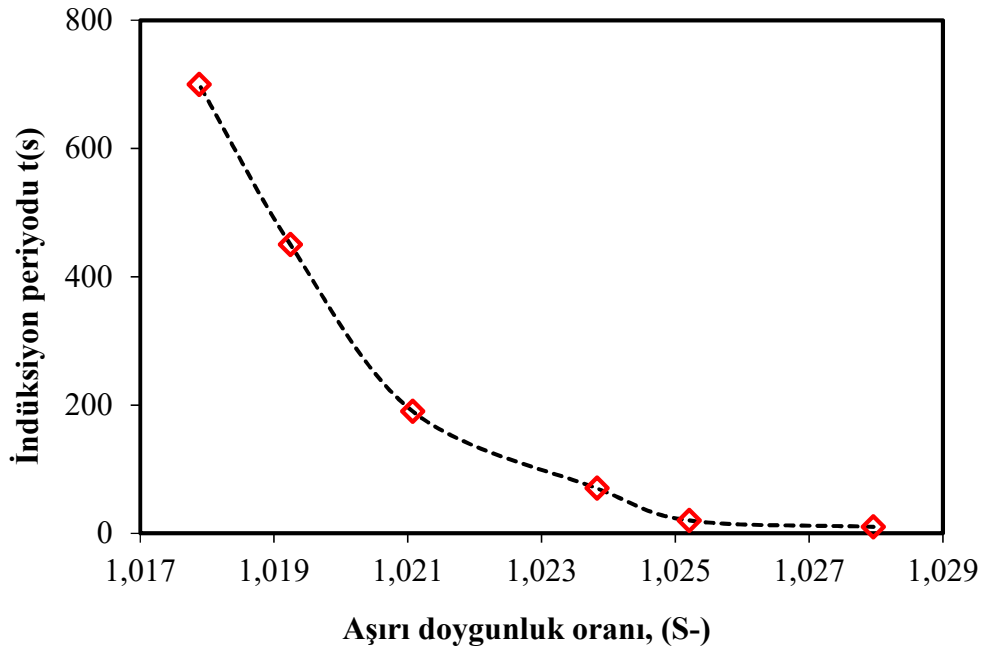
Şekil 4.41. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymuluk oranı oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250rpm, 33°C’de doymuk, 250 ppm kalsiyum klorür katkılı)

Çizelge 4.6’den alınan veriler yardımıyla Şekil 4.44 grafiği elde edilmiştir. Bu grafik incelendiğinde nükleasyon için gerekli kritik enerji, kritik nükle yarıçapı ve kritik nükle için gerekli molekül sayısı, aşırı doymuluk arttıkça azaldığı

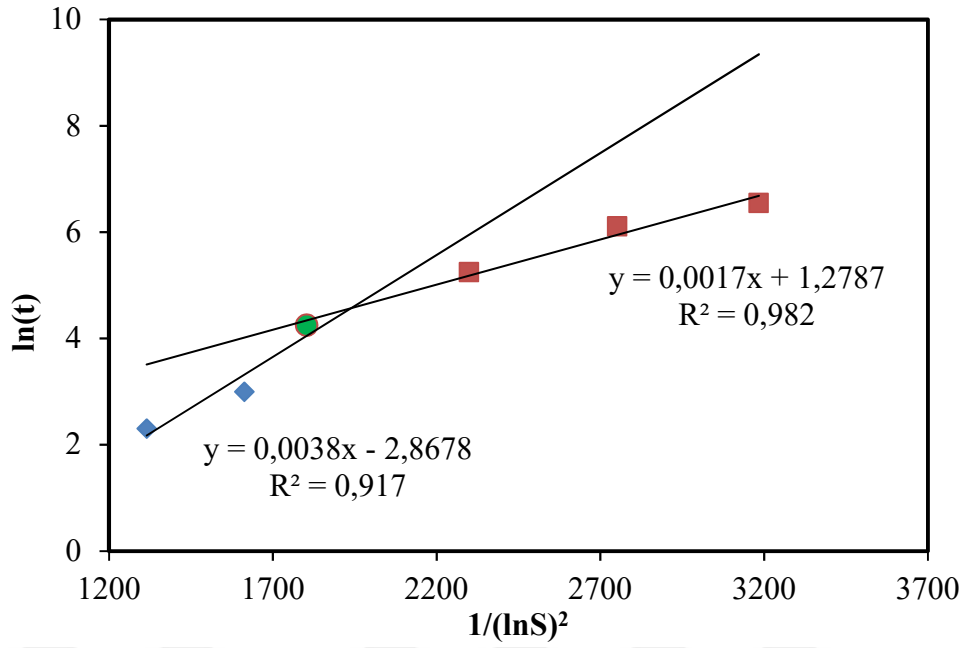
görülmektedir. Örnek olarak kritik nüklei oluşumu için aşırı doymunluk 1,0234 iken gerekli kritik enerji 0,222 E-19 J değerine düşerken, aşırı doymunluk 1,0156 iken ise gerekli kritik enerji 0,4944E-19 J değerine yükselmektedir.

4.3.3. 250 ppm magnezyum klorür safsızlığı katkılı sodyum tetrafloroborat ile yapılan indüksiyon periyodu çalışmaları için elde edilen bulgular

Şekil 4.42 aşırı doymunluk oranı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Buna göre aşırı doymunluk oranı arttıkça indüksiyon periyodu da düşmektedir. Deneylerden elde edilen verilerden yararlanılarak Şekil 4.43 oluşturulmuştur. Bu grafikten elde edilen eğimin sayısal değerinden yararlanılarak Çizelge 4.7'deki termodinamik değerler elde edilmiştir. Eğimin belli bir aşırı doymunluk oranından sonra azalması nükleasyon olayının heterojen olmaya başladığının bir göstergesidir. Deney sonuçlarından nükleasyonun bir kısmının homojen bir kısmının ise heterojen nükleasyon olmak üzere iki ayrı mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 4.7'de 34 °C doymun sodyum tetrafloroborat çözeltisi için yapılan indüksiyon periyodu deneylerinde elde edilen termodinamik ve ilgili nükleasyon parametrelerin bulgularına yer verilmiştir. Tabloya göre homojen bölgeden heterojen bölgeye geçildiğinde çözeltinin yüzey gerilimi $2,14 \cdot 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ den $1,64 \cdot 10^{-8} \text{ J/cm}^2$ 'ye düşmektedir.



Şekil 4.42. İndüksiyon periyodu ile aşırı doymunluk oranı arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250rpm, 34°C'de doymun, 250 ppm magnezyum klorür katkılı)



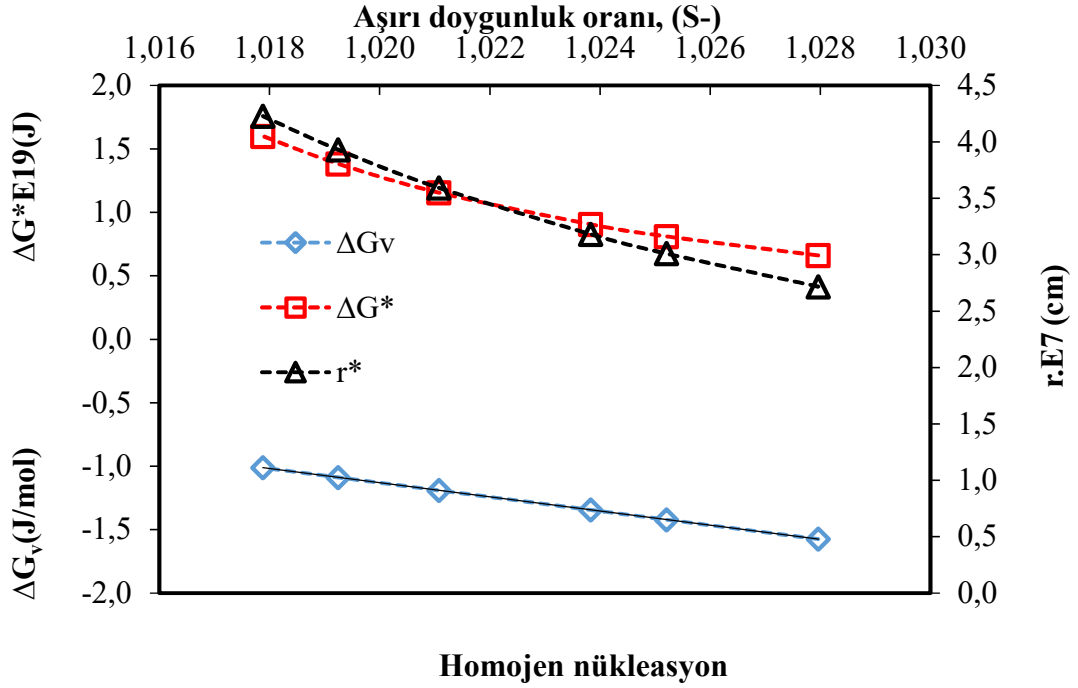
Şekil 4.43. $\ln(t)$ ile $1/(\ln S)^2$ arasındaki ilişki (karıştırma hızı: 250rpm, 34°C’de doymun, 250 ppm magnezyum klorür katkılı)

Heterojen nükleasyon teorisine göre çözeltide var olan nükleiler ortamda katalitik bir etkiyle yüzey gerilim enerjisini düşürerek nükleasyon hızını arttırmalar. Yine bu tabloda görüldüğü gibi aşırı doymunluk oranı arttıkça nükleasyona olan istemlilik, dolayısıyla oluşum enerjinin mutlak değeri de artmaktadır.

Çizelge 4.8. İndüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk kullanılarak çeşitli aşırı doymun çözelti için elde edilen karakteristik özellikler ve termodinamik veriler(karıştırma hızı: 250rpm, 34°C’de doymun, 250 ppm magnezyum klorür katkılı)

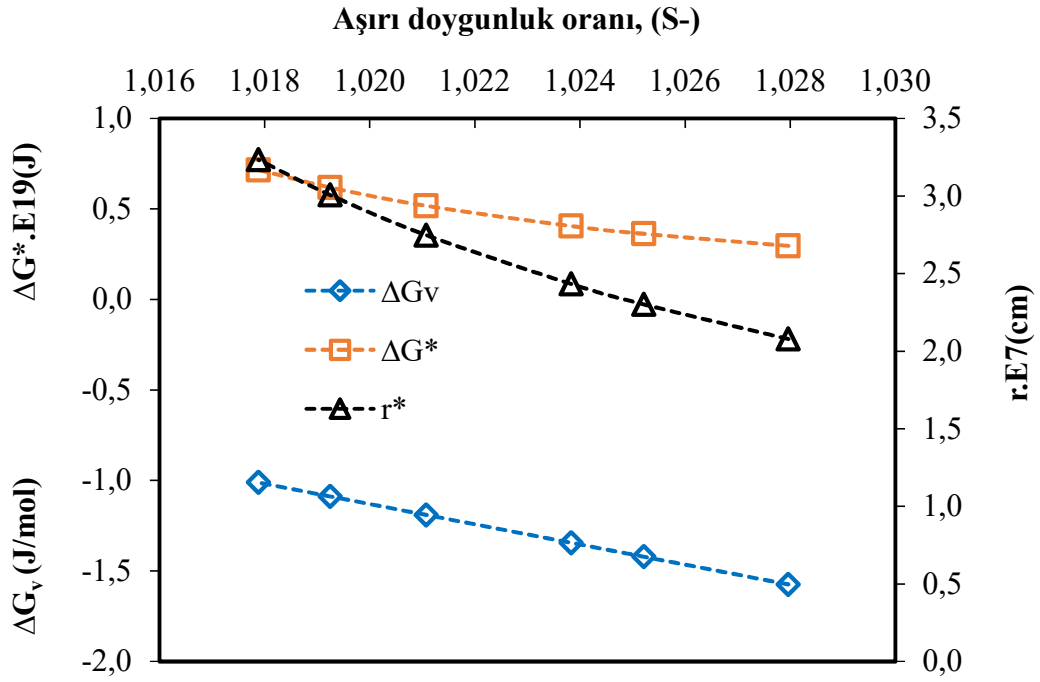
Homojen nükleasyon	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$r^*.E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
	1,0280	0,0276	-1,5740	0,6609	2,7171	1137,81	2,14E-07
	1,0252	0,0249	-1,4210	0,8109	3,0096	1546,32	2,14E-07
	1,0238	0,0235	-1,3440	0,9065	3,1820	1827,56	2,14E-07
	1,0211	0,0209	-1,1903	1,1557	3,5929	2630,81	2,14E-07
	1,0192	0,0191	-1,0881	1,3831	3,9305	3444,39	2,14E-07
	1,0179	0,0177	-1,0115	1,6005	4,2281	4287,41	2,14E-07
Heterojen nükleasyon	S(-)	lnS	$\Delta G_v(\text{J/mol})$	$\Delta G^*.E19(\text{J})$	$r^*.E7\text{cm}$	i^*	$\gamma(\text{J/cm}^2)$
	1,0280	0,0276	-1,5740	0,2957	2,0781	509,02	1,64E-07
	1,0252	0,0249	-1,4210	0,3628	2,3018	691,77	1,64E-07
	1,0238	0,0235	-1,3440	0,4055	2,4337	817,59	1,64E-07
	1,0211	0,0209	-1,1903	0,5170	2,7479	1176,94	1,64E-07
	1,0192	0,0191	-1,0881	0,6188	3,0061	1540,91	1,64E-07
	1,0179	0,0177	-1,0115	0,7160	3,2337	1918,05	1,64E-07

Çizelge 4.7’den alınan veriler yardımıyla Şekil 4.44 ve Şekil 4.45 elde edilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde nükleasyon için gerekli kritik enerji, kritik nükle yarıçapı ve kritik nükle için gerekli molekül sayısının, aşırı doymunluk arttıkça azaldığı görölmektedir. Örnek olarak homojen bölgede kritik nükle oluşumu için aşırı doymunluk 1,0280 iken gerekli kritik enerji 0,6609E-19 J değeriine düşerken, aşırı doymunluk 1,0179 iken ise gerekli kritik enerji 1,6005 E-19 J değeriine yükselmektedir.



Şekil 4.44. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymunluk oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250rpm, 34°C’de doymun, 250 ppm magnezyum klorür katkı)

Sodyum klorür, kalsiyum klorür ve magnezyum klorür içeren sodyum tetrafloroborat çözeltileri ile yapılan deneylerden elde edilen verilerden yararlanılarak uygun polinom denklemleri bulunmuştur. Bu denklemler kullanılarak her üç safsızlık için metastabil bölge aralığını içerecek şekilde aşırı doymunluk oranı 1.008, 1.01, 1.012 değerler alınarak herbir safsızlık için bu polinom denklemleri yardımı ile oluşum enerjisi, kritik enerji ve kritik yarıçap değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.8’de verilmiştir.



Heterojen nükleasyon

Şekil 4.45. Sodyum tetrafloroborat çözeltisi için oluşum ve nükle oluşumu için gerekli kritik serbest enerjinin ve kritik nükle yarıçapının aşırı doymunluk oranı oranına bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250rpm, 34°C’de doymun, 250 ppm magnezyum klorür katkılı)

Çizelge 4.9. Çeşitli safsızlıkların varlığında elde edilen termodinamik parametrelerin karşılaştırılması

		Homojen nükleasyon				Heterojen nükleasyon		
		Safsızlıklar						
	S	Saf	CaCl ₂	NaCl	MgCl ₂	Saf	NaCl	MgCl ₂
ΔG^* .E19(J)	1,008	2,512	1,350	1,675	4,777	0,126	0,627	2,137
	1,010	1,622	1,039	1,184	3,851	0,081	0,407	1,723
	1,012	1,083	0,795	0,841	3,086	0,054	0,275	1,380
ΔG_v (kJ/mol)	1,008	-0,454	-0,458	-0,456	-0,460	-0,454	-0,456	-0,460
	1,010	-0,567	-0,570	-0,568	-0,572	-0,567	-0,568	-0,572
	1,012	-0,679	-0,682	-0,681	-0,684	-0,679	-0,681	-0,684
r^* .E7(cm)	1,008	6,413	5,218	5,623	7,878	2,363	4,310	6,025
	1,010	5,144	4,457	4,639	6,882	1,895	3,291	5,263
	1,012	4,255	3,833	3,892	6,030	1,567	2,668	4,612

Çizelge 4.8 incelendiğinde homojen ve heterojen bölgede serbest enerji değerlerinin aynı aşırı doymunluk oranı değerleri için belirgin bir değişim göstermediği ancak aşırı doymunluk oranı arttıkça serbest enerji değerlerinin azaldığı görülmektedir. Sodyum ve kalsiyum klorür ilavesiyle kritik serbest enerji değerleri saf duruma göre azalmaktadır. Ancak magnezyum klorür ilavesi ile bu değer artmaktadır.

4.4. Sodyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon kinetiği parametrelerinin belirlenmesi

Floroborik asit ve sodyum karbonat kullanılarak sodyum tetrafloroborat üretimi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



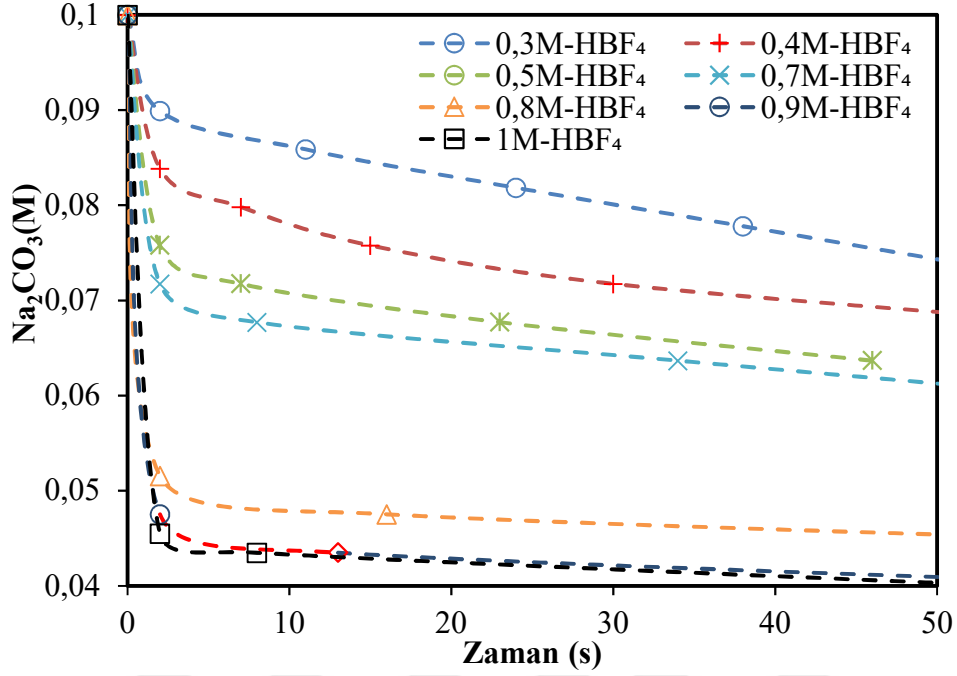
Bu kısımdaki çalışmalarda reaksiyona giren bileşiklerin derişim ve reaksiyon sıcaklığı değişimlerinin reaksiyon hızı üzerine etkisi incelenmiştir.

4.4.1. Floroborik asit derişiminin reaksiyon hızı üzerine etkisi

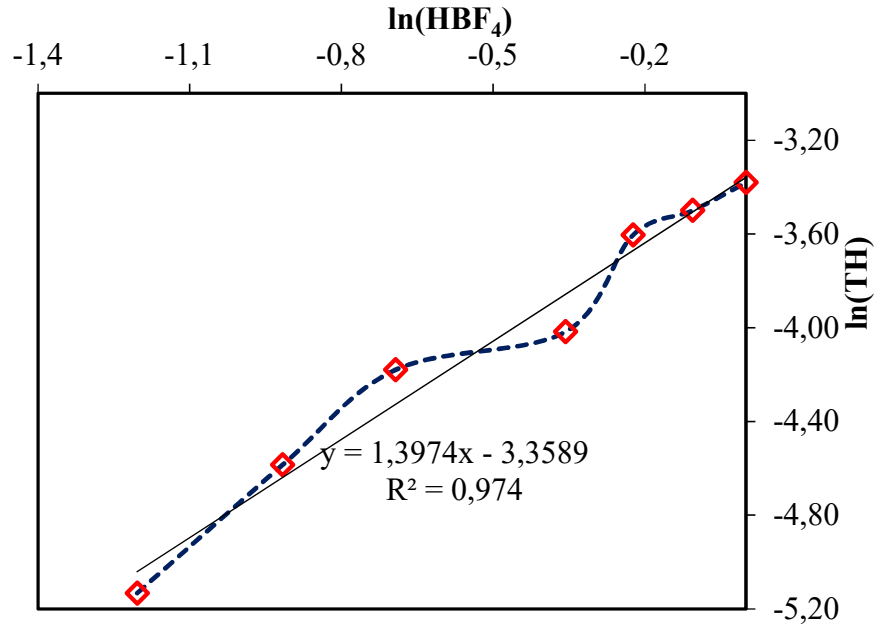
Floroborik asit derişim değişiminin reaksiyon hızına etkisini incelemek için farklı HBF_4 derişimlerinde bulunan 50 ml çözeltiye, 50 ml 0,2 M sodyum karbonat çözeltisi her bir deney için ayrı ayrı ilave edilmiştir. İlave esnasında enjektör kullanılmış olup muhtemel sızıntıların engellenmesi sağlanmıştır. Zamana bağlı olarak açığa çıkan CO_2 hacmi 1000 ml hacmindeki mezür ile zamana bağlı olarak ölçülmüş, bu değerlerden yola çıkılarak reaksiyon başlangıç hız değerleri elde edilmiştir. Ortamın pH değeri CO_2 'in tamamının açığa çıkması açısından oldukça büyük önem arz etmektedir. Çünkü çözelti ortamındaki bikarbonat anyonu pH 4'ün üstünde CO_2 gazına dönüşmemektedir[166]. Bu nedenle açığa çıkan CO_2 gazının hacmini ölçmeye dayalı olarak hesaplanan kinetik verilerin doğru olarak tespit edilebilmesi için bazik karakterde olan sodyum karbonat çözeltisi derişiminin düşük tutulması ve asidik karakterde olan floroborik asit çözeltisi üzerine karbondioksit gazının tamamının açığa çıkmasını sağlayabilmek için dikkatli bir şekilde ilave edilmesine özen gösterilmiştir.

Şekil 4.46 reaksiyon süresince sodyum karbonat çözeltisi derişiminin zamanla değişimini göstermektedir. Bu deney farklı floroborik asit çözeltisi derişimi ile sodyum karbonat çözeltisinin sabit bir derişimi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.46 incelendiğinde 0,3 M floroborik asit çözeltisi kullanılarak elde edilen eğrinin eğiminin en az, 0,8 M floroborik asit çözeltisine ait eğriye ait eğimi ise en fazla olduğu görülmektedir. Şekil 4.46'da görüleceği gibi reaksiyon 5 saniyede tamamlanmakta ve en hızlı olduğu aralık ise 0-2 s aralığındadır.

Reaksiyon çok hızlı olduğundan dolayı farklı derişimlerdeki floroborikasit derişimine bağı olarak başlangıç reaktif derişim oranlarını değıştirme yöntemi kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 4.46. Farklı derişimdeki floroborik asit çözeltilerine 0,2 M sodyum karbonat çözeltisi ilavesiyle sodyum karbonat derişiminin zaman ile değışimi (Sıcaklık:25°C, karıştırma hızı: 250rpm)

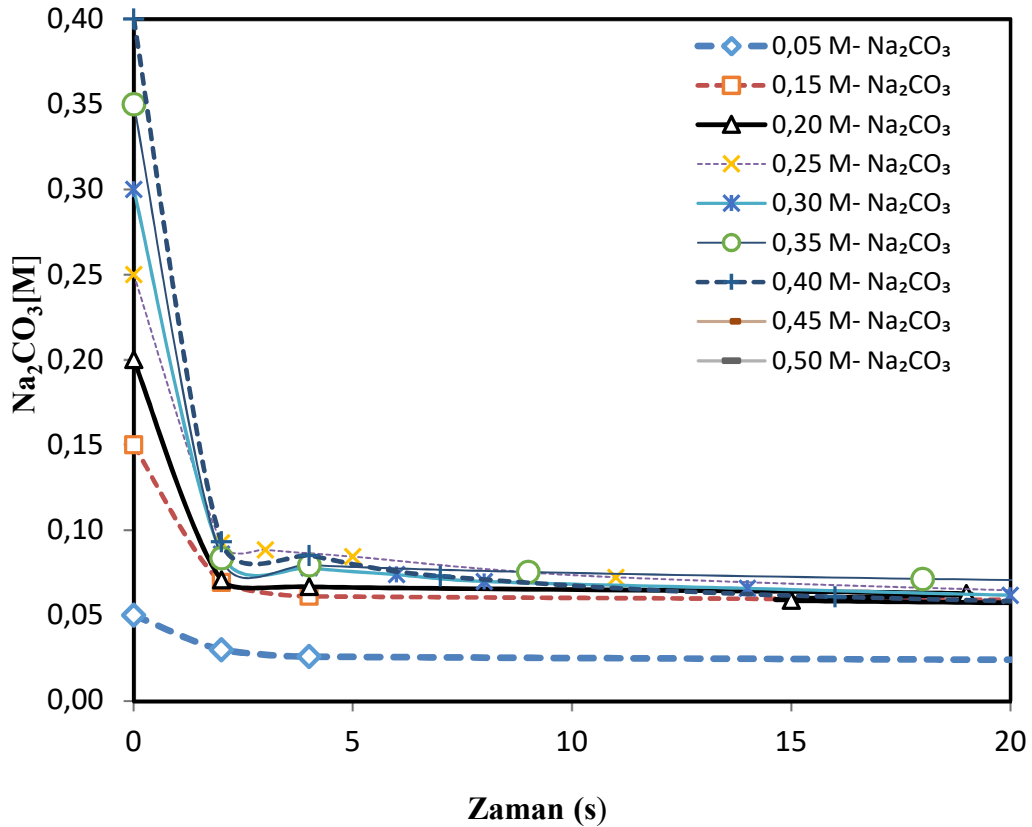


Şekil 4.47. Tepkime hızının doğal logaritması ile floroborikasit derişiminin doğal logaritması arasındaki grafik (Sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250rpm)

Şekil 4.47 başlangıç tepkime hızlarının doğal logaritması ile başlangıç sodyum karbonat derişiminin doğal logaritması arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekil 4.47 de verilen grafik lineerleştirilmiş olup elde edilen doğrunun eğimi floroborik aside bağlı tepkime hız derecesini vermektedir. Bu lineer doğrunun eğimi 1,3974 olduğundan, reaksiyonun floroborik asit derişimine göre derecesi yaklaşık olarak 1,4 olmaktadır.

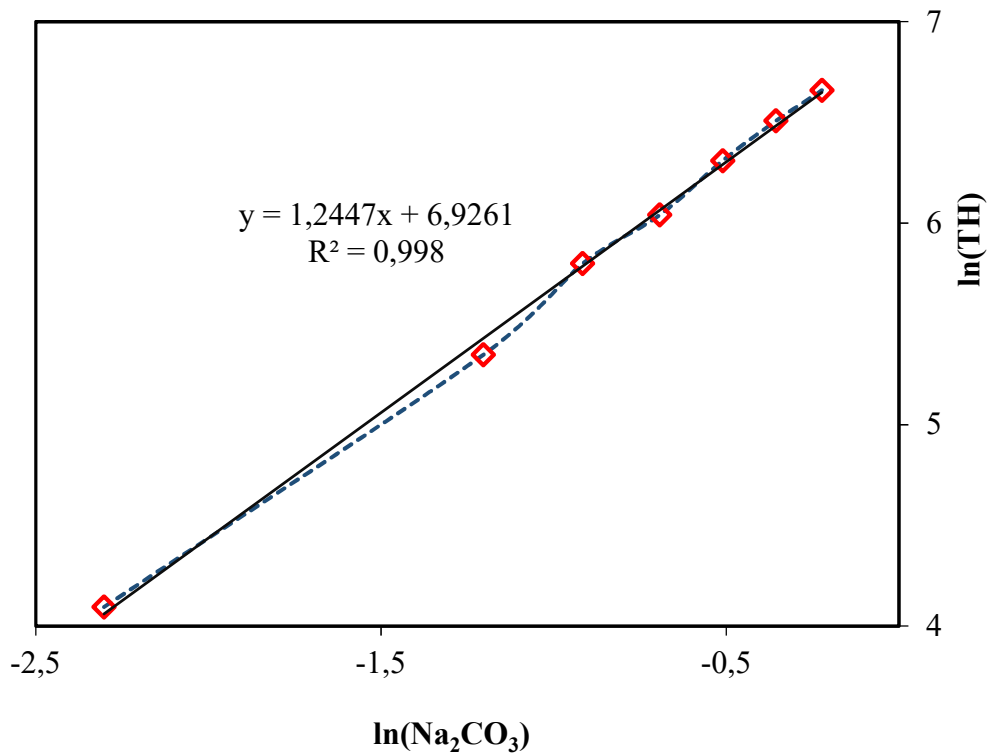
4.4.2. Sodyum karbonat derişiminin reaksiyon hızı üzerine etkisi

Sodyum karbonat derişiminin reaksiyon hızı üzerine etkisini incelemek için, içinde 50 ml 2 M floroborik asit bulunan 250 ml lik plastik erlenin içine farklı derişimlerde sodyum karbonat çözeltisi enjekte edilmiştir. Enjeksiyon sonunda zamana bağlı olarak açığa çıkan CO_2 gaz hacmi ölçülmüştür. Bu verilerden yola çıkılarak reaktifler için başlangıç reaksiyon hız değerleri hesaplamaları yapılmıştır.



Şekil 4.48. 2 M Floroborik asit başlangıç derişimi kullanılarak farklı derişimdeki sodyum karbonat ilavesiyle sodyum karbonat derişiminin zamana bağlı değişimi (Sıcaklık:25°C, karıştırma hızı: 250rpm)

Farklı derişimlerdeki sodyum karbonatın zamana bağılı olarak dönüşüm davranışı Şekil 4.48’de verilmiştir. Şekil 4.48’de görüleceğı gibi reaksiyon 5 saniye de tamamlanmakta ve dönüşümün en hızlı olduğı aralık ise 0-2 saniye arasında gerçekleşmektedir. Farklı derişimlerdeki sodyum karbonat varlığında tepkime hızlarının değışimi Şekil 4.49’da verilmiştir. Şekil 4.49’da elde edilen doğrunun eğimi sodyum karbonata bağılı tepkime hız derecesini vermektedir. Bu grafiğe göre sodyum karbonat ile floroborik arasındaki reaksiyonun sodyum karbonat derişimine göre derecesi yaklaşık 1,25 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.49. Tepkime hızının doğal logaritması ile sodyum karbonat derişiminin doğal logaritması arasındaki ilişki (Sıcaklık:25°C, karıştırma hızı: 250rpm)

4.4.3. Floroborik asit ile sodyum karbonat arasındaki reaksiyonun aktivasyon enerjisinin bulunması

Reaksiyonlar gerçekleşirken mutlaka bir aktivasyon enerji değerine ihtiyaç duyarlar. İhtiyaç duyulan bu enerji bazen fazla olup ek bir ısıtma gerektirebilir. Bazen de ihtiyaç duyulan enerji reaksiyonun gerçekleştiğı ortam koşullarında zaten var olduğundan ek bir enerji sarfiyatına gerek bırakmamaktadır. Sodyum karbonat ile floroborik asit reaksiyonu ekzotermik karakterinde olup inorganik bir reaksiyon olarak

kabul edilebilir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için aşağıdaki yol izlenmiştir.

Sodyum karbonat derişimi 0,17 M ve floroborik asit derişimi 1 M alınarak 6 farklı sıcaklıkta deney gerçekleştirilmiş ve yine zamana bağlı mezürde toplanan karbondioksit gaz hacmi ölçülmüştür. Reaktifler için bu derişim değerlerinin seçilmesi özellikle asit derişiminin baz derişiminden yüksek olması gerektiğindendir. Diğer bir kriter de reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmemesi ve takibinin kolay olmasıdır. Ölçülen CO₂ gazı hacimlerinden yararlanılarak reaksiyona giren sodyum karbonat ve floroborik asit derişimlerinin zamanla değişimi tespit edilmiştir. Sodyum karbonat derişimi, floroborik asit derişimine göre daha düşük alındığından reaksiyonda sınırlı bileşen olarak sodyum karbonat seçilmiştir.

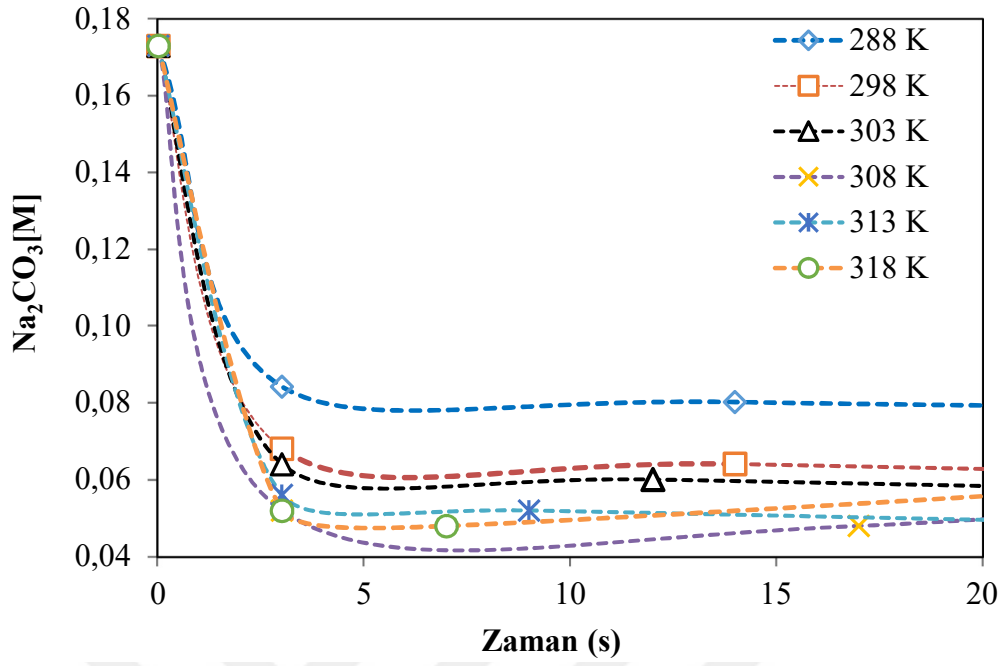
Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda sodyum karbonatın derişiminin zaman ile değişimi Şekil 4.50’de verilmiştir. Şekil 4.50 incelendiğinde bütün sıcaklıklarda ilk 3 saniyede reaksiyonun hızlı gerçekleştiği 5. saniyenin sonunda ise reaksiyon hemen hemen tamamlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığının artışının da verimin artışına neden olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlara ait hız sabitleri Şekil 4.50’den yararlanılarak hesaplanmıştır. Reaksiyona ait aktivasyon enerjisinin bulunması amacıyla Arrhenius Eşitlik (2.76)’dan türetilen Eşitlik (2.77) kullanılmıştır.

$$k = Ae^{-E / RT} \quad (2.76)$$

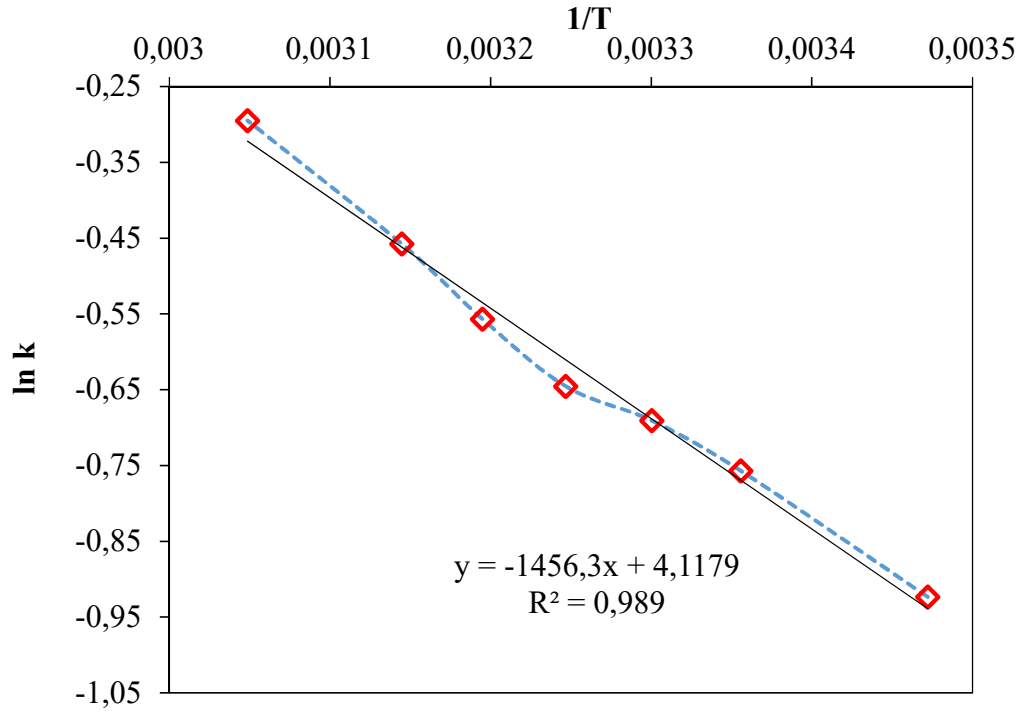
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.77)$$

Şekil 4.50’de görüldüğü üzere farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerin başlangıç hız değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Sodyum karbonat ve floroborik asit için belirlenmiş reaksiyon dereceleri ve hesaplanan başlangıç hız değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanarak reaksiyon hız sabiti k değerleri hesaplanmıştır. Seçilen sıcaklık değerlerinin özellikle birbirinden farklı olmasına ve düşük reaksiyon hızında olması için yüksek olmamasına dikkat edilmiştir. Her bir sıcaklıkta elde edilen farklı hız sabiti değeri kullanılarak Eşitlik 2.77’ye göre lnk değerine karşı 1/T grafiği çizilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi değeri 12,11 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.51).



Şekil 4.50. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde sodyum karbonatın derişiminin zamana bağılı değışimi (karıştırma hızı: 250rpm, $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$: 0,17M, $[\text{HBF}_4]$:1M)



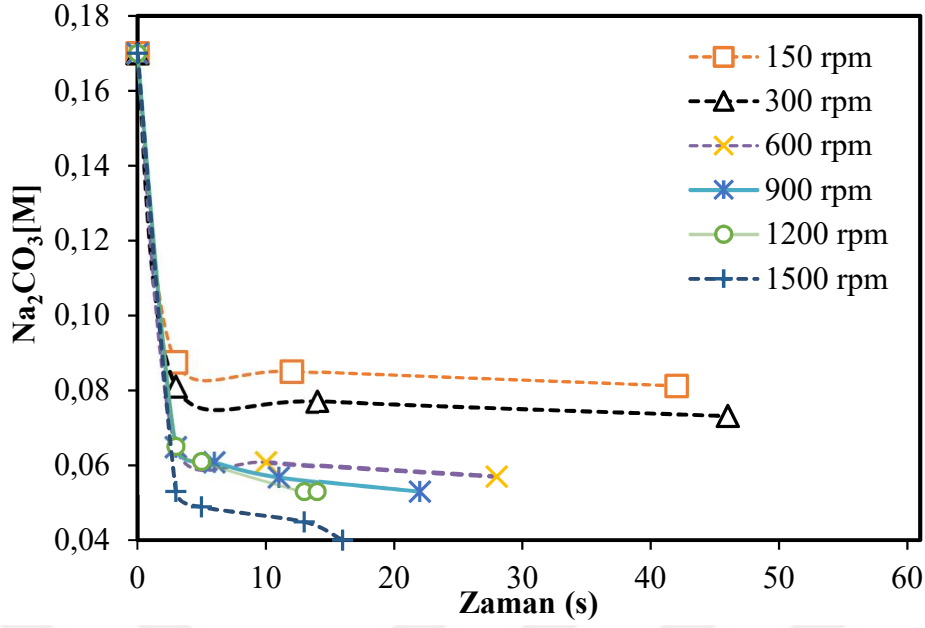
Şekil 4.51. $\ln k$ ile $1/T$ değışimleri arasındaki değışimi (karıştırma hızı: 250rpm, $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$: 0,17M, $[\text{HBF}_4]$:1M)

4.4.4 Floroborik asit ile sodyum karbonat arasındaki reaksiyonun hızı üzerine karıştırma hızının etkisi

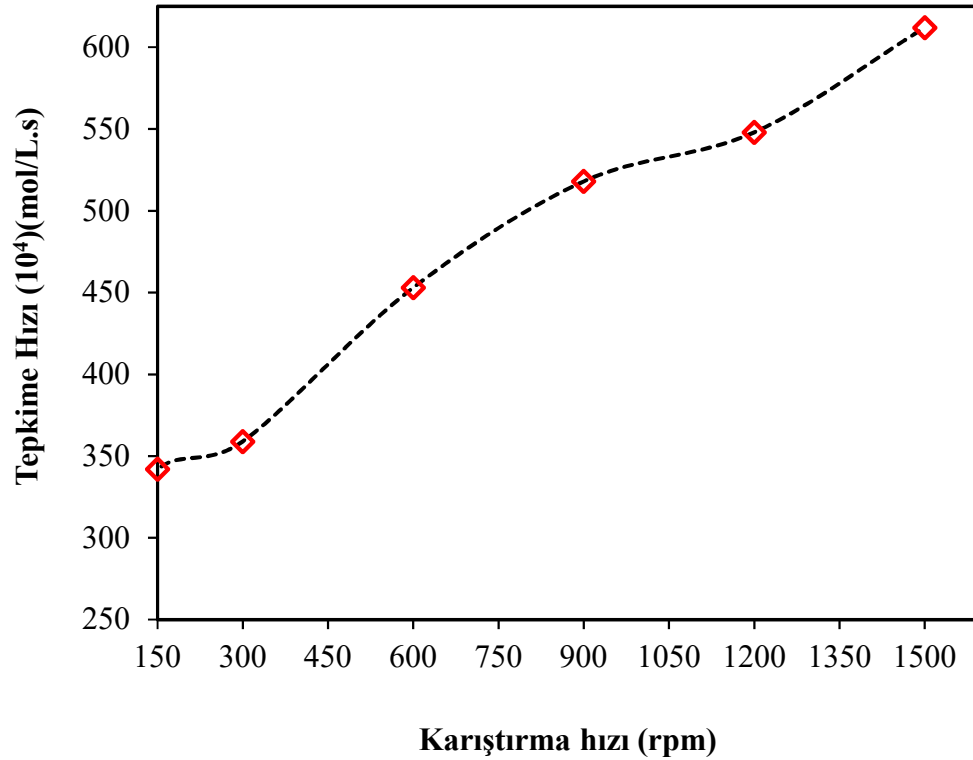
Kimyasal tepkimelerde karıştırma hızı reaksiyon hızına etki eden hidrodinamik parametrelerden olup reaksiyonun daha homojen bir yapıda gerçekleşmesi açısından önem arz etmektedir. Reaksiyonun hızlandırılmasına neden olan bu faktör adeta moleküler difüzyon adımının etkisini düşürüp, konvektif akının etkisini arttıran bir etken olarak düşünülebilir. Molar akının uygulamada müdahale edilebilir parametrelerinden biri de konvektif akı basamağına etki eden moleküllerin lineer hızlarıdır. Bu hız da karıştırma sayesinde artırılabilir. Karıştırma hızının etkinliğinin belirlenmesi amacıyla 0,17 M sodyum karbonat ve 1 M floroborik asit çözeltileri farklı hızlarda karıştırılarak açığa çıkan CO₂ gaz hacminin zamana bağlı değişimi incelenmiş daha sonra açığa çıkan gaz hacimlerinden yararlanılarak reaktiflerin derişimlerinde meydana gelen değişim belirlenmiştir. Reaksiyonun sınırlı bileşenin sodyum karbonat olması nedeniyle farklı karıştırma hızları kullanılarak sodyum karbonat derişiminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.52’de verilmiştir. Şekil 4.52’deki değişim değerlendirildiğinde floroborik asit ile sodyum karbonat arasındaki reaksiyonun karıştırma hızına oldukça bağlı olduğu, karıştırma hızı arttıkça reaksiyon hızında artış görülmektedir.

Dolayısıyla sürekli veya kesikli olarak sodyum tetrafloroborat üretimi gerçekleştirilmek istenildiğinde reaktörde kalma zamanının ve karıştırma hızının etkilerinin değerlendirilmesi gerekmektedir.

Karıştırma hızının tepkime hızına etkisinin belirlenmesi amacıyla Şekil 4.52’de verilen değerler kullanılarak tepkime hızları hesaplanmıştır. Tepkime hızlarının karıştırma hızlarına göre değişimi Şekil 4.53’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça tepkime hızı da ona bağlı olarak artmaktadır. Bu davranış bütün karıştırma hızları boyunca ortalama bir doğru denklemini ifade edebilir.



Şekil 4.52. Farklı karıştırma hızlarında sodyum karbonat derişiminin zamana bağı değişimi ([Na₂CO₃]: 0,17M, [HBF₄]:1M, sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.53. Farklı karıştırma hızlarına göre başlangıç reaksiyon hız değişimi (Sıcaklık: 25°C, [Na₂CO₃]: 0,17M, [HBF₄]:1M)

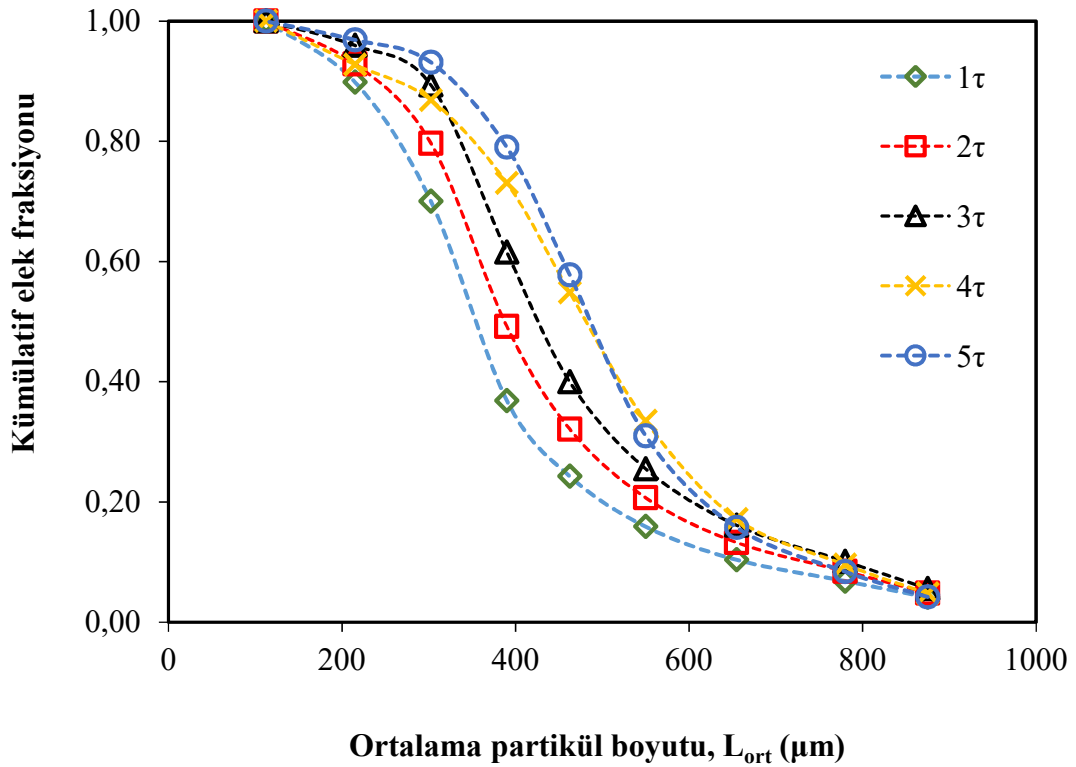
4.5. Sodyum tetrafloroborat için yapılan MSMPR kristalizasyon çalışmaları

4.5.1. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna kalma zamanının etkisi

Sodyum tetrafloroboratın MSMPR sisteminde endüstriyel kristalizasyon üretim şartlarının belirlenmesi için öncelikle sistemin kararlı şartlara geldiği kalma sürelerinin tespit edilmesi gerekmektedir.

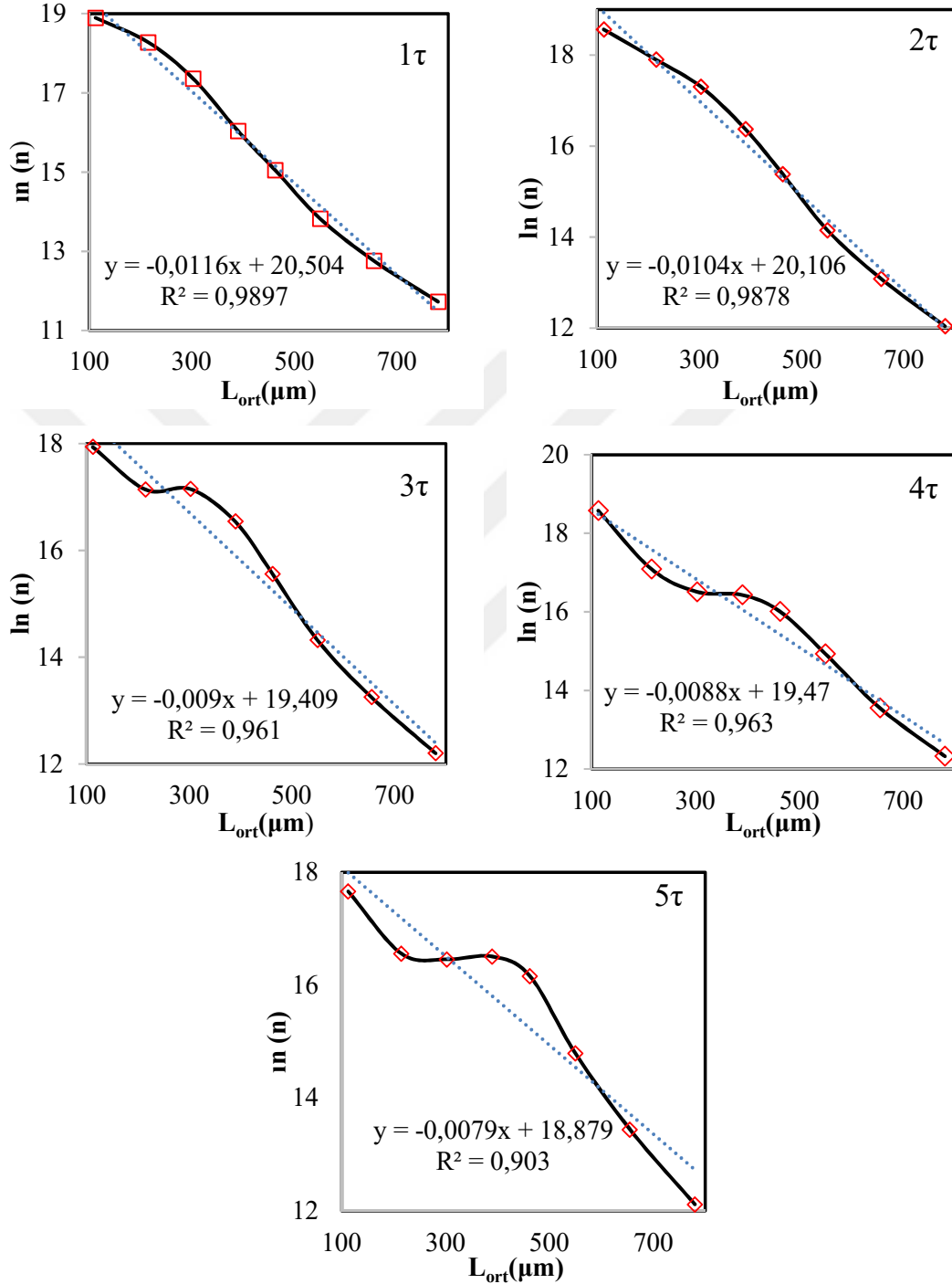
Kararlı halde sürekli çalışan sistemlerde herhangi bir zamanda ve noktadan alınan ürünün partikül boyut dağılımı bütün ürünün partikül boyut dağılımını temsil etmektedir.

Bu amaçla 80°C’de doymuş sodyum tetrafloroborat çözeltisi 52 ml/dk. besleme hızıyla 30°C’ye kadar soğutulmuş olan MSMPR sistemine beslenmiş ve 300 rpm karıştırma hızı ile sistem karıştırılmıştır. Bir sonraki aşamada beslenen çözeltinin ortalama olarak MSMPR sistemini terk ettiği süreler ve katları baz alınarak sistemin kararlı hale gelip gelmediği sistemde belirlenen aralıklarla numuneler çekilerek kristaller süspansiyondan filtrelenerek ayrılmış ve kurutulmuştur. Kurutulan kristaller eleme işlemine tabi tutularak kümülatif elek fraksiyonunun ortalama partikül boyutuna bağlı değişimi farklı kalma süreleri için Şekil 4.54’de verilmiştir.



Şekil 4.54. Sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (Sıcaklık: 80-30 °C, karıştırma hızı: 300 rpm)

Şekil 4.54'de görüldüğü gibi 1τ kalma zamanında ve onu izleyen 2τ ve 3τ bekleme sürelerinde küçük olan partiküller büyümekte ve bu davranış büyük partiküllerin fraksiyonunun artması ile gözlemlenmektedir.



Şekil 4.55. Ortalama partikül boyutu değerlerinin $\ln(n)$ değerleri ile değişimi. (Sıcaklık: 80-30°C, karıştırma hızı: 300 rpm)

4 τ ve 5 τ bekleme sürelerinde ise eğrilerde az sapma görülse de hemen hemen üst süte çakışmaktadır. Bu iki kalma zamanı için partikül boyut dağılımı hemen hemen aynı olduğundan dolayı daha sonraki deneyler 4 τ kalma zamanında yapılmıştır.

Sayı yoğunluğu teorisi kullanılarak Şekil 4.54'de belirlenen değerlerden hesaplanan $\ln(n)$ değerlerine karşın Lort değerleri Şekil 4.55'de grafik edilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak MSMPR sisteminde elde edilen kristallerin sayı yoğunluğu teorisine uyup uymadığı belirlenebilir.

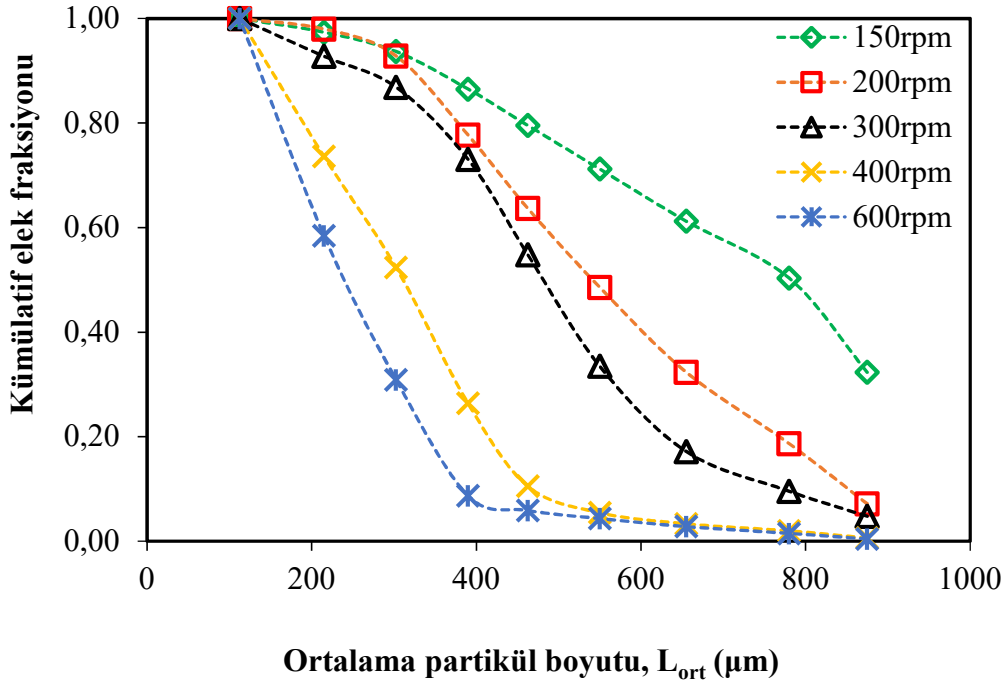
Şekil 4.55'de görüldüğü gibi 1 τ ve 2 τ bekleme sürelerinde oluşan kristaller sayı yoğunluğu teorisine uymaktadır. Fakat daha yüksek bekleme sürelerinde ise sayı yoğunluğu teorisinden sapmaların olduğu görülmektedir. Bu sapmaların temel nedeni 3 τ kalma zamanından sonra başlayan ve 4 τ – 5 τ da net olarak açığa çıkan kümelenme, aglomerasyon ve kümelenme ile birlikte aglomerasyon yapıları üç bölgenin oluşmasıdır. Aglomerasyon kristalizasyonda istenmeyen bir durum olup elde edilen ürünün nem tutma kapasitesini arttırmakta ve bunun sonunda kristaller birbirine yapışarak kekleşmektedir.

4.5.2. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi

Endüstriyel kristalizasyonda elde edilen ürünün partikül boyut dağılımını ve karıştırma maliyetini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de kristalizördeki karıştırma hızıdır. Sodyum tetrafloroboratın MSMPR kristalizöründe üretiminde farklı karıştırma hızlarında 4 τ kalma zamanı son elde edilen ürünlerin elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi Şekil 4.56'da verilmiştir.

Kristalizörde düşük karıştırma hızlarında sodyum tetrafloroborat kristalleri birbirine yapışarak aglomerasyona, yüksek karıştırma hızlarında ise kristallerin kırılarak partikül boyut dağılımının düşmesine ve üretim maliyetinin artmasına neden olabilir. Ayrıca karıştırma hızı arttıkça metastabil bölge genişliği daralmakta ve buna bağlı olarak partikül boyut dağılımı düşmektedir. Bu nedenle optimum karıştırma hızının belirlenmesi ürünün kalitesi açısından olduğu kadar ekonomik açıdan da önem arz etmektedir. Şekil 4.56'daki değişim değerlendirildiğinde karıştırma hızı arttıkça partikül boyut dağılımı düşmekte ve kristal boyut dağılımı üzerine karıştırma hızı etkinliğinin önemi ortaya çıkmaktadır. Boyut dağılımı değişiminin muhtemel nedeni karıştırma hızının artması ile birlikte metastabil bölge genişliğinin daralması son nükleasyon hızının artması ile açıklanabilir. Oluşan nükleiler düşük karıştırma

hızlarına göre daha az aşırı doygunluktaki çözelti ile temas ettiğinden dolayı kristallerin büyümesi daha az olacaktır.

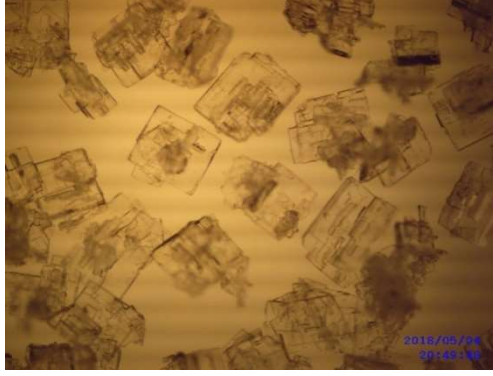


Şekil 4.56. Farklı karıştırma hızlarında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (sıcaklık: 80-30 °C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm)

Ayrıca karıştırma hızı arttıkça ikincil nükleasyon etkinliği de artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı Şekil 4.56 'taki sonuçlara göre en uygun karıştırma hızının 300 rpm olduğunu söylenebilir.

Şekil 4.56'ya göre elde edilen 300 rpm karıştırma hızında sodyum tetrafloroborat partiküllerinin yaklaşık % 86,88'i 302,5 µm partikül boyutundan daha büyük yani yaklaşık % 13,12'si 302,5 µm altındadır. Partikül boyut dağılımının düşük boyutlarda istenilmesi durumunda yüksek karıştırma, büyük boyutların tercih edilmesi durumunda ise düşük karıştırma hızlarında çalışılması uygun olur. Şekil 4.56 incelendiğinde 600 rpm karıştırma hızlarında elde edilen partiküllerin % 58,45'i 215 µm üstünde iken % 41,55'i ise 215 µm altındadır. 150 rpm karıştırma hızında ise partiküllerin % 98'i 215 µm den büyük partikül boyutuna sahip bir ürün elde edileceği görülmektedir. Ayrıca elde edilen bu ürünün maliyeti daha düşük olacaktır. Bu sonuçlara göre sodyum tetrafloroboratın endüstriyel kristalizasyonla istenen partikül boyutunda üretilebileceği sonna varılabilir. Farklı karıştırma hızları kullanılarak

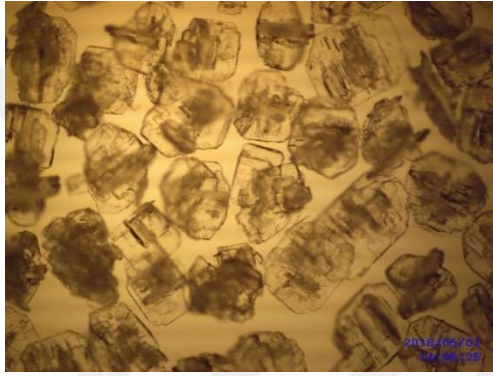
150 rpm



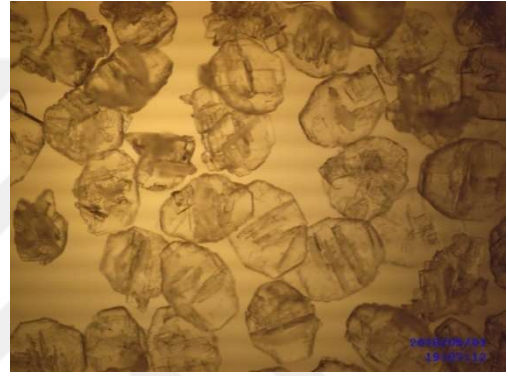
200 rpm



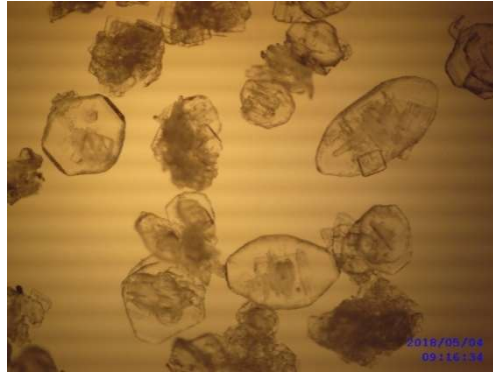
300rpm



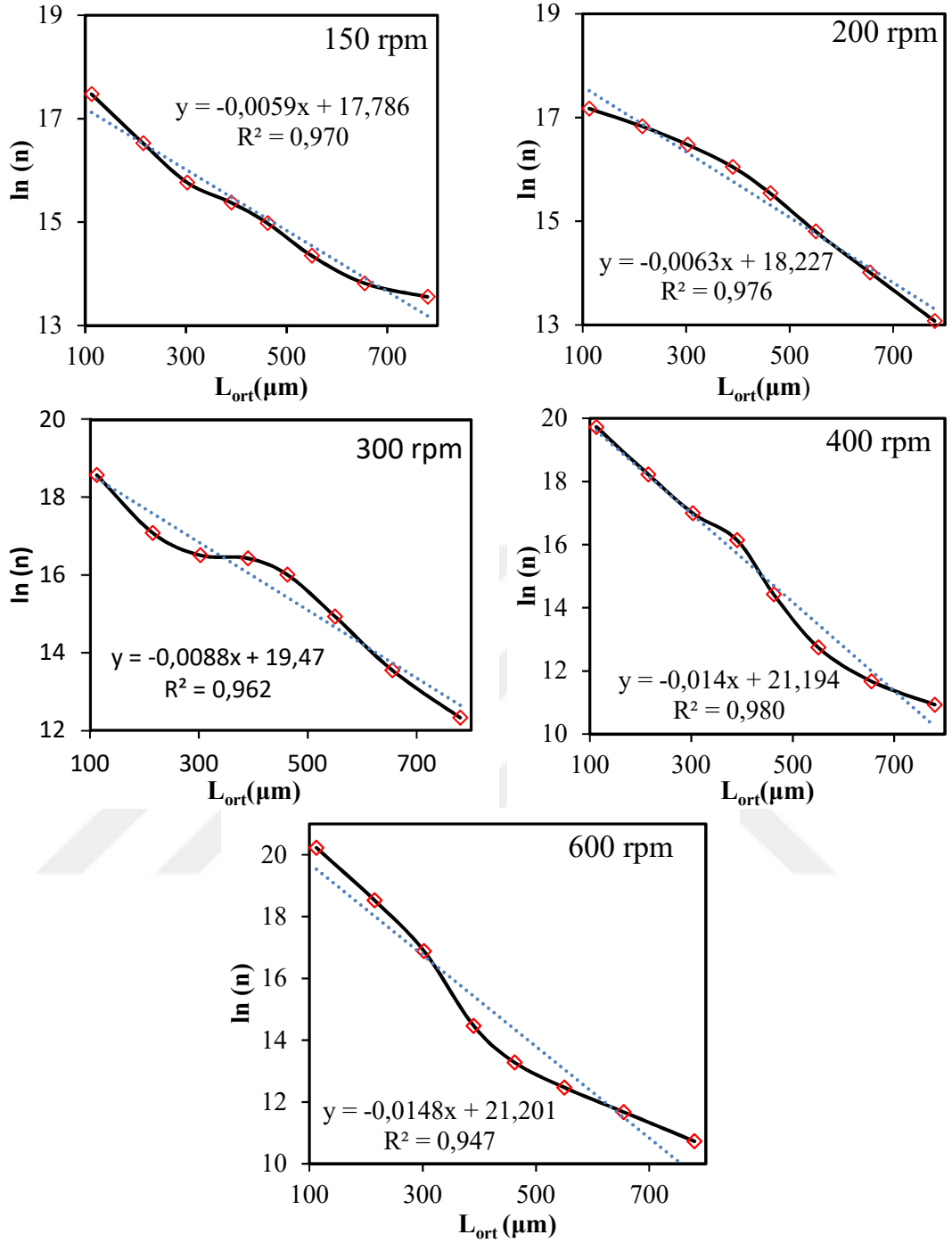
400rpm



600 rpm



Şekil 4.57. MSMPR tipi kristalizörde farklı karıştırma hızlarında üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık: 80-30°C, kalma zamanı: 4 τ =160dk., debi:52ml/dk., partikül boyutu -425+355 μ m, büyütme 32X)



Şekil 4.58. Farklı bekleme sürelerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulaması (sıcaklık: 80-30°C, karıştırma hızı: 300 rpm)

Şekil 4.58’de 150 rpm karıştırma hızında kısmen boyuta bağlı büyüme, 200 rpm de kısmi bir aglomerasyon 300, 400 ve 600 rpm karıştırma hızlarında aşınma durumunun etkin olduğu söylenebilir.

Üretilen $-425+355\ \mu\text{m}$ partikül boyutuna sahip sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri Şekil 4.57'de verilmiştir. Şekil 4.57'de görüleceği gibi karıştırma hızı arttıķa kristal yüzeylerinde koyu renklerin arttığı ve 150 rpm de keskin köşelere sahip olan kristallerin 300 rpm'de kenarlarının kırılarak kristal şeklinin poligonal şekle doğru gittiği görülebilmektedir. 400-600 rpm de ise bu poligonal şekil küresel şekile doğru kaymaktadır. Bu olayın muhtemel nedeni kristal yüzeylerinin koyulaşması aglomerasyon ile ilgili olup kristal yüzeylerindeki kenarların küreselleşmesi ise karıştırma etkisiyle zayıf bölgelerin kırılarak taneciklerin küresel yapıya gelmesiyle açıklanabilir. Bu davranışın doğruluğunu sayı yoğunluğu teorisi kullanılarak elde edilen grafiklerde desteklemektedir (Şekil 4.58).

Farklı karıştırma hızlarında elde edilen ürünlerin fiziksel özelliklerinden yararlanılarak ve sayı yoğunluğu teorisi (Eşitlik 2.62-63)) kullanılarak sayı yoğunluğu değerleri hesaplanmış farklı karıştırma hızlarındaki değişimleri Şekil 4.58'de verilmiştir.

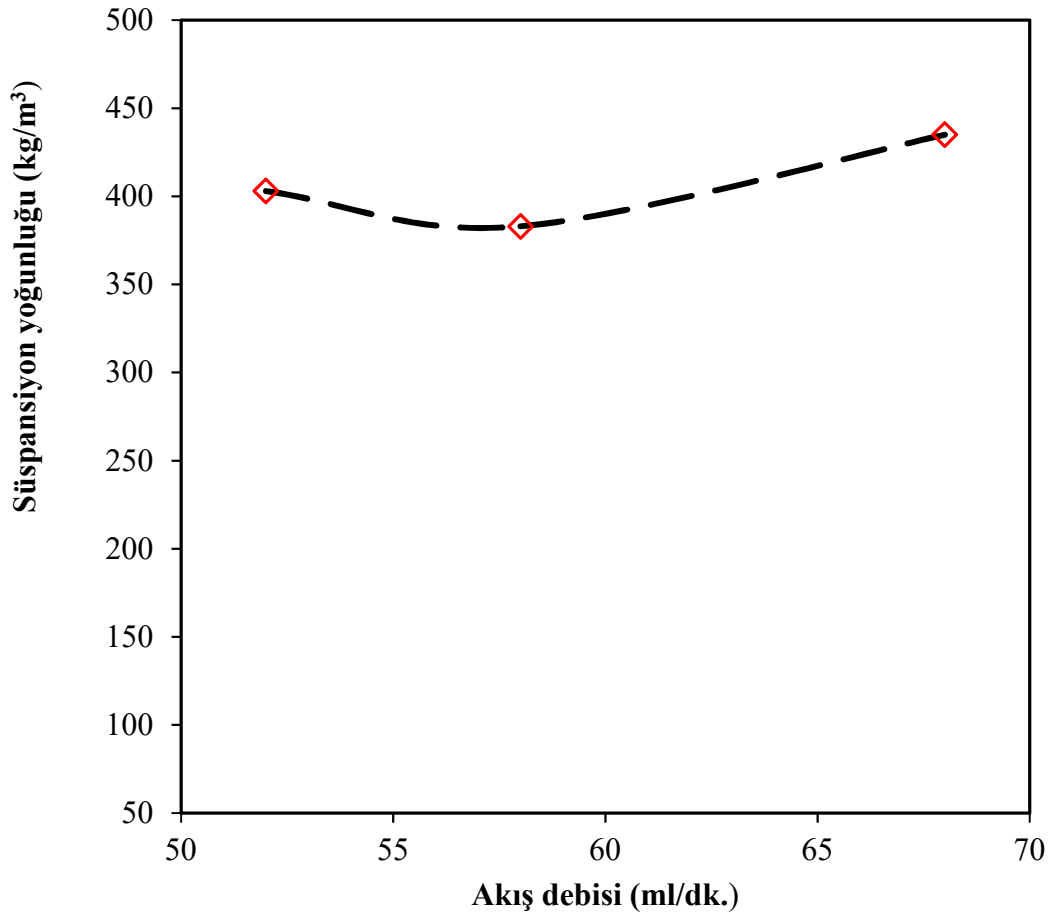
4.5.3. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna debi etkisi

Sodyum tetrafloroboratın endüstriyel üretim şartlarının MSMPR sisteminde belirlenmesi gereken parametrelerden biri de çözeltinin besleme debisidir. Çözeltinin besleme debisi sadece reaktörde kalma zamanı ile ilgili değil aynı zamanda çözeltinin aşırı doğunluğunu değişmesi ve oluşan kristallerin büyümesi için gerekli zamanın sağlanması ile de ilgilidir. Farklı besleme debilerinde elde edilen süspansiyon yoğunluklarının akış debisi ile değişimi Şekil 4.59'da verilmiştir.

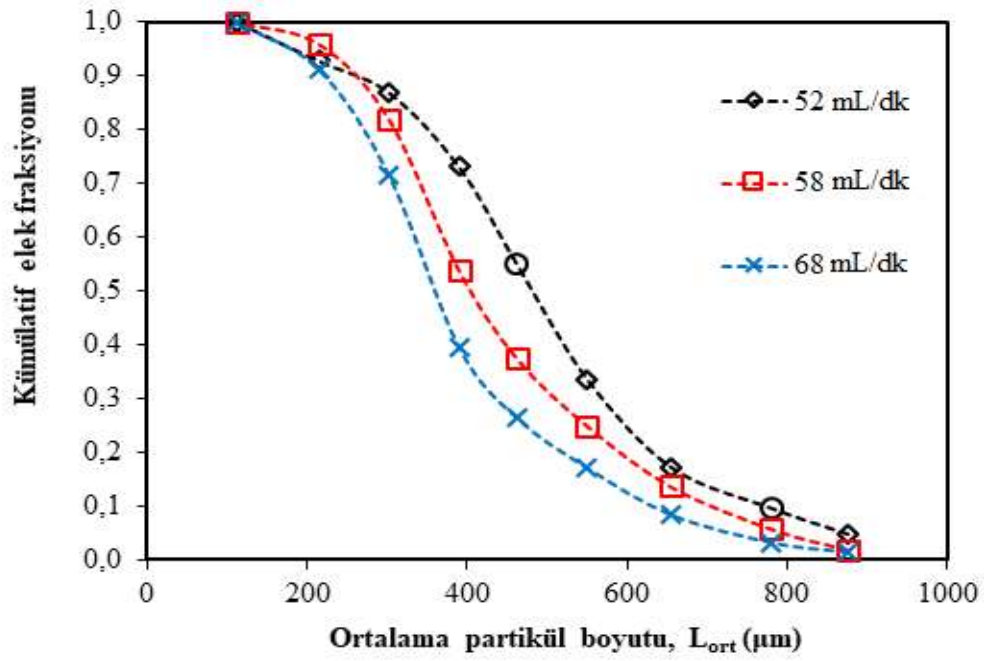
Şekil 4.59'da grldği gibi düşük besleme hızlarında, sisteme daha az madde girmekte fakat madde daha uzun süre MSMPR sisteminde kaldığı için nüklei oluşumu, oluşan kristallerin büyümesi gerçekleşmekte ve süspansiyon yoğunluğu artmaktadır. Yani besleme debisi arttıķa önce süspansiyon yoğunluğunda bir miktar düşüş olmakta ve daha sonra bir miktar artış olmaktadır. Bu davranışın muhtemel nedenini açıklayabilmek için nükleasyon ve kristal büyüme mekanizmalarının iyi bilinmesi gerekmektedir. Öncelikle aşırı doğun çözeltide nükleasyon meydana gelmekte daha sonraki aşamalarda birincil ve ikincil nükleasyon meydana gelmekte aşırı doğunluk ile temasta olan bu nükleiler aşırı doğunluğu üzerine çekerek büyümektedir. Çözeltideki debi 58ml/dk üzerine çıktığında hem nükleasyon hem de büyüme gerçekleşir. Bu nedenle süspansiyon yoğunluğu düşük çıkmaktadır. 68 ml/dk. beslenme hızında ise süspansiyon yoğunluğu artmakta bu davranış çözelti her ne kadar

reaktörde daha az süre beklese de oluşan nükleiler daha yüksek aşırı doymunluk ile temasta olduğundan hızlı bir şekilde büyümekte fazla etkin olmamakla beraber ikinci nükleasyona neden olabilmektedir.

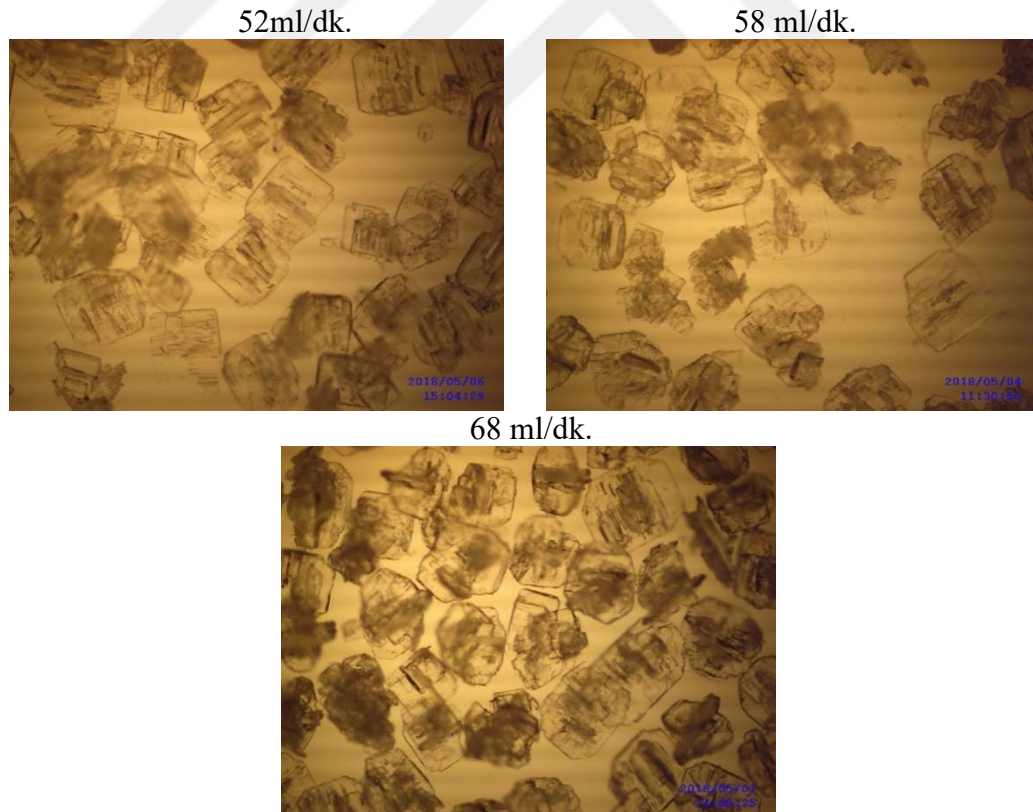
Şekil 4.60'ta ise farklı çözelti besleme debileri için elde edilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi verilmiştir. Şekil 4.60'ta görüldüğü gibi belirli bir besleme debisine kadar besleme debisi arttıkça partikül boyutu düşmektedir. Farklı besleme debilerine sahip sodyum tetrafloroborat çözeltilerinin MSMPR kristalizörüne beslenmesi durumunda elde edilen $-425+355\mu\text{m}$ partikül boyutlarına sahip kristal taneciklerinin mikroskop görüntüleri Şekil 4.61'de verilmiştir. Şekil 4.61'de görüleceği gibi çözeltinin besleme debisinin artmasıyla kristal yapılarında fazla bir değişme olmadığı kristallerde yer yer aglomerasyonların olduğu görülebilmektedir.



Şekil 4.59. Akış debisi ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki (sıcaklık: 80-30°C, karıştırma hızı: 300 rpm)

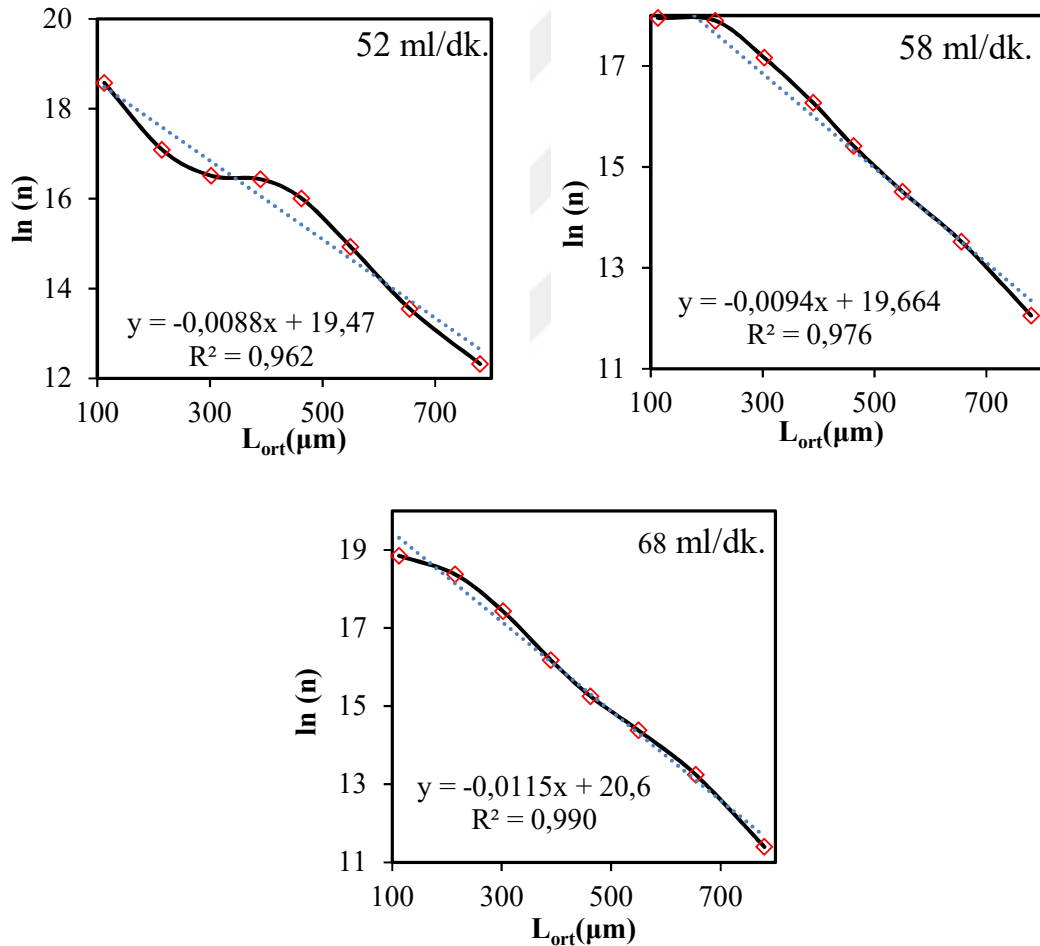


Şekil 4.60. Farklı debi hızlarında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (sıcaklık: 80-30°C, karıştırma hızı: 300 rpm)



Şekil 4.61. MSMPR kristalizörde farklı besleme hızlarında üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık: 80-30°C, karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu -425+355µm, büyütme 32X)

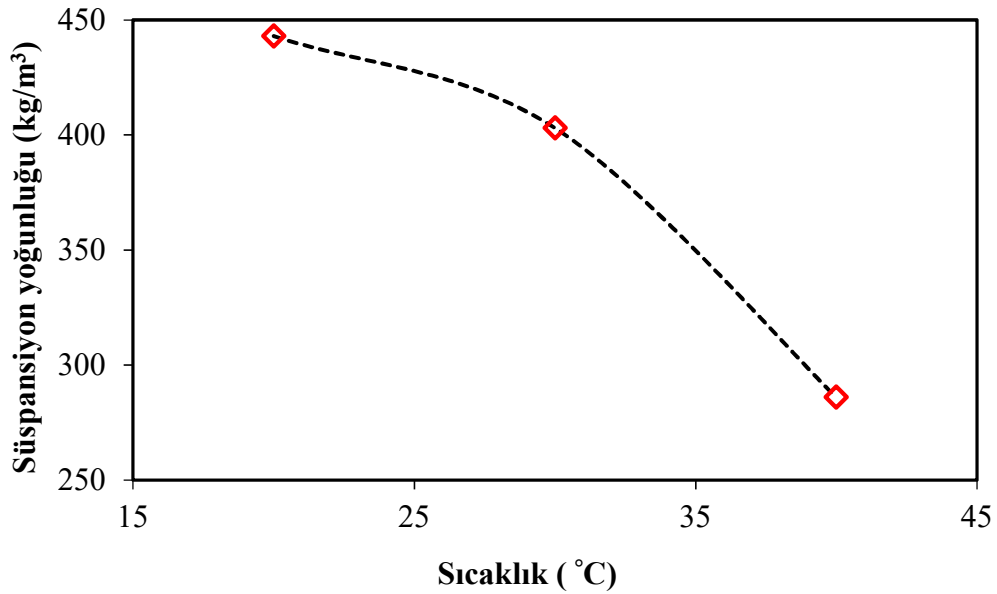
Şekil 4.62'de görüleceği gibi her ne kadar düşük besleme debilerinde elde edilen çözeltilerdeki süspansiyon yoğunluğunun yüksek olduğunu ifade edilmiş ise de çözelti besleme debisi arttıkça sayı yoğunluğu teorisine uyumunda arttığı yani daha mükemmel kristallerin büyüdüğü söylenebilmektedir. Yani partikül boyut dağılımı daha düzenli kristaller istendiğinde MSMPR sisteminde besleme debisi yüksek alınabilir. Fakat besleme debisinin yüksek tutulmasının dezavantajı kristalizörü terk eden çözeltinin aşırı doygunluğun hepsinin kullanılmayacak olmasıdır. Zira aşırı doymun çözelti sistemin herhangi bir yerinde nükleasyon oluşturarak sistemi bloke edebilir. Elde edilen kristallerin sayı yoğunluğu teorisi ile ilgili davranışı ise Şekil 4.62'de verilmiştir.



Şekil 4.62. Farklı debilerde MSMPR sisteminde üretilen sodyumtetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulaması (sıcaklık: 80-30°C, kalma zamanı: 4τ=160dk., debi: 52ml/dk., partikül boyutu -425+355µm, büyütme 32X)

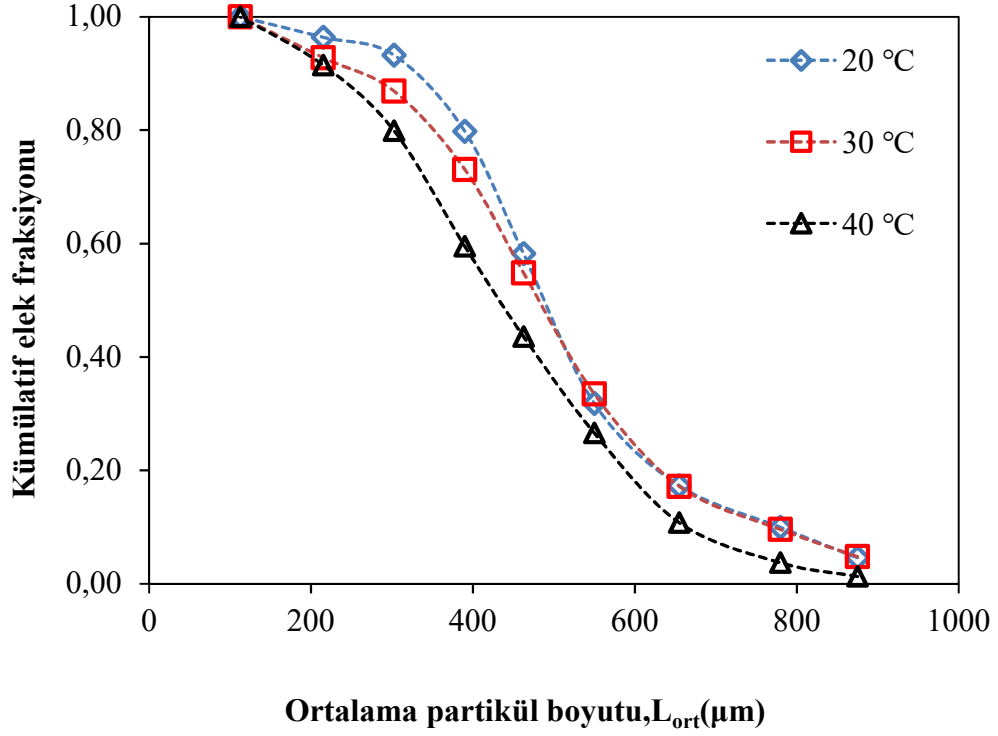
4.5.4. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna aşırı doygunluk etkisi

Kriyostat yardımıyla MSMPR kristalizöründe bulunan çözeltiye üç farklı aşırı doygunluk verilmiştir. 80 °C’de doymuş olan sodyum tetrafloroborat çözeltisi 20, 30 ve 40°C sıcaklıklara soğutularak elde edilen çözeltilerin süspansiyon yoğunluklarının sıcaklık ile değişimi Şekil 4.63’te verilmiştir. Şekil 4.63’ten görüldüğü gibi çözeltideki aşırı doygunluk arttıkça ardışık olarak nükleasyon oluşmakta ve çözelti aşırı doygunluğunu ortama vererek süspansiyon yoğunluğunu artırmaktadır. Şekil 4.64’de sıcaklığın artmasıyla ortalama partikül boyutunda azalma olduğu görülmektedir. Bu eğilimin nedeni sıcaklık arttıkça metastabil bölgenin daralması ve dolayısıyla nükleasyon hızının artmasıyla açıklanabilir. Bu durum ani nükleasyona sebebiyet verip kristal büyümesini zorlaştıran bir faktör olarak da düşünülebilmektedir.



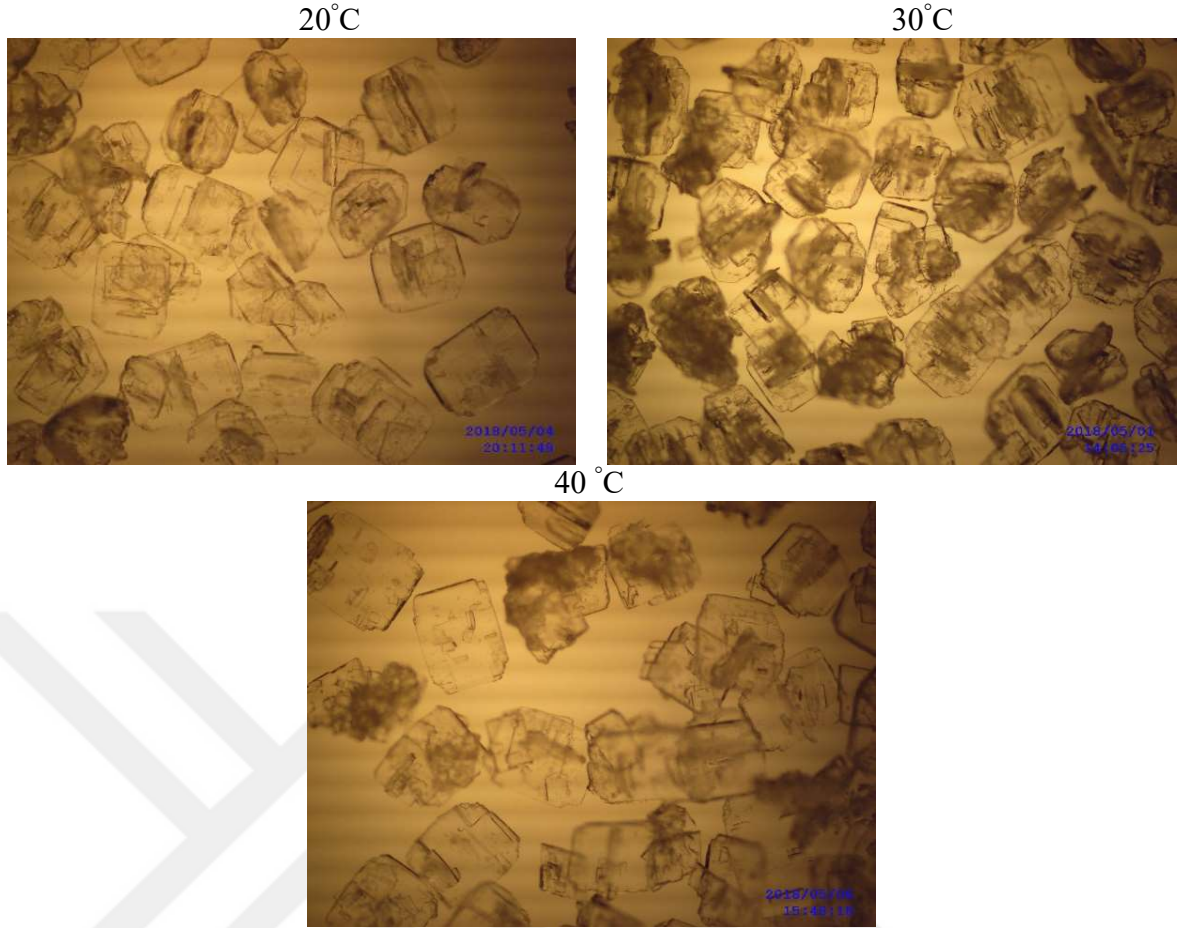
Şekil 4.63. Reaktör sıcaklığı ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki (debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau = 160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm)

Farklı aşırı doygunluklarda MSMPR sisteminde elde edilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin, $-425+355\mu\text{m}$ partikül boyutuna sahip olanların mikroskop görüntüleri Şekil 4.65’de verilmiştir. Mikroskop görüntülerinden 20 °C de elde edilen kristal yüzeylerinin daha düzgün ve temiz olduğu 30 ve 40 °C de elde edilen kristallerin şekil yapılarının aynı olduğu fakat görüntülerde 30 °C de elde edilen kristallerin yüzeyinde bulanıklık görülmesi nedeniyle aglomerasyon oluşumu gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

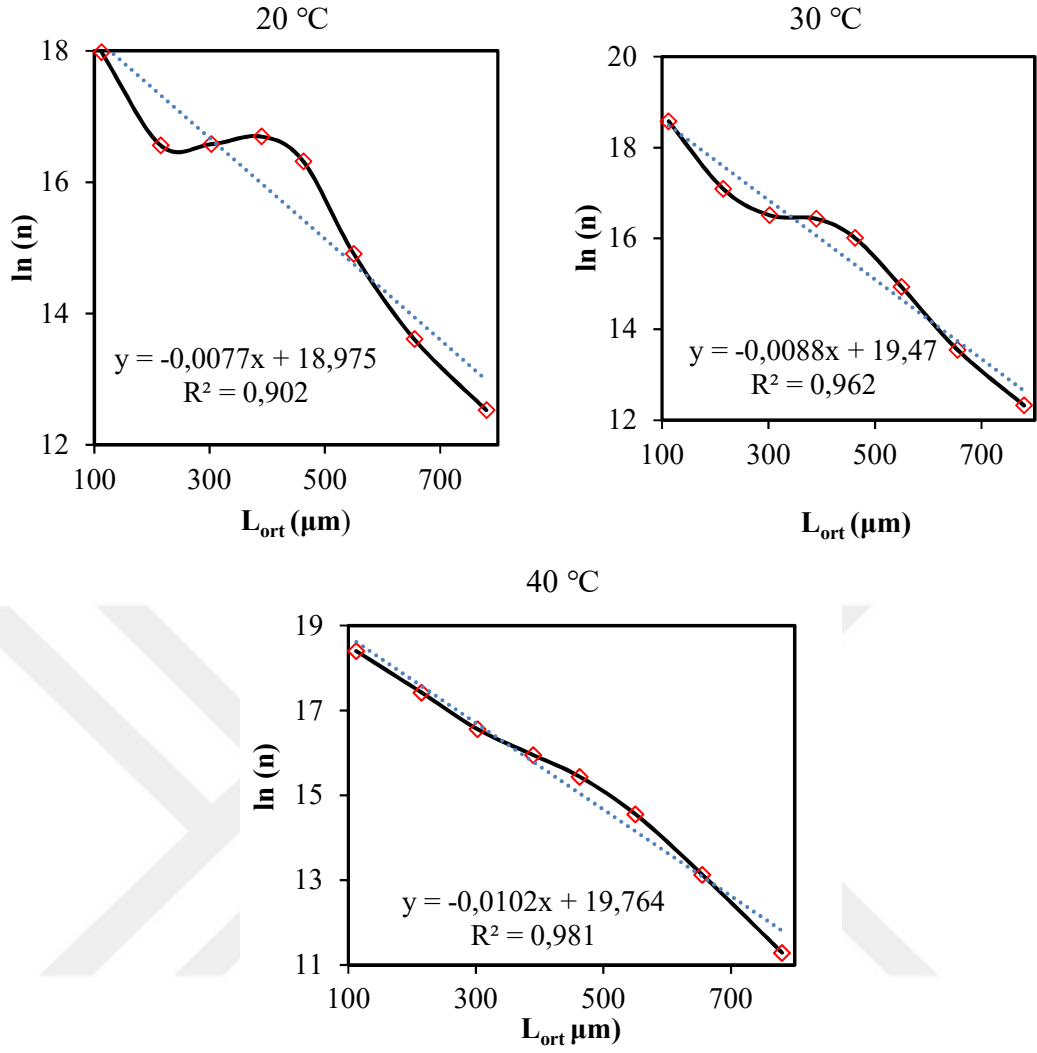


Şekil 4.64. Farklı sıcaklıklarda MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm)

Şekil 4.66’da farklı aşırı doymuluktaki çözeltilerde elde edilen kristallerin sayı yoğunluğu teorisine göre değişimi verilmiştir. Şekil 4.66’da incelendiğinde çözelti sıcaklığı düştükçe sayı yoğunluğu teorisinden sapmalar meydana gelmektedir. Sıcaklık arttıkça da çözeltinin aşırı doymulduğu daha az olduğu için oluşan nükleilerin sayısı daha az ve büyümede difüzyonunun etkinliği daha baskın olacağından dolayı daha düzgün kristaller oluşacaktır. Sonuç olarak çözeltinin sıcaklığı arttıkça elde edilen kristallerin sayı yoğunluğu teorisine uyumu artmaktadır.



Şekil 4.65. MSMPR tipi kristalizatörde farklı sıcaklıklarda üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu $-425+355$ μ m, büyütme 32X, $V_{\text{kristalizatör}}=1,8$ L)



Şekil 4.66. Farklı sıcaklıklarda MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu $-425+355 \mu m$, büyütme 32X, $V_{kristalizatör}=1,8L$)

4.5.5. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna karıştırıcı tipinin etkisi

Sodyum tetrafloroborat'ın MSMPR kristalizöründe üretim koşullarının belirlenmesi için yapılan tüm deneyler üç pervaneli eğimli karıştırıcı tipi ile gerçekleştirilmiştir. Fakat kristalizasyon sürecinde kullanılan karıştırıcı tipleri de kristal oluşumunu etkilediği için 6 pervaneli ve tek pervaneli yarım ay karıştırıcı tipi kullanılarak iki farklı karıştırıcı tipi daha çalışılıp sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.67'de endüstride kullanılan bazı karıştırıcı tipleri verilmiştir.

Bazı karıştırıcı tipleri çözeltide sirkülasyon sağlarken bazıları ise kristallerin habit yapısını değiştirmeden yani kristal yüzeylerini kırmadan ve ufaltmadan kristal büyümesi üzerine etki etmektedir. Deneysel çalışmalarda 3 farklı karıştırıcı tipinin

MSMPR sisteminde elde edilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin partikül boyut dağılımı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Üç pervaneli eğimli karıştırma bıçağı



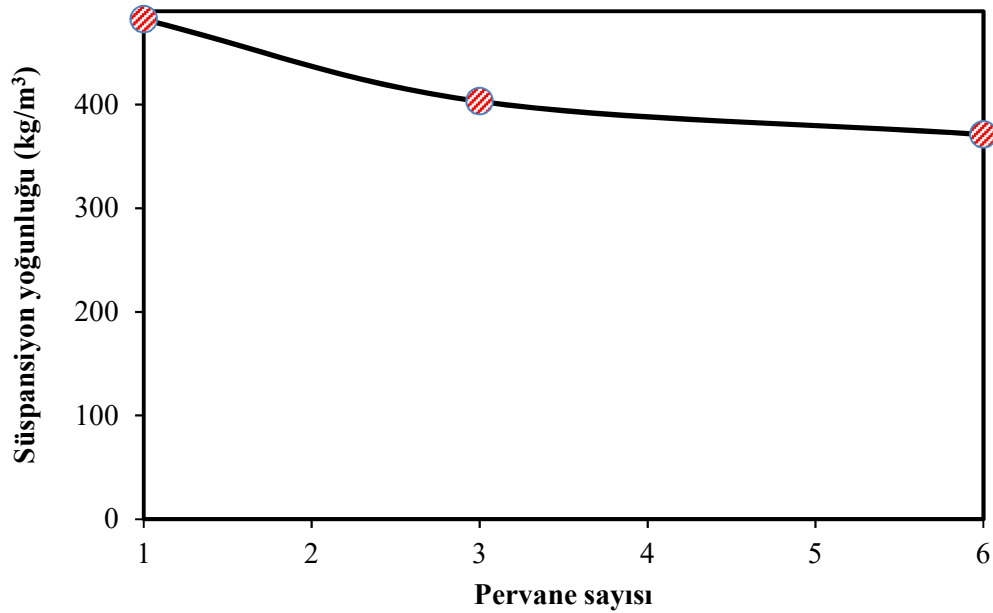
6 pervaneli eğimli karıştırma bıçağı



Yarım ay karıştırma bıçağı



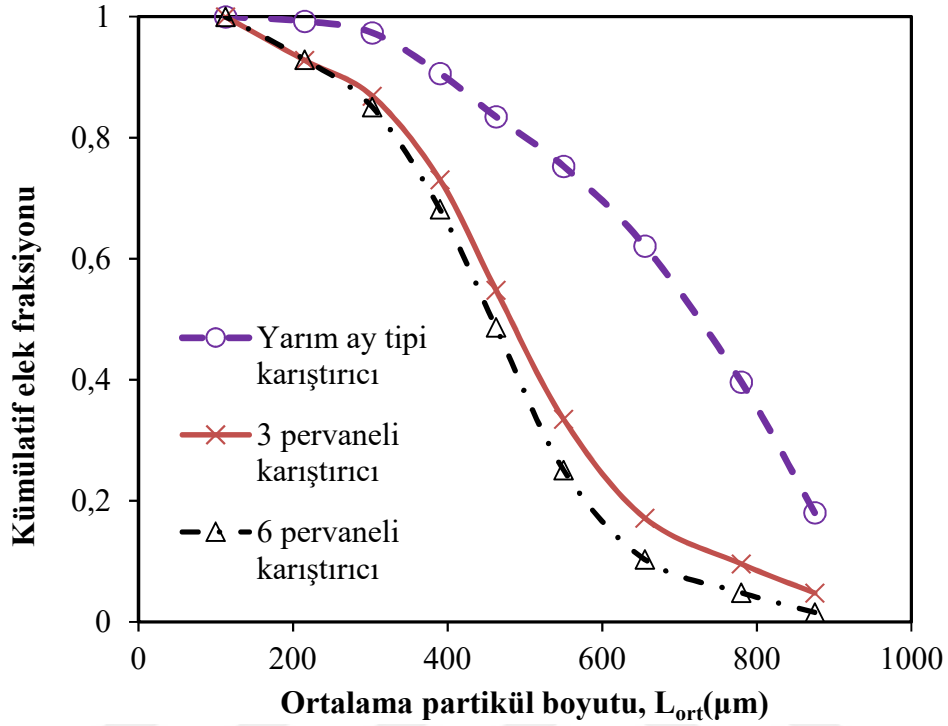
Şekil 4.67. Endüstride kullanılan karıştırıcı tipleri



Şekil 4.68. Pervane sayısı ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu -425+355 μm , büyütme 32X, $V_{\text{kristalizatör}}=1,8\text{L}$)

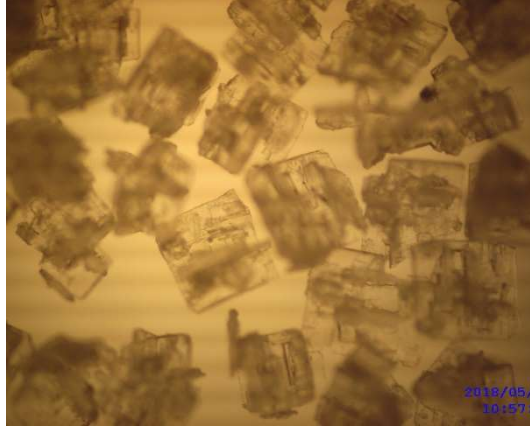
Şekil 4.68’de süspansiyon yoğunluğu ile karıştırıcı pervane sayısının değişimi verilmiştir. Şekil 4.68’de görüldüğü gibi pervane sayısı arttıkça süspansiyon yoğunluğu düşmektedir. Bu durumun sebebi pervane sayısının artmasıyla birim zamanda kırılmaların artmasından dolayı ikincil nükleasyonun gerçekleşmesi ve oluşan küçük boyutlu kristallerin çözünmeye daha yatkın olmalarından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.69’de kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutuna karşı değişimi verilmiştir.

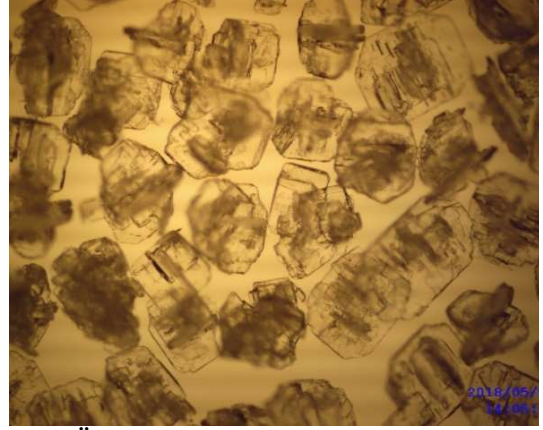


Şekil 4.69. Farklı karıştırıcı tipleri varlığında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu -425+355 μm , büyütme 32X, $V_{kristalizatör}=1,8L$)

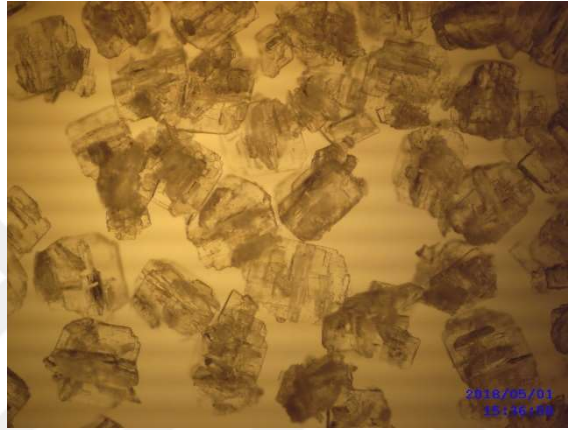
Şekil 4.69 incelendiğinde pervane sayısının artmasıyla birim zamanda kırılmaların arttığı dolayısı ile ikincil nükleasyon etkisiyle ortalama partikül dağılımının küçülmeye doğru kaydığı görülmektedir. Şekil. 4.69’daki davranışın daha iyi açıklanabilmesi için -425+355 μm partikül boyut aralığına sahip sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri alınmış ve Şekil 4.70’te verilmiştir. Şekil 4.70’deki mikroskop görüntülerinden karıştırma işleminde yarım ay karıştırıcı tipi kullanıldığı zaman elde edilen kristallerin kenarlarındaki kırılmaların daha az olduğu ve kristallerin yapıda büyüdüğü fakat 3 veya 6 pervaneli karıştırıcı tipi kullanılması durumunda kristal kenarlarında kırılmaların olduğu bunun da ikinci nükleasyonu tetiklediği anlaşılmaktadır.



Yarım ay karıştırıcı



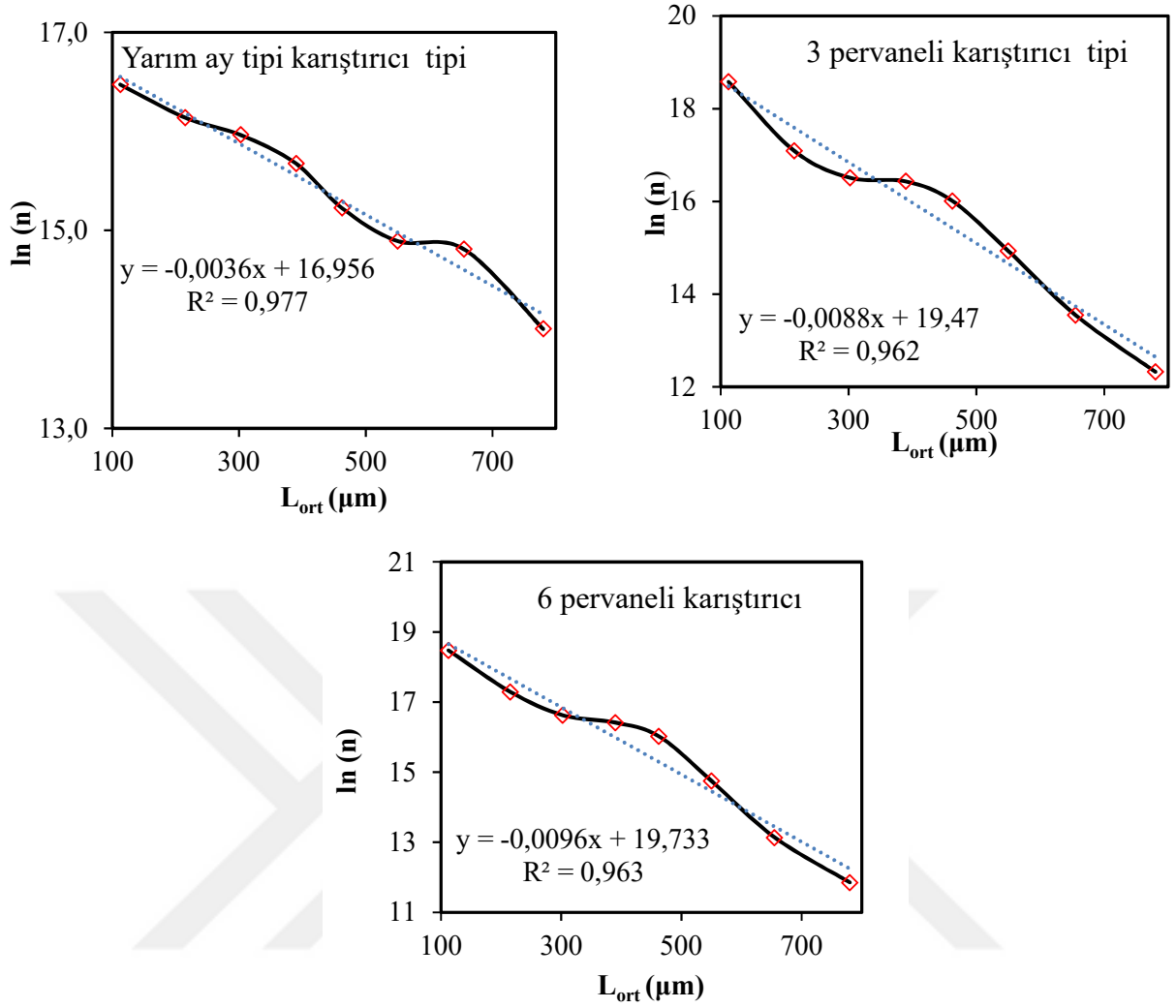
Üç pervaneli eğimli karıştırıcı



6 pervaneli eğimli karıştırıcı

Şekil 4.70. MSMPR tipi kristalizörde farklı karıştırıcı tipi ile üretilen sodyum tetrafluoroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu -425+355 μm , büyütme 32X, $V_{\text{kristalizatör}}=1,8\text{L}$)

Farklı karıştırıcı tipi kullanıldığında MSMPR sisteminde elde edilen kristallere sayı yoğunluğu teorisi uygulanması son elde edilen grafikler Şekil.4.71’de verilmiştir. Şekil 4.71’de görüleceği gibi yarım ay karıştırıcı tipi dışındaki karıştırıcı tipleri varlığında elde edilen sodyum tetrafluoroborat kristallerinde kırılma ve aşınmanın olduğu görülebilmektedir. Her ne kadar yarım ay karıştırıcı kullanıldığında sayı yoğunluğu teorisine daha güçlü bir uyum gerçekleşse de elde edilen ürünün köşeli kristal yapısına sahip olmasından dolayı paketlemeden sonra kırılması ve ufalanması kullanım açısından risklere sahip olabilmektedir. Bu nedenle kristalizör ortamında zayıf noktaların kırılarak ayrılması ve daha sonra eleme ile sınıflandırılması ve bu sınıflandırmaya göre paketleme işleminin yapılmasının uygulama açısından daha sağlıklı olacağı kanısına varılmıştır. Bu nedenle 3 ve daha fazla pervaneli karıştırıcı tiplerinin endüstriyel uygulamada daha avantajlı olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.71. Farklı karıştırıcı tipleri ile MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu -425+355 μm , büyütme 32X, $V_{kristalizatör}=1,8L$)

4.5.6. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna katkı ve safsızlıkların etkisi

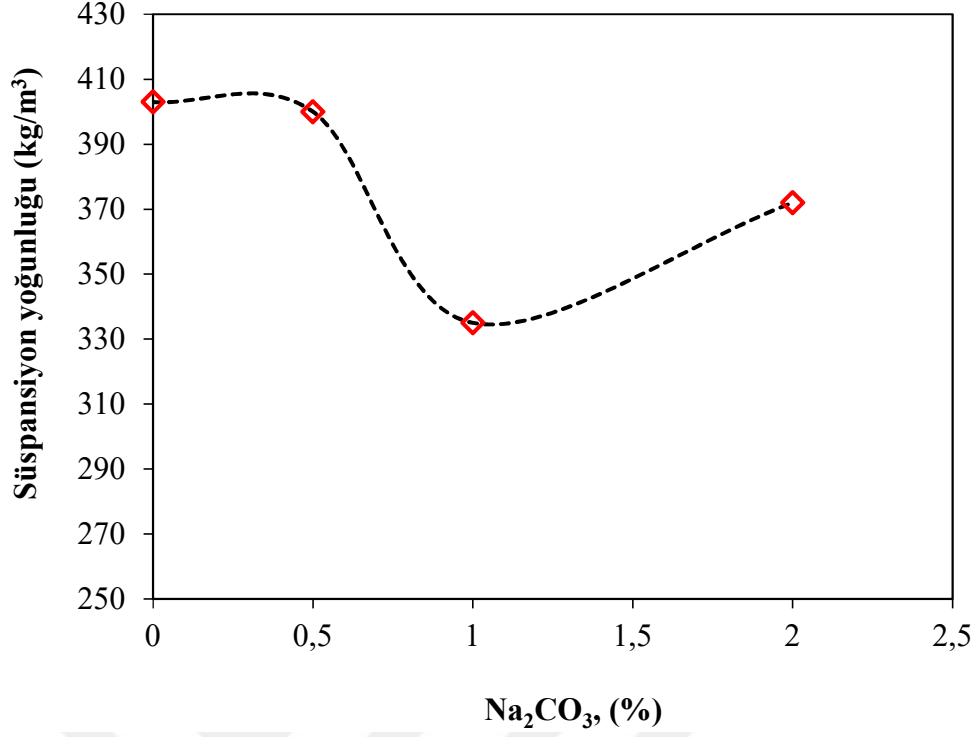
Endüstriyel kristalizasyonu etkileyen parametrelerden biri de çözeltide bulunan safsızlıkların etkisidir. Bazı safsızlıklar kristal-çözelti arayüzeyine yerleşerek büyüme-çözünmeyi kontrol etmekte, bazıları ise kristal yüzeyine adsorbe olmakta ve kristallerin tamamen büyümesini bloke edebilmektedir. Ayrıca safsızlıkların sadece kristal büyümesini değil aynı zamanda nükleasyonu etkileyen metastabil bölge genişliği üzerinde de etkileri olmakta ve safsızlıkların bazıları metastabil bölgeyi daraltarak nükleasyon hızını arttırmakta iken bazıları zıt yönde bir etki göstermektedir. Bütün bu etkiler elde edilen ürünün yani kristallerin partikül boyut dağılımını etkilemektedir. Sodyum tetrafloroboratın kristalizasyonuna safsızlıkların etkisi

incelenirken safsızlıkların iki şekilde ortamda bulunabileceği düşünülmektedir. Birincisi sodyum tetrafloroboratın üretiminde ana hammaddeler olan sodyum karbonat, borik asit ve floroborik asidin, ikincisi ise çözeltinin hazırlanmasında kullanılan suda bulunabilecek kalsiyum klorür, sodyum klorür ve magnezyum klorür safsızlıklarının çözelti ortamına geçmesinden kaynaklanmaktadır. Bu safsızlıkların sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

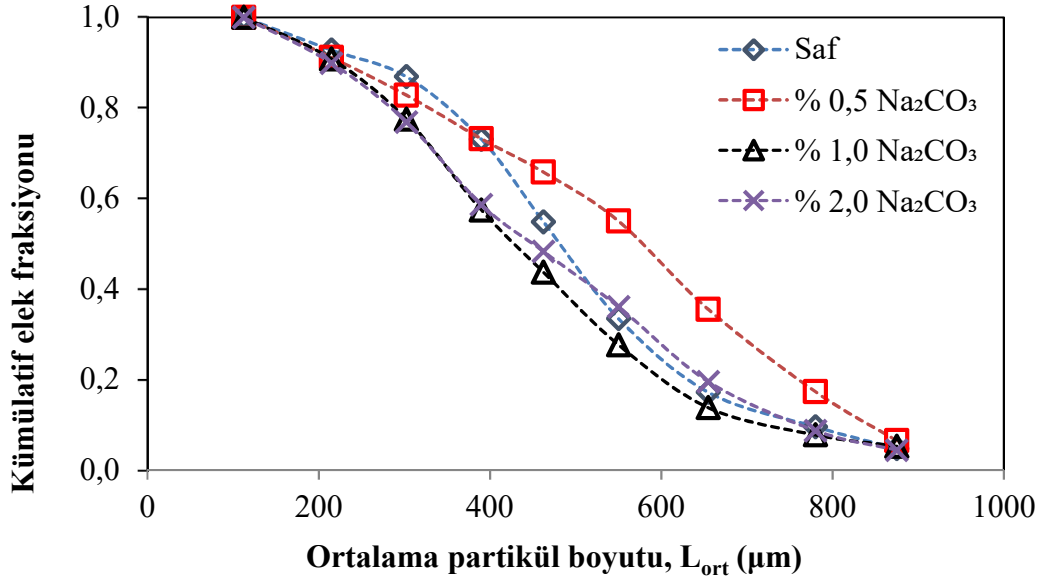
4.5.6.1. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna sodyum karbonat fazlalığı etkisi

Sodyum tetrafloroborat üretilirken reaksiyona giren iki bileşenden biri olan sodyum karbonat fazlasının MSMPR sisteminde bulunması durumunda elde edilen kristallerin süspansiyon yoğunluklarının yüzde sodyum karbonat fazlasıyla değişimi Şekil 4.72’de verilmiştir. Şekil 4.72’de görüleceği gibi % 0,5 sodyum karbonat fazlasına kadar süspansiyon yoğunluğu değişmez iken daha yüksek miktardaki sodyum karbonat fazlası süspansiyon yoğunluğunun kısmen azalmasına ve birim hacimdeki kristallerin miktarının değişmesine neden olmaktadır. Çözeltide sodyum karbonat varlığı sodyum tetrafloroborat kristallerin büyümesini olumsuz yönde etkilediği ve metastabil bölgeyi genişleterek daha büyük kristallerin elde edilmesiyle açıklanabilir. Bu durumu açıklayabilmek için elde edilen kristallerin kümülatif elek fraksiyonuna karşı ortalama partikül boyut değişimine bakmak yerinde olur. Şekil 4.73’de farklı miktarlardaki sodyum karbonat varlığında elde edilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonuna karşı ortalama partikül boyut değişimi verilmiştir. Şekil 4.73 grafiğinde sodyum tetrafloroborat partikül boyut dağılımı incelenecek olursa, farklı sodyum karbonat yüzdeleri kullanıldığında -425 µm partikül boyutuna sahip kristallerin saf çözeltiye göre partikül boyut dağılımında düşme gözlenmekte iken +425 µm partikül boyutuna sahip kristallerin ise % 1 ve 2 fazla sodyum karbonat içeren çözeltilerde partikül boyutu değişmemekte, % 0,5 sodyum karbonat içeren çözeltide partikül boyutu artmaktadır

Şekil 4.73’de ise farklı sodyum karbonat miktarları varlığında elde edilen -425+355 µm sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.74’de görüleceği gibi saf çözeltiye göre elde edilen kristallerin habitinde fazla bir değişim olmadığı görülebilir.

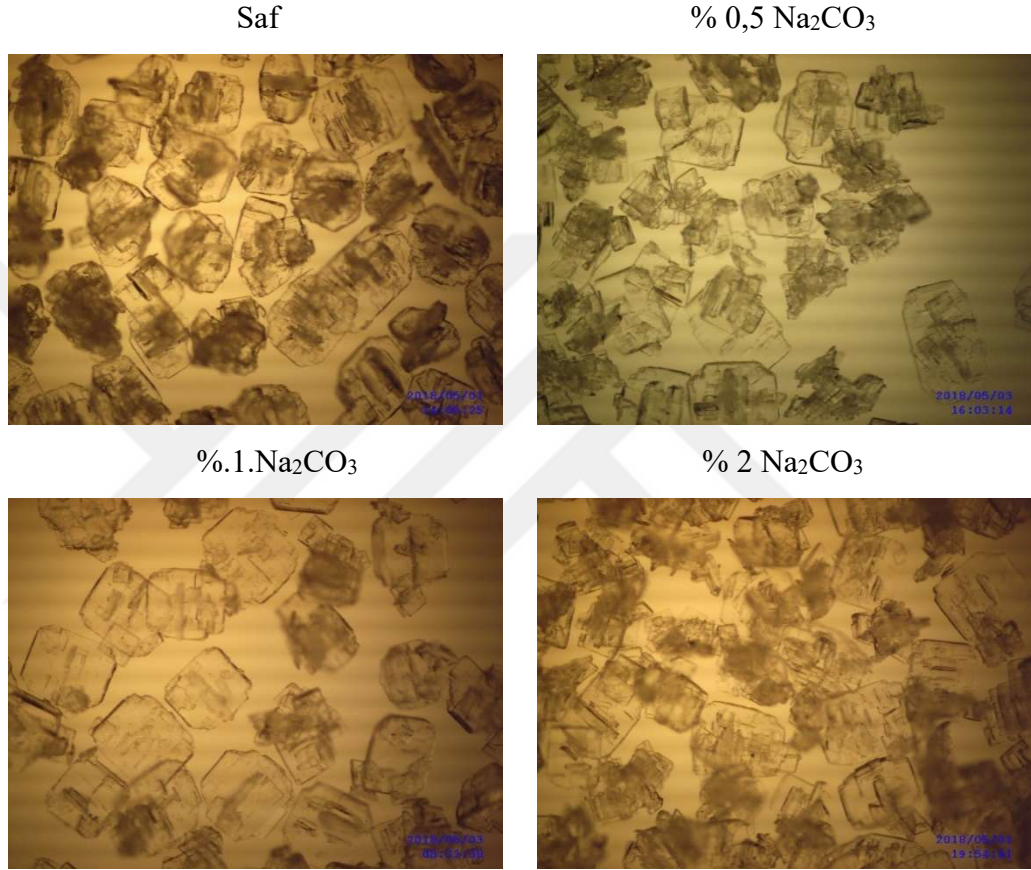


Şekil 4.72. Farklı sodyum karbonat miktarlarının %'leri ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu -425+355 μm , büyütme 32X, $V_{\text{kristalizatör}}=1,8\text{L}$)

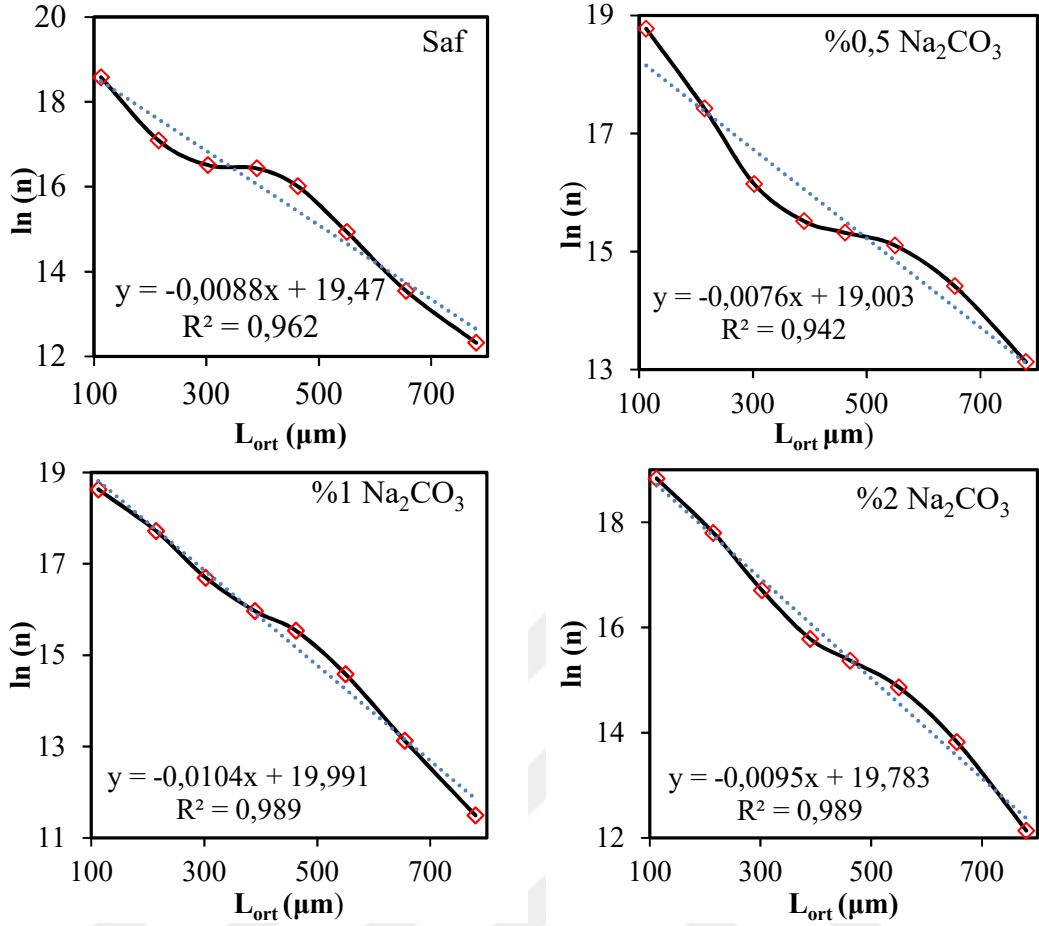


Şekil 4.73. Farklı sodyum karbonat miktarlarının %'lerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm)

Aynı şekilde elde edilen kristallere sayı yoğunluğu teorisi uygulandığında elde edilen verilerden Şekil 4.75 oluşturulmuştur. Şekil 4.75'te görüleceği gibi her ne kadar çözeltide % sodyum karbonat miktarı arttıkça sayı yoğunluğu teorisine doğru bir uyum söz konusu olsa da daha önce de ifade edildiği gibi elde edilen kristallerin sağlamlığı da ayrıca değerlendirilmelidir.



Şekil 4.74. MSMPR kristalizörde farklı sodyum karbonat %'lerinde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: 4τ=160 dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu -425+355 µm, büyütme 32X, V_{kristalizatör}=1,8L)

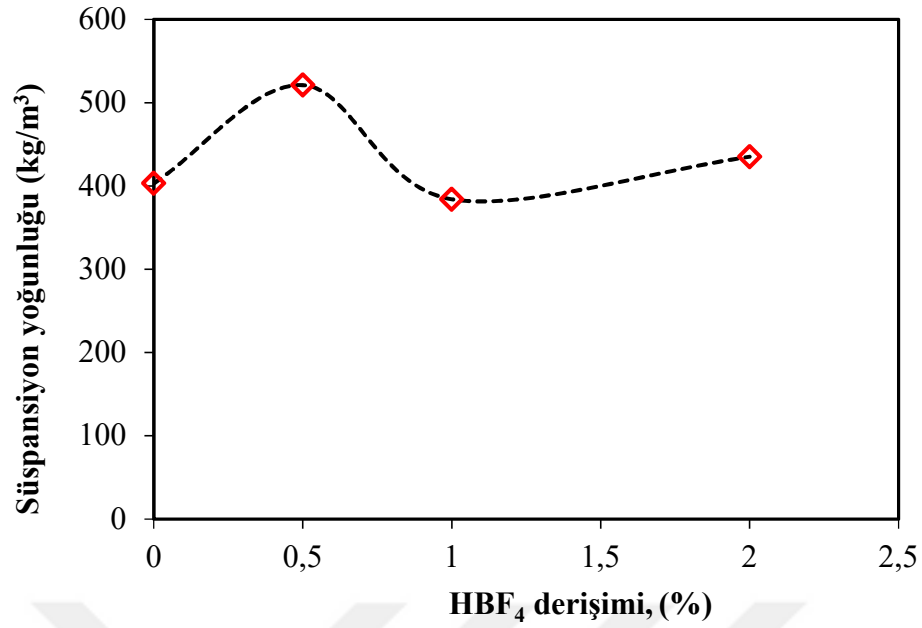


Şekil 4.75. Farklı sodyum karbonat %'lerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyumtetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (sıcaklık: 80-30 °C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm)

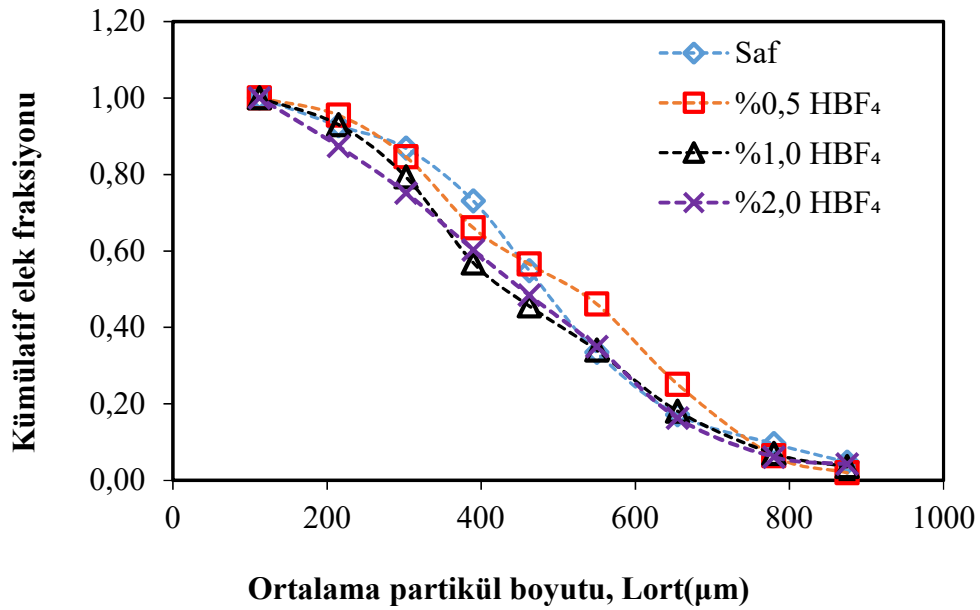
4.5.6.2. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna floroborik asit miktarının etkisi

Sodyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyona giren reaktiflerden biri de floroborik asit olup çözelti ortamında fazla miktarlarda kullanılması durumunda elde edilen kristallerin çözeltideki süspansiyon yoğunluğuna karşı % floroborik asit derişimi değişimi Şekil 4.76'de verilmiştir.

Şekil 4.76'de incelendiğinde % 0,5 floroborik asit miktarının fazlası kullanıldığında birim hacimdeki sodyum tetrafloroborat kristallerinin miktarı artarken daha yüksek floroborik asit % miktarları kullanıldığında süspansiyon yoğunluğunun değişmediği görülebilmektedir. Çözeltide % floroborik asit miktarının fazlası kullanıldığında elde edilen kristallerin kümülatif elek fraksiyonuna karşı ortalama partikül boyutu değişimi Şekil 4.77'da verilmiştir.



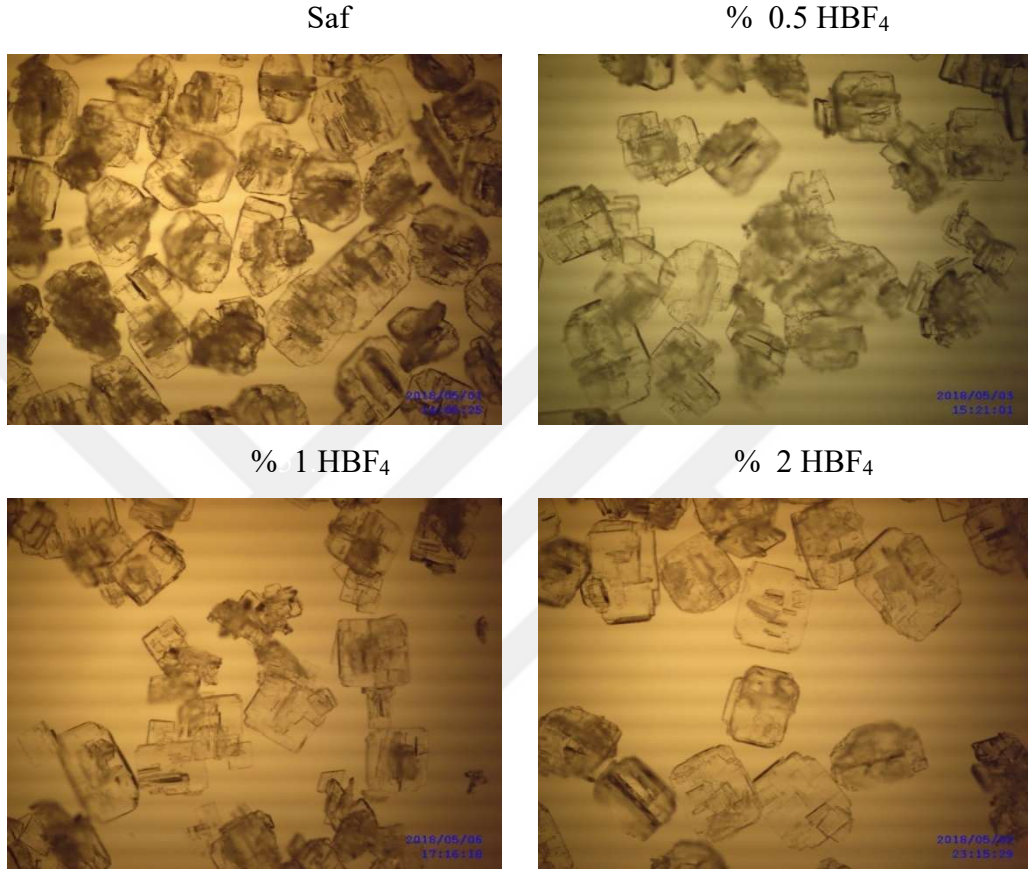
Şekil 4.76. Farklı floroborik asit %'leri ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: 4τ=160 dk., karıştırma hızı: 300 rpm, V_{kristalizatör}=1,8L)



Şekil 4.77. MSMPR sisteminde, farklı floroborik asit %'leri varlığında üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: 4τ=160 dk., karıştırma hızı: 300 rpm, V_{kristalizatör}=1,8L)

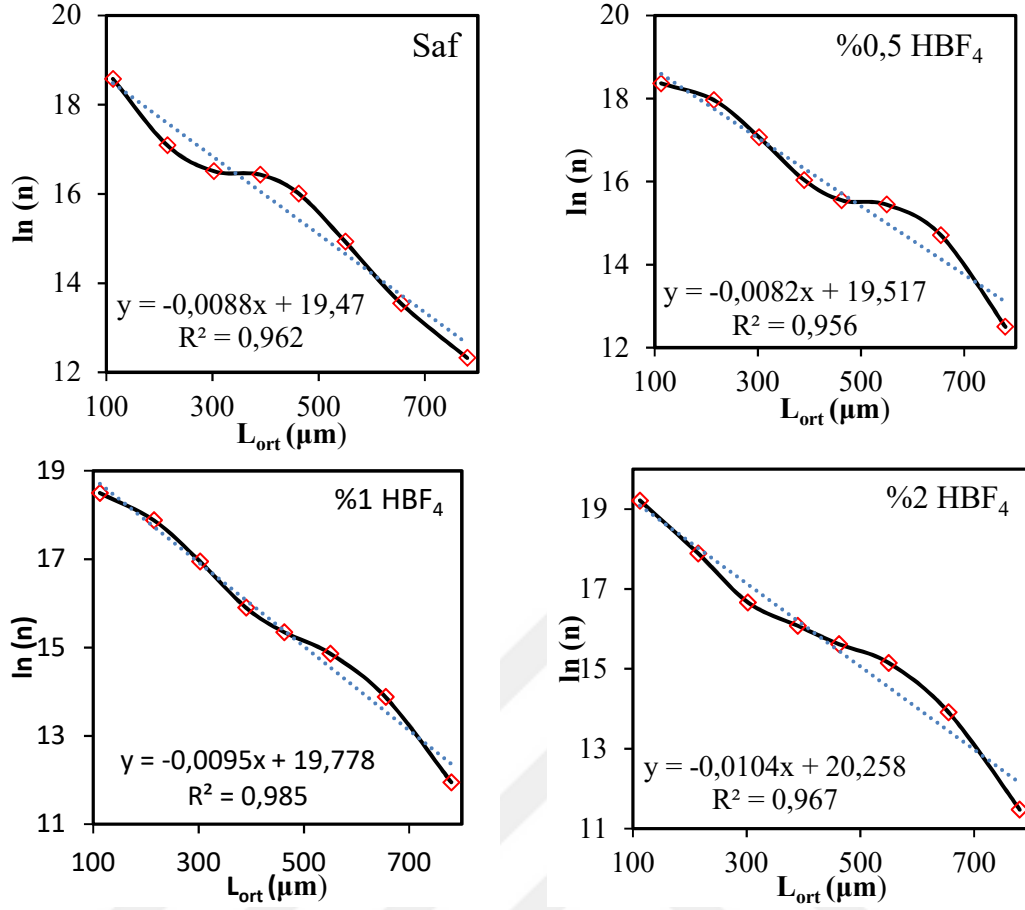
HBF₄ miktarının artışı boyut dağılımını pek etkilememektedir. Şekil 4.77'da HBF₄'ün çözeltide fazla olması durumunda 462,5µm a kadar partiküllerin kümülatif fraksiyonlarını düşürdüğünü diğerlerini pek etkilemediği görülmektedir. Çözelti

ortamında % 0,5 HBF_4 miktarının fazla bulunması büyük partiküllerin fraksiyonunu arttırmaktadır. Şekil 4.78’de ise saf ortamda ve farklı miktarlarda HBF_4 kullanıldığında elde edilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.78. MSMPR kristalizörde farklı floroborik asit %’leri varlığında üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu - $425+355\mu\text{m}$, büyütme 32X, $V_{\text{kristalizatör}}=1,8\text{L}$)

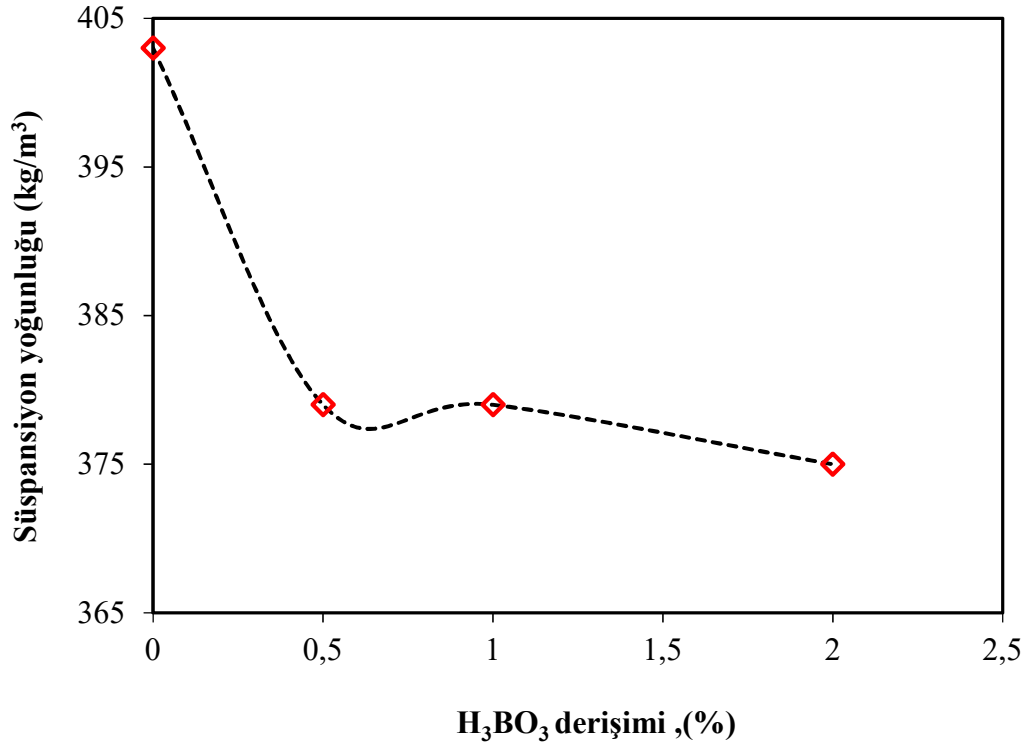
Aynı şekilde elde edilen kristallere sayı yoğunluğu teorisi uygulanması sonucu Şekil 4.79’da verilmiştir. Şekil 4.79’un davranışına bakılacak olursa floroborik asit miktarının artmasıyla kısmi aglomerasyonun meydana geldiği ve aşınmanın aynı düzeyde devam ettiği görülmektedir.



Şekil 4.79. Farklı floroborik asit %'lerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, $V_{kristalizatör}=1,8L$)

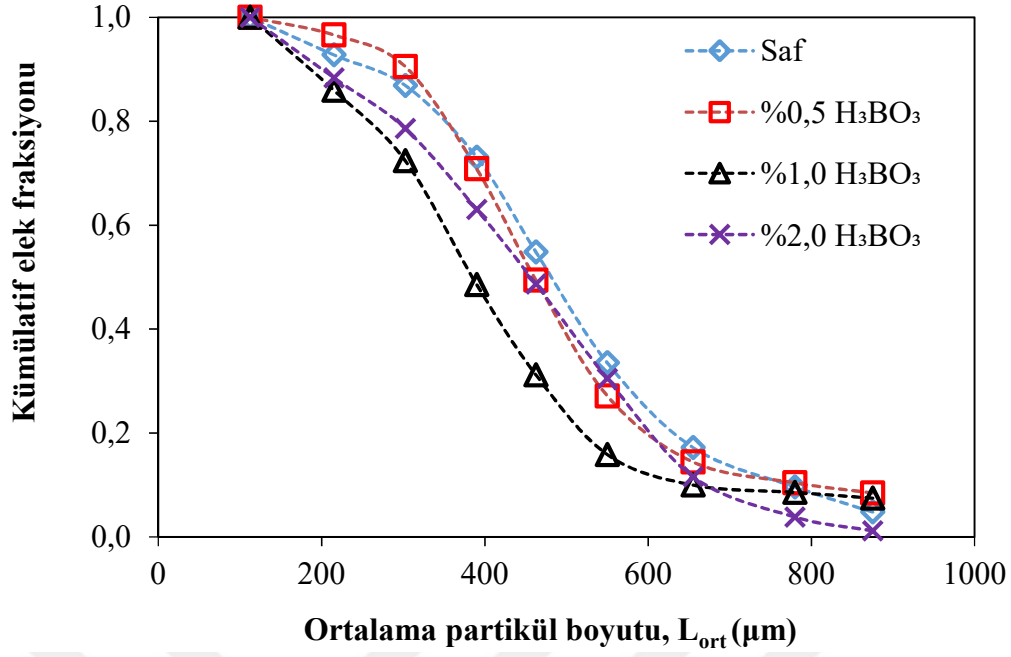
4.5.6.3. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna borik asit miktarının etkisi

Sodyum tetrafloroborat üretimi için bu çalışmada öncelikle floroborik asit üretilmiştir. Floroborik asit üretiminde ise temel reaktiflerden biri borik asittir. Bu nedenle floroborik asit üretimi sırasında çözeltide bulunabilecek borik asit fazlasının sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna etkisini incelemek amacıyla sodyum tetrafloroborat kristalizasyon ortamında farklı derişimlerde borik asit fazlası kullanılmış, elde edilen kristallerin süspansiyon yoğunluklarının borik asit miktarlarına karşı değişimi Şekil 4.80'de verilmiştir. Şekil 4.80'de görüleceği gibi çözeltideki borik asit fazlalığı % 0,5 miktarına ulaştığında süspansiyon yoğunluğu 400 den 380 kg/m^3 civarına düşmekte ve borik asit miktarının artışıyla da fazla bir değişim görülmemektedir. Çözeltide borik asit fazlası kullanıldığında elde edilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonunun ortalama partikül boyutuna göre değişimi Şekil 4.81'de verilmiştir.

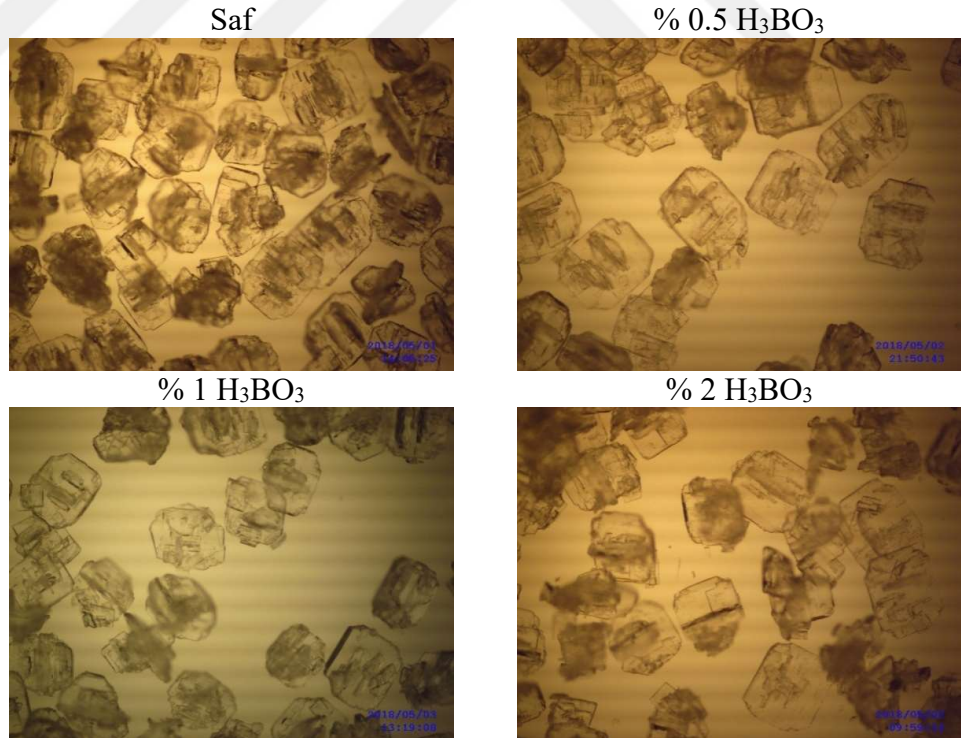


Şekil 4.80. Farklı borik asit miktarları ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: 4τ=160 dk., karıştırma hızı: 300 rpm, V_{kristalizatör}=1,8L)

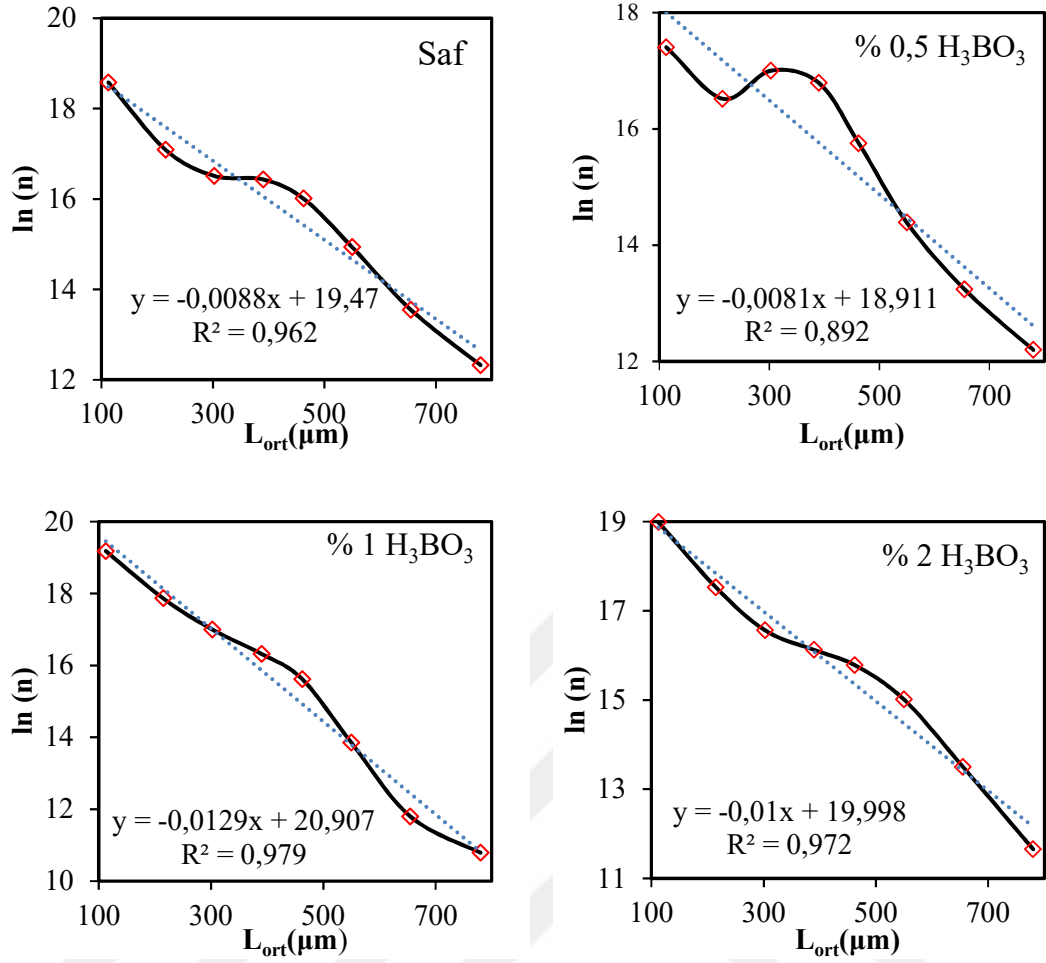
Şekil 4.81’de borik asit derişiminin fazlasının genel olarak ortalama partikül boyutunda bir düşüşe sebebiyet verdiği görülmektedir. Fakat % 0,5 ve 2 borik asit miktarları kullanıldığında ortalama partikül boyutu Borik asit içermeyen saf haldeki duruma yaklaşmaktadır. % 1 borik asit içeren çözeltinin ise ortalama partikül boyutunda düşüş söz konusudur. Borik asit fazlalığı varlığında MSMPR sisteminde elde edilen kristallerin -425+355 µm partikül boyut aralığına sahip olan partiküllerin mikroskop görüntüleri Şekil 4.82’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi saf ortamda elde edilen kristallerin yüzeylerinde aglomerasyon net olarak görülürken borik asit katkısında üretilen kristallerin yüzeylerinin daha temiz olduğu görülmektedir. Borik asit içeren sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisi uygulanması son elde edilen değişim Şekil 4.83’te verilmiştir. Şekil 4.83 incelendiğinde % 0,5 borik asit içeren çözeltide kısmi aglomerasyon oluştuğu ve borik asit miktarı arttıkça sayı yoğunluğu teorisine uyumun arttığı gözükmemektedir. Bu uyumun muhtemel nedeni ise borik asit miktarı artışına bağlı olarak aglomerasyonun azalmasıdır.



Şekil 4.81. Farklı borik asit %'lerinde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (sıcaklık: 80-30 °C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm)



Şekil 4.82. Farklı borik asit %'lerinde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu $-425+355 \mu\text{m}$, büyütme 32X, $V_{\text{kristalizatör}}=1,8\text{L}$)

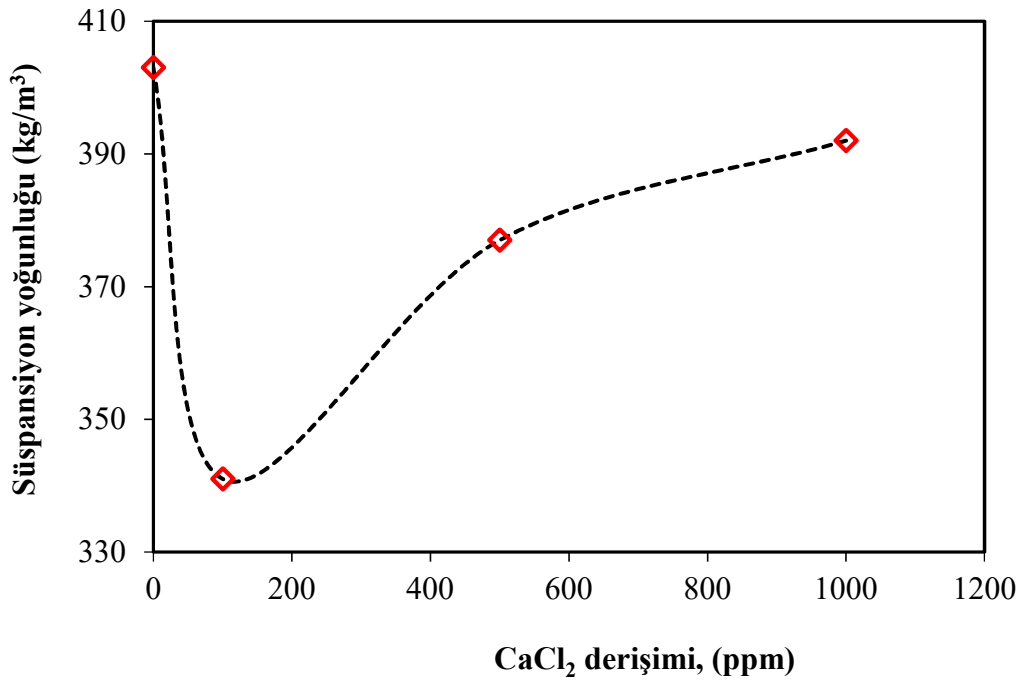


Şekil 4.83. Farklı borik asit asit %'lerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, $V_{kristalizatör}=1,8L$)

4.5.6.4. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna kalsiyum klorür safsızlığının etkisi

Bilindiği gibi kristalizasyonda üretilen kristallerin kalitesini etkileyen önemli parametrelerinden bir tanesi de çözücü olarak kullanılan sudan gelen kalsiyum klorür ve magnezyum klorür gibi safsızlıklardır. Bu tip safsızlıklar kristalin habit yapısını değiştirebileceği gibi kristal boyut dağılımına da etki edebilmektedir. Çözücü olarak kullanılan sudan gelen kalsiyum klorür safsızlığının sodyum tetrafloroboratın MSMPR sisteminde üretimi sırasında elde edilen kristallerin süspansiyon yoğunluğuna etkileri Şekil 4.84'de verilmiştir. Şekil 4.84 değerlendirildiğinde çözeltinin farklı derişimlerde kalsiyum klorür içermesi süspansiyon yoğunluğunu düşürmekte ve bu etki düşük kalsiyum klorür derişimlerinde daha yüksek olmaktadır. 100 ppm kalsiyum klorür içeren çözeltinin süspansiyon yoğunluğunun aşırı

düşmesinin muhtemel nedeninin çözeltideki sodyum tetrafloroboratın metastabil bölge genişliğinin daralması ve buna bağlı olarak ardışık nükleasyonun gerçekleşmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Bu davranışın doğruluğunu belirlemek amacıyla partiküllerin kümülatif elek fraksiyonlarına karşı ortalama partikül boyutu değişiminin incelenmesi uygun olacaktır. MSMPR sisteminde farklı kalsiyum klorür derişimi varlığında elde edilen kristallerin kümülatif elek fraksiyonuna karşı ortalama partikül boyutu değişimi Şekil 4.85'te verilmiştir.

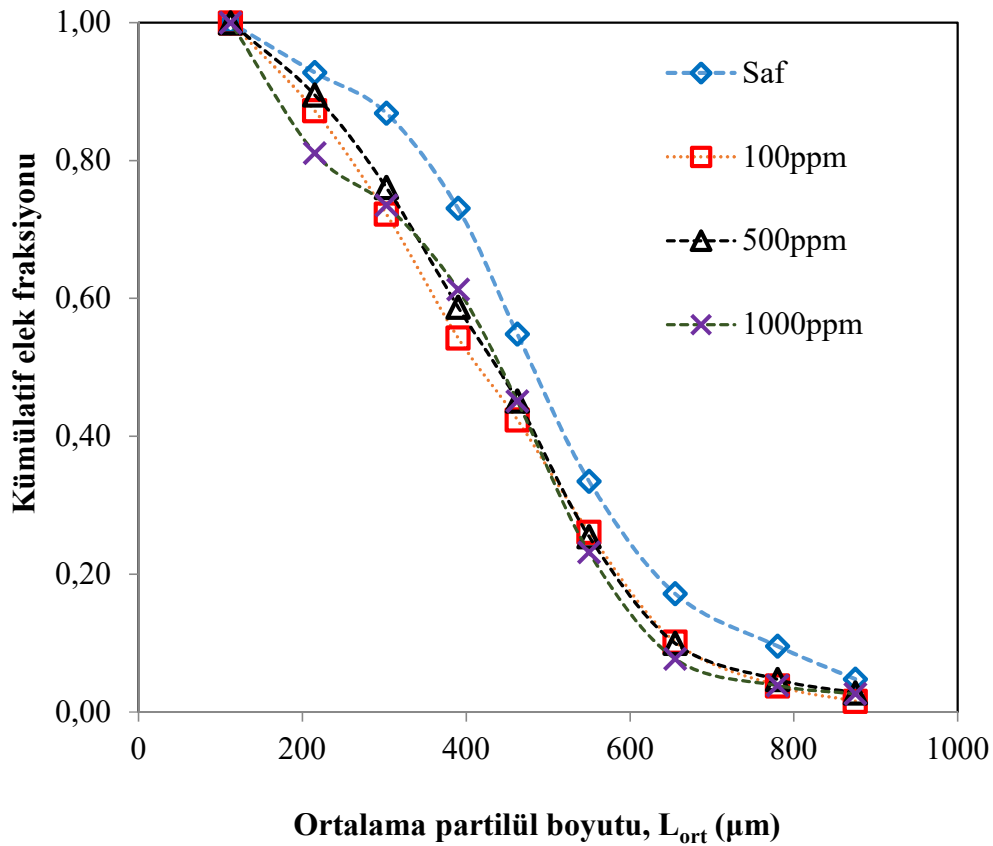


Şekil 4.84. Kalsiyum klorür safsızlığı derişimi ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: 4τ=160 dk., karıştırma hızı: 300 rpm, V_{kristalizatör}=1,8L)

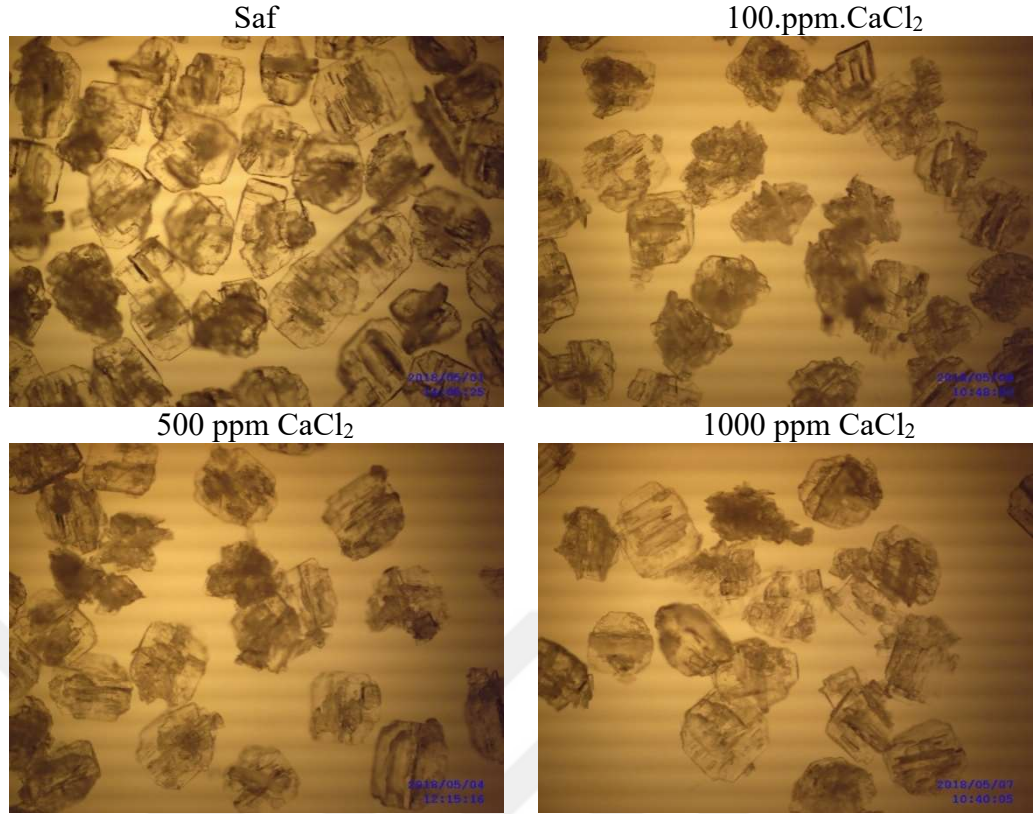
Şekil 4.85'de görüldüğü gibi kalsiyum klorür'ün tüm derişimlerinde elde edilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin partikül boyutu saf olanlara göre daha düşük değerler almaktadır. Kalsiyum klorür safsızlık derişim değişiminin ortalama partikül boyutu üzerine belirgin bir etkisi olmadığı şekilde görülmektedir. 100ppm kalsiyum klorür varlığında üretilen kristaller ile 1000ppm varlığında üretilen kristal boyut dağılımında bir değişiklik göze çarpmamaktadır.

Kalsiyum klorür safsızlığı içeren çözelti ile yapılan deneylerde kristal habitinin etkisinin de görülebilmesi için -425+355 µm boyutuna sahip sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri Şekil 4.86'de verilmiştir. Şekil 4.86 incelendiğinde çözeltide kalsiyum klorür derişimi arttıkça kristallerde

aglomerasyonların olduğu bazı kristallerde ise ikizlemelerin gerçekleştiği görülebilmektedir. Yani görüntülere göre çözelti ortamında kalsiyum klorürün bulunması nükleasyon hızını ve aglomerasyonu arttırmaktadır. Bu davranışın daha net olarak görülebilmesi için Şekil 4.85'deki değerlere sayı yoğunluğu teorisi uygulandığında elde edilen davranışlar Şekil 4.87'da verilmiştir. Şekil 4.87'da grafikler kalsiyum klorür safsızlığının ideal sayı yoğunluğuna uyumu 1000 ppm haricinde pek değiştirmedığı 1000 ppm kalsiyum klorür safsızlığında ise ideal sayı yoğunluğuda bir uyumsuzluğa neden olduğu görülmektedir.



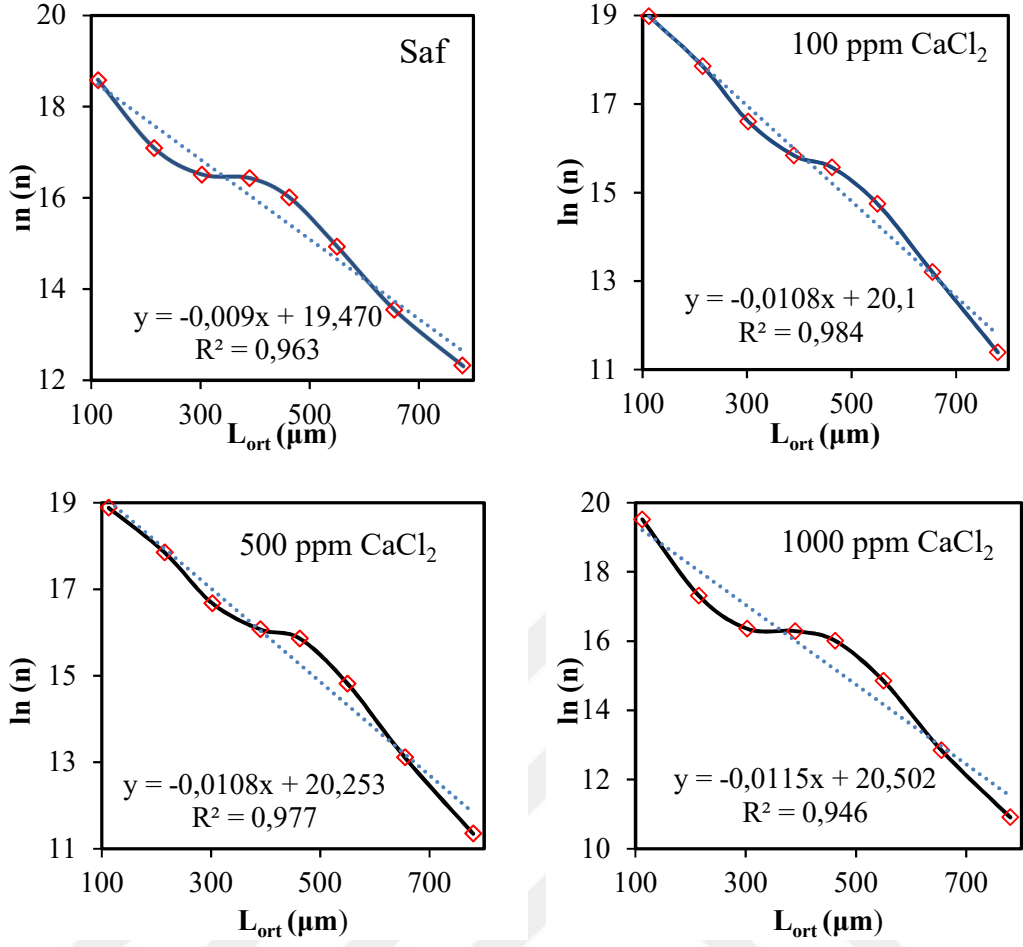
Şekil 4.85. Farklı kalsiyum klorür derişimlerinde sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, $V_{kristalizatör}=1.8L$)



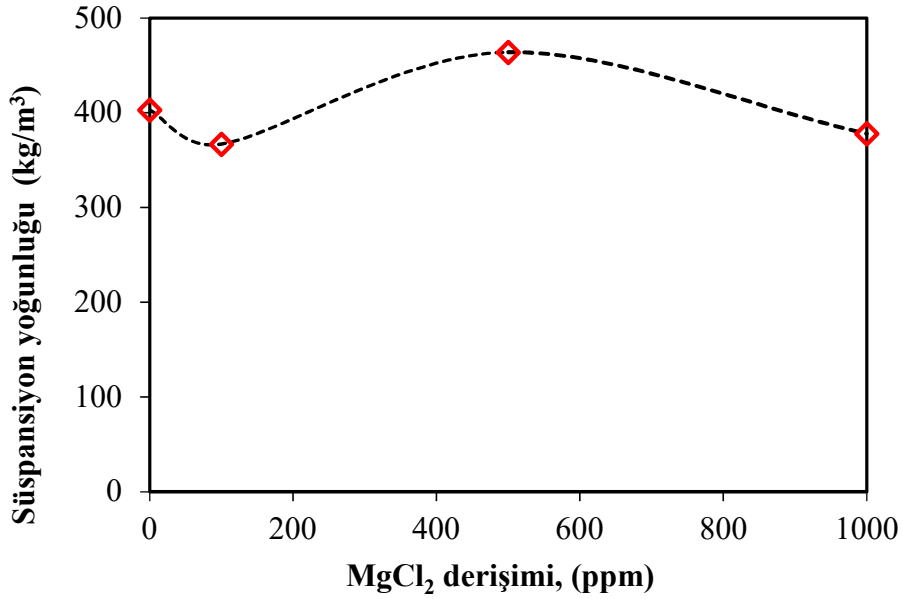
Şekil 4.86. MSMPR kristalizörde farklı kalsiyum klorür derişiminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: 4τ=160 dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu -425+355 µm, büyütme 32X, $V_{\text{kristalizatör}}=1.8\text{L}$)

4.5.6.5. Sodyum tetrafloroborat kristalizasyonuna magnezyum klorür safsızlığının etkisi

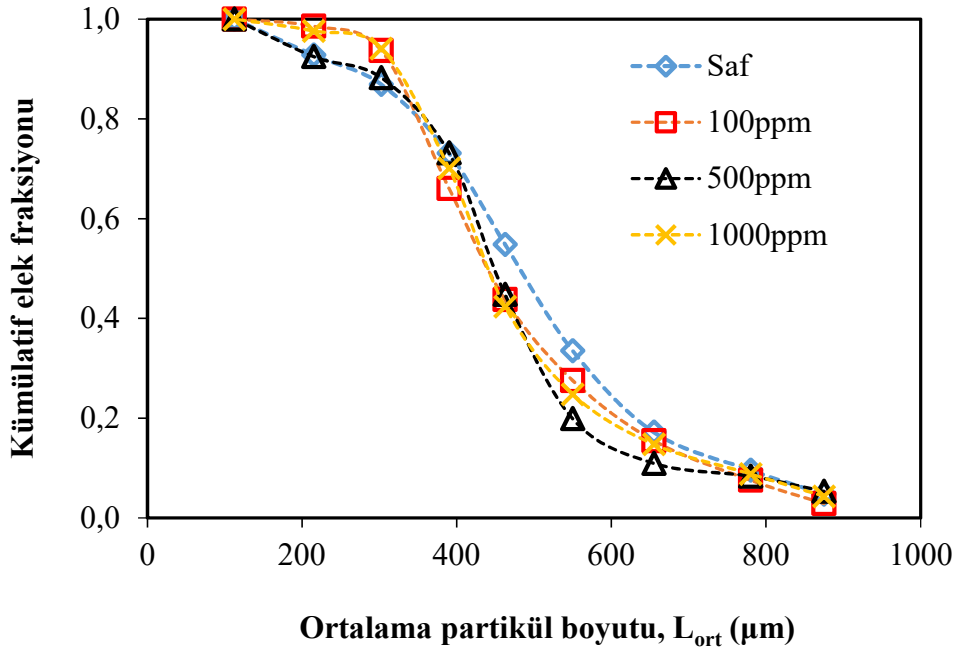
Kalsiyum klorür etkisinde olduğu gibi çözücü olarak sudan gelebilecek diğer bir safsızlık ise magnezyum klorür safsızlığı olup MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroboratın kristalizasyon ortamına farklı derişimlerde magnezyum klorür safsızlığı konulduğunda elde edilen kristallerin süspansiyon yoğunluklarının magnezyum klorür safsızlığı derişimiyle değişimi Şekil 4.88’ de verilmiştir. Şekil 4.88’de görüldüğü gibi her ne kadar derişime karşı süspansiyon yoğunluğu değerlerinde bir dalgalanma görünse de genel olarak bir derişime sebebiyet vermemektedir. Şekil 4.89’da ise farklı magnezyum klorür derişiminde elde edilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonuna karşı ortalama partikül boyutu derişimi veril



Şekil 4.87. Farklı kalsiyum klorür derişimi varlığında MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (sıcaklık: 80-30 °C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm)



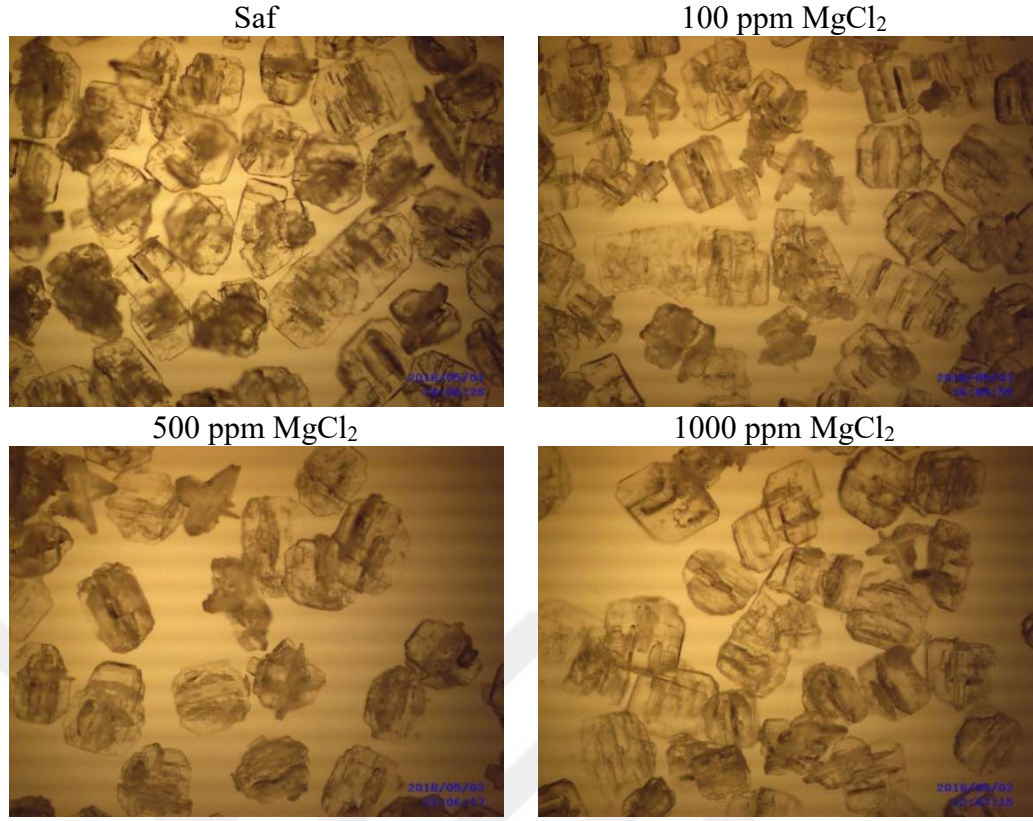
Şekil 4.88. Magnezyum klorür safsızlığı derişimi ile süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişki (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm)



Şekil 4.89. Farklı magnezyum klorür derişimlerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm)

Şekil 4.89 değerlendirildiğinde çözeltide magnezyum klorür safsızlığı bulunması durumunda büyük kristallerin oranı düşerken küçük kristallerin oranı artmaktadır. Farklı magnezyum klorür safsızlığı derişiminde elde edilen kristallerin -425+355 µm büyüklüğüne sahip sodyum tetrafloroborat kristal görüntüleri Şekil 4.90'da verilmiştir. Bu mikroskop görüntüleri incelendiğinde çözeltideki magnezyum klorür safsızlığı aglomerasyonu azaltmakla birlikte bazı kristallerin habitini değiştirdiği görülebilmektedir.

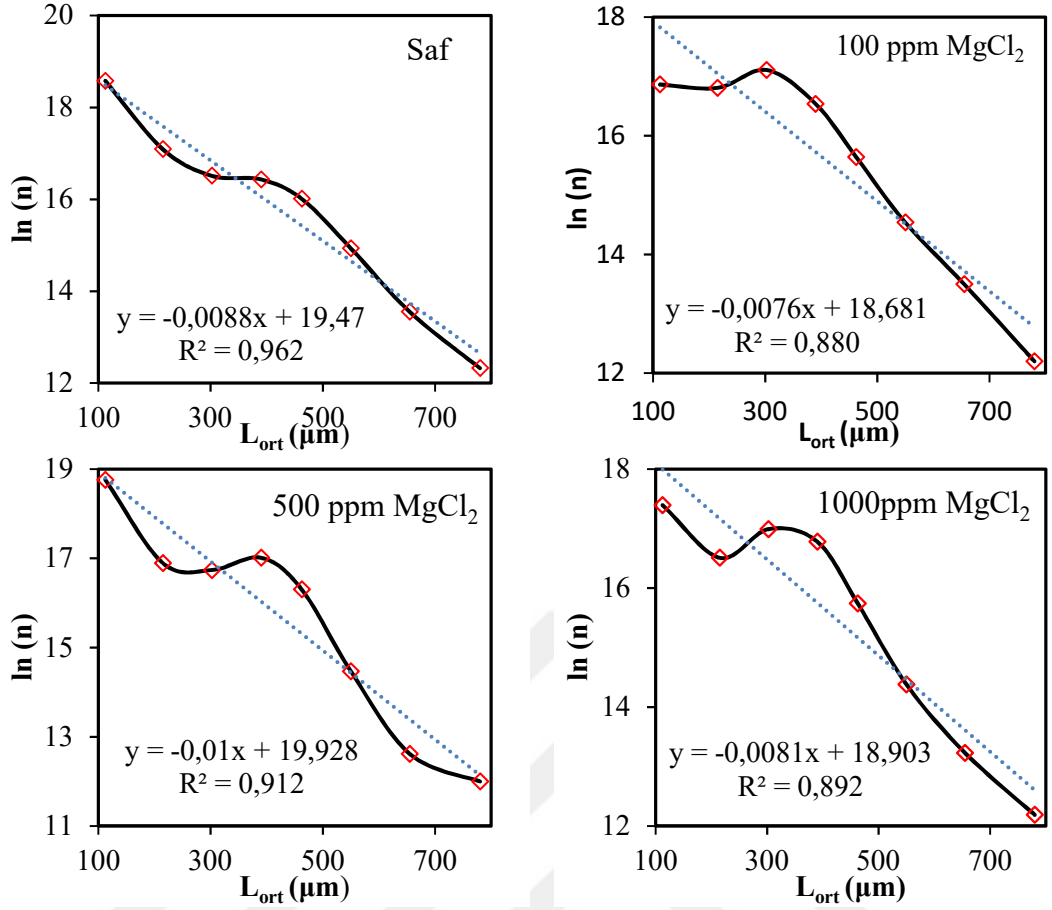
Şekil 4.89'da verilen değerlere sayı yoğunluğu teorisi uygulandığında elde edilen davranış Şekil 4.91'de verilmiştir. Şekil 4.91'de görüldüğü gibi çözelti ortamında magnezyum klorür miktarı arttıkça sayı yoğunluğuna uyum zayıflamaktadır. Bu uyumsuzluk magnezyum klorür safsızlığının sodyum tetrafloroborat kristallerinin aglomerasyonuna ve aşınmaya sebebiyet vermesi olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.90. MSMPR kristalizörde farklı magnezyum klorür derişiminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, partikül boyutu - 425+355 μm , büyütme 32X, $V_{\text{kristalizatör}}=1.8\text{L}$)

Çizelge 4.8’de uygulanan tüm kristalizasyon deney koşulları ve bu koşulların kristal büyüme hızı, nükleasyon hızı ve başlangıç nüklei sayısı parametrelerine olan etkileri sayısal olarak ifade edilmiştir. Çizelge 4.8’deki parametreler ve sayısal etkileri tek tek irdelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılabileceği düşünülmektedir.

- 1) Reaktörde kalma zamanı arttıkça kristalin büyüme hızında artış, nükleasyon hızında azalma olmaktadır.
- 2) Karıştırma hızı arttıkça kristallerde kırılmalar oluşmakta nükleasyon hızı artmakta ve büyüme hızı azalmaktadır.
- 3) Çözelti akış debisi arttıkça nükleasyon hızı artmakta, kristal
- 4) Sıcaklık arttıkça kristal büyüme hızı azalır.
- 5) Kalsiyum klorür derişimi artarken nüklei sayısı ve nükleasyon hızı artmaktadır.
- 6) Borik asit, magnezyum klorür ve sodyum karbonatın nükleasyon ve büyüme hızı üzerine net bir yönde etkileri büyüme hızı azalmaktadır.



Şekil 4.91. Farklı magnezyum klorür derişimlerinde MSMPR sisteminde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerine sayı yoğunluğu teorisinin uygulanışı (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52 ml/dk., kalma zamanı: $4\tau=160$ dk., karıştırma hızı: 300 rpm, $V_{kristalizatör}=1.8L$)

- 7) Floroborik asit derişimi artarken kristallerin büyüme hızı azalmakta, nüklei sayısı ve nükleasyon hızı artmaktadır.
- 8) Pervane sayısı artarken büyüme hızı azalmakta, nükleasyon hızı artmaktadır.

Çizelge 4.10. Uygulanan koşullarda elde edilen nükleasyon ve kristal büyüme parametreleri

Parametre	Durum	$10^{-7} \cdot n^0$ (partikül/ $\mu\text{m} \cdot \text{m}^3 \text{çöz}$)	$G \cdot 10^8$ (m/s)	B (partikül/s. $\text{m}^3 \text{çöz}$)
Kalma zamanı (τ)	1	80	0,89	7,18
	2	53,6	1	5,37
	3	26,6	1,16	3,08
	4	28,6	1,18	3,38
	5	15,7	1,32	2,07
Karıştırma (rpm)	hızı	150	5,38	1,76
		200	8,02	1,65
		300	29,4	1,18
		400	159	0,74
		600	161	0,7
Debi etkisi (ml/dk.)	52	28,6	1,18	3,38
	58	34,5	1,11	3,83
	68	88,4	0,9	8,01
Sıcaklık (°C)	20	17,3	1,77	3,06
	30	28,6	1,65	4,72
	40	38,2	1,18	4,52
Borik asit (kütlece %)	0,5	16,3	1,29	2,1
	1	121	0,8	9,73
	2	48,5	1,04	5,05
Kalsiyum klorür (ppm)	100	58,7	0,95	5,66
	500	62,3	0,95	6,01
	1000	80	0,9	7,25
Magnezyum klorür (ppm)	100	13	1,37	1,78
	500	45,2	1,04	4,71
	1000	16,1	1,29	2,08
Sodyum karbonat (%), kütlece	0,5	17,8	1,37	2,45
	1	48,5	1	4,86
	2	39,7	1,1	4,36
Floroborik asit %, (kütlece)	0,5	30	1,27	3,81
	1	38,9	1,1	4,27
	2	62,9	1	6,3
Karıştırıcı tipi	Yarım ay	2,32	2,89	0,67
	3 pervanel	28,6	1,18	3,38
	6 pervaneli	37	1,09	4,02

4.6. Potasyum tetrafloroborat ile ilgili yürütülen deneysel çalışmalar

4.6.1. Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyonun kinetik parametrelerin belirlenmesi

Potasyumtetrafloroborat oluşumu denklem (2.5)'e göre gerçekleşmektedir.



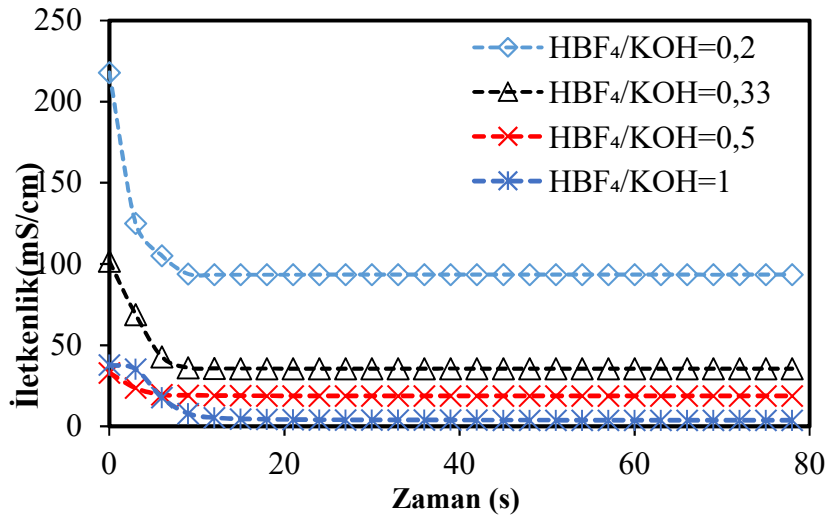
Denklem (2.5)'deki reaksiyonun toplam derecesinin ve reaktiflara bağlı derecesinin bulunması, aktivasyon enerjisinin bulunması sözkonusu reaksiyon hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için gerekmektedir.

Kimyasal reaksiyonlar gerçekleşirken derişim ve sıcaklık parametrelerinden etkilenirler. Bu çalışmada potasyum hidroksit ile floroborik asit reaksiyonu değişik mol oranları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için belli derişimindeki 250 ml potasyum hidroksit çözeltisi, belli derişimdeki 250 ml HBF₄ çözeltisine eklenmiştir. Çözeltideki iletkenliğin zamana karşı değişimi bilgisayar desteğiyle kaydedilmiştir.

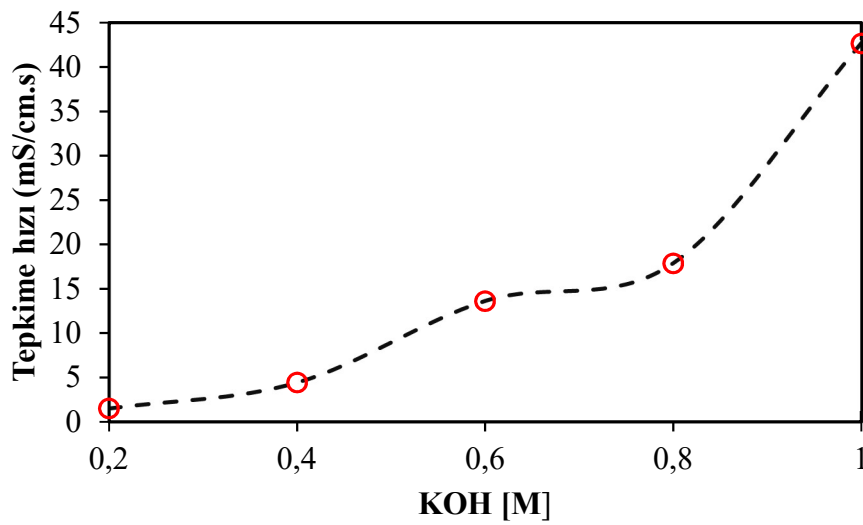
4.6.1.1. Farklı potasyum hidroksit derişimlerinin reaksiyon hızı üzerine etkisi

Reaksiyona giren reaktiflerden biri olan potasyum hidroksit derişimlerinin stokiyometrik katları artırılarak reaksiyon hızına etkileri incelenmiş olup reaksiyon süresince elde edilen iletkenlik değerleri Şekil 4.92'de verilmiştir. Şekil 4.92'de görüleceği gibi reaksiyona giren reaktiflerin mol oranları stokiyometrik oranda iken iletkenlik değeri 40 mS/cm iken çözelti ortamında potasyum hidroksit derişimi arttıkça iletkenlik değeri 240 mS/cm değerine kadar yükselebilmektedir. Aynı şekilde denge durumundaki iletkenlik değerleri de çözeltideki potasyum hidroksit fazlalığından dolayı artmaktadır. Çözelti ortamında potasyum hidroksit derişiminin fazlası durumunda saniyeler mertebesinde de olsa reaksiyonun daha hızlı bitmesine ve dengeye gelmesine neden olmaktadır. Bu değişim Şekil 4.92'deki potasyum hidroksit artması durumunda iletkenlik değerlerinin hızlı düşmesiyle görülebilir. Diğer taraftan stokiyometrik oranın 1:1 olması durumunda ilk 5 saniye içerisinde bir indüksiyon periyodu olduğu görülmektedir. Çözelti ortamında potasyum hidroksit derişimi arttıkça bu indüksiyon periyodu aralığı da kaybolmaktadır. Şekil 4.92'deki değerlerden faydalanılarak tepkime başlangıç hızının potasyum hidroksit reaktifine bağlı olarak derecesi bulunmaya çalışılmış olsa da tepkime hızı çok yüksek olduğundan sapmalar gerçekleşmekte ve bu değişimden dolayı tepkime

parametrelerinin hesaplanmasından vaz geçilmiştir. Reaksiyonun başlangıç tepkime hızlarının potasyum hidroksit derişiminin bir fonksiyonu olan iletkenlik değeri ile değişimi Şekil 4.93'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi çözelti ortamında potasyum hidroksit derişimi (iletkenliği) arttıkça ilk tepkime hızları da artmaktadır. Fakat reaksiyon çok hızlı olduğundan tepkime kinetiğinin formülizasyonunda belirgin sapmalara neden olmuştur. Bu yöntem ile floroborik asit hız mertebesinin bulunmasında kesinlik olmaması nedeniyle sayısal değeri yerine grafiksel davranış olarak verilmiştir.



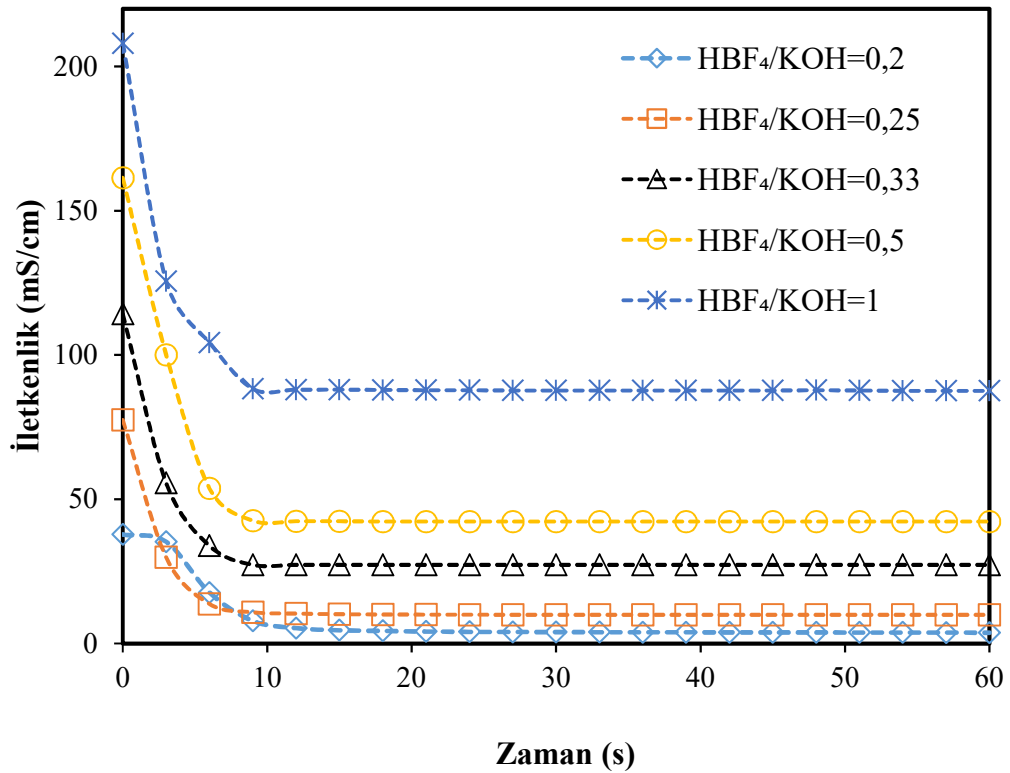
Şekil 4.92. Farklı HBF₄/KOH mol oranlarında iletkenliğin zamana bağlı değişimi (sıcaklık: 20°C, karıştırma hızı: 250 rpm, [HBF₄]:0,2 M)



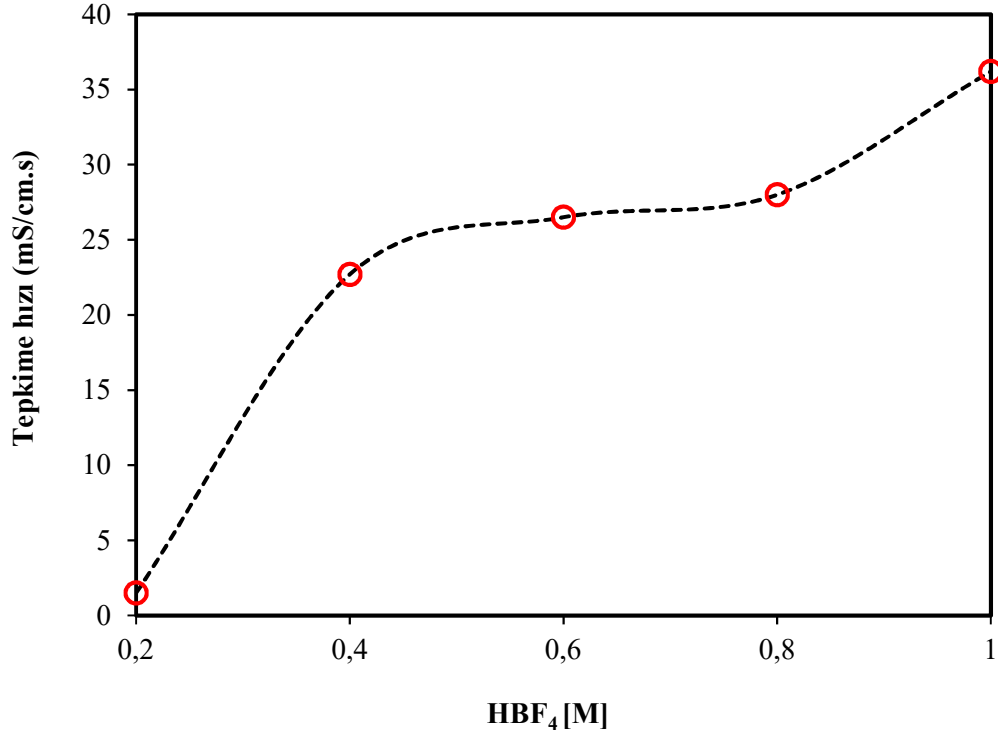
Şekil 4.93. Reaksiyon hızının potasyum hidroksit derişimi ile değişimi (sıcaklık:20°C, karıştırma hızı: 250 rpm, [HBF₄]:0,2 M)

4.6.1.2. Farklı floroborik asit derişimlerinin reaksiyon hızına etkisi

Tıpkı potasyum hidroksit etkisinde olduğu gibi farklı HBF_4 derişimlerinin stokiyometrik katları alınarak iletkenliğin zamana karşı değişimi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.94’de verilmiştir. Şekil 4.94 incelendiğinde potasyum hidroksit derişiminin etkisinde olduğu gibi stokiyometrik oranlardaki reaksiyon durumunda ilk birkaç saniyede indüksiyon periyodu gözlemlenmektedir. Çözeltideki floroborik asit derişimi arttıkça denge iletkenlik değerleri de artmaktadır. Çözeltideki floroborik asit derişim fazlasına rağmen 10 saniyede reaksiyon dengeye gelmektedir. Reaksiyonun başlangıç tepkime hızlarının floroborik asit derişimi ile değişimi Şekil 4.95’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi çözelti ortamında floroborik asit derişimi arttıkça ilk tepkime hızları da artmaktadır. Fakat reaksiyon çok hızlı olduğundan tepkime kinetiğinin formülizasyonunda belirgin sapmalara neden olmuştur. Bu nedenle bu yöntem ile floroborik asit hız mertebesinin bulunmasında kesinlik olmaması nedeniyle sayısal değerler yerine grafiksel davranış olarak verilmiştir.



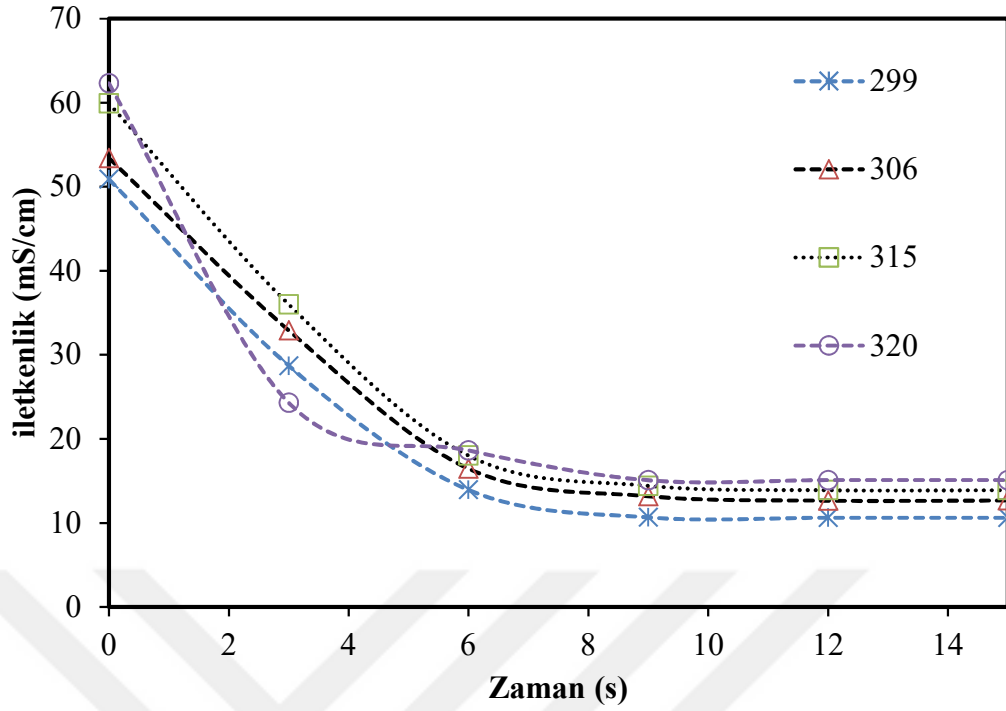
Şekil 4.94. Farklı HBF_4/KOH mol oranlarında iletkenliğin zamana bağlı değişimi (sıcaklık: 20°C , karıştırma hızı: 250 rpm, $[\text{KOH}]:0,2\text{ M}$)



Şekil 4.95. Reaksiyon hızının floroborik asit derişimi ile değişimi (sıcaklık: 20°C, karıştırma hızı: 250 rpm, [KOH]:0,2 M)

4.6.1.3. Floroborik asit ile potasyum hidroksit arasındaki reaksiyonun aktivasyon enerjisinin bulunması

Potasyum tetrafloroborat üretiminde diğer reaksiyonlarda olduğu gibi en önemli parametrelerden birisi de sıcaklıktır. Floroborik asit ile potasyum hidroksit arasındaki reaksiyona sıcaklık etkisi incelenirken 2 M floroborik asit çözeltisi ile 1 M potasyum hidroksit çözeltisi farklı sıcaklıklarda reaksiyona sokularak reaksiyon yürüyüşü iletkenlik değerleriyle takip edilmiştir. Reaktifler için bu derişimlerin tercih edilmesinin nedeni bu mol oranlarında reaksiyon veriminin yüksek olmasıdır. Şekil 4.96’da farklı sıcaklıklarda yürütölen reaksiyonların iletkenlik değerleri verilmiştir. Şekil 4.96’da göröleceği üzere sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızlanmış gibi görünmektedir. Fakat bütün sıcaklık değerleri için reaksiyon 5 saniye gibi kısa bir sürede sona erdiğinden sıcaklığın reaksiyon üzerine etkinliği net olarak ortaya koymak mümkün değildir. Bundan dolayı reaksiyon hızı açısından sıcaklık değişimi bir anlam ifade etmeyecektir. Zira yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça fazla enerji ihtiyacından dolayı bu tip reaksiyonlar enerji tasarrufu açısından daha düşük sıcaklıklarda veya üretim yapılacak bölgenin iklim koşullarında gerçekleştirilmesi enerji tasarrufu anlamında önem arz etmektedir.



Şekil 4.96. Farklı sıcaklıklarda iletkenliğin zamana bağlı değişimi (karıştırma hızı: 250 rpm, [KOH]:1 M, [HBF₄]:2 M)

4.6.2. Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaksiyon verimine etki eden parametreler

Bu çalışmada potasyum tetrafloroborat, floroborik asit ve potasyum hidroksit reaksiyonundan elde edilmiştir. Potasyum tetrafloroborat'ın çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi Şekil 4.97'de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça çözünürlük değerleri de artmaktadır. Reaksiyon son oluşan potasyum tetrafloroborataın çözünürlüğü düşük olduğu için reaksiyon son çökmekte, süzme işlemiyle ürün ve reaktifler birbirinden ayrılmaktadır. Katı-sıvı ayırımından ürünün elde edildiği bu reaksiyonda reaksiyon verimine etki eden birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametreler aynı zamanda reaksiyon hızına da etki eden parametrelerdir. Bunlar sıcaklık, karıştırma süresi, karıştırma hızı ve safsızlıklardır.

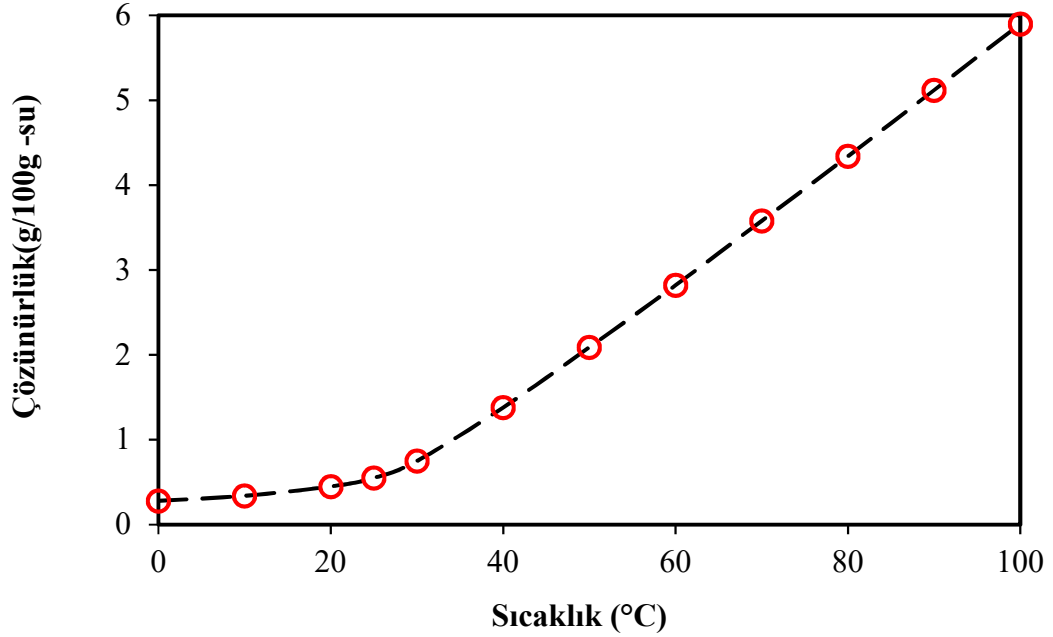
Ürün veriminin belirlenmesi teorik ve pratik verim değerlerinin hesaplanması ile bulunmaktadır.

Teorik miktar: Sentez reaksiyonu sonunda, teorik olarak elde edilmesi gereken ürünün gram cinsinden miktarıdır.

Pratik miktar: Sentez reaksiyonu sonunda, elde edilen tamamen saf ve kuru ürünün gram cinsinden miktarıdır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Pratik Miktar}}{\text{Teorik Miktar}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Yapılan çalışmada üretilen potasyum tetrafloroborat reaksiyon verimini etkileyeceği düşünülen sıcaklık, zaman, karıştırma hızı, çeşitli safsızlıklar ve karıştırıcı tiplerinin etkileri incelenmiştir.



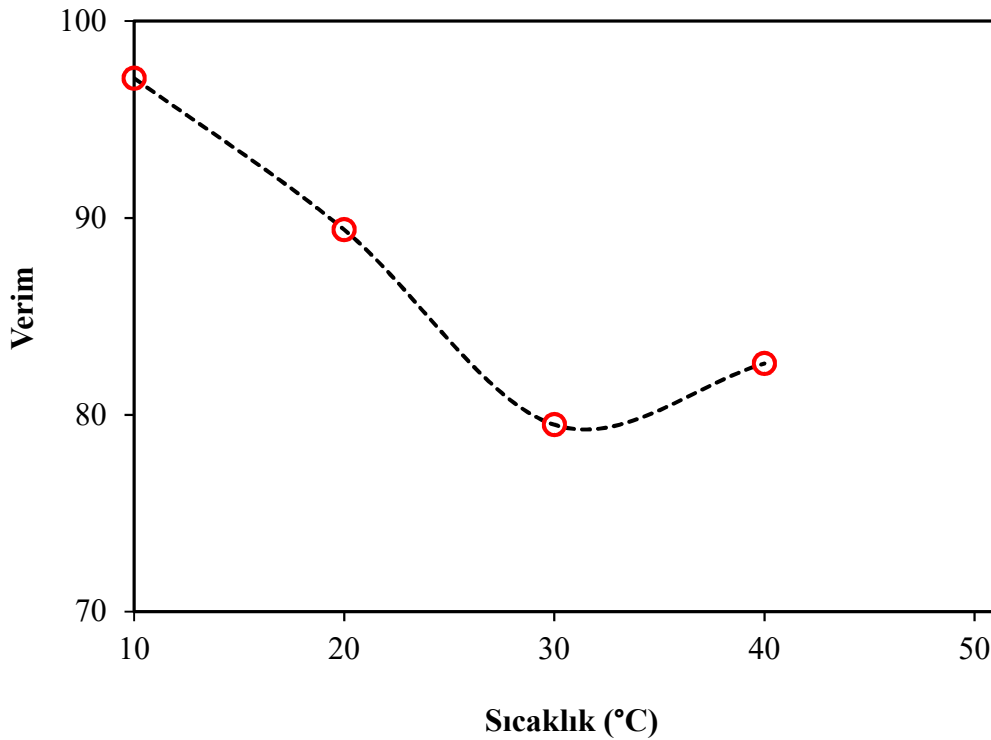
Şekil 4.97. Potasyum tetrafloroborat bileşiğinin çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi[167]

4.6.2.1. Potasyum tetrafloroborat üretiminde sıcaklığın reaksiyon verimine etkisi

Yapılan çalışmalarda farklı sıcaklıklarda potasyum tetrafloroborat reaksiyonun ilerleyişi iletkenlik ölçümlerinden yararlanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. İletkenlik değişiminin sabitlenmesinden sonra reaksiyonun dengeye geldiğine karar verilmiştir. Reaksiyon bittikten sonra elde edilen süspansiyon süzülerek katı sıvı ayırımı yapılmış ve ürün olan potasyum tetrafloroborat ortam sıcaklığında kurutularak verim değerleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen verim değerlerinin değişimi Şekil 4.98'de verilmiştir. Şekil 4.98'de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça elde edilen potasyum tetrafloroborat ürününün de verimi ilk sıcaklıklarda hızlı bir şekilde düşmektedir. Daha sonra ise pek değişmemektedir. 10°C'de reaksiyon verimi %97 iken, 20°C'de üretilen potasyum tetrafloroborat verimi % 89.85 olarak bulunmuştur.

Reaksiyon sıcaklığı 30°C’de iken verim %79.49, 40°C’de iken elde edilen potasyum tetrafloroborat verimi % 82.6 olmaktadır.

Sıcaklığın verim üzerine etkilerine bakıldığında reaksiyona giren reaktifler olarak potasyum hidroksit ve floroborikasitin her ikisinin de düşük sıcaklıklarda çözünürlüğü yüksek olması nedeniyle potasyum tetrafloroborat üretiminin düşük sıcaklıklarda yapılması elde edilen ürünün verimini arttıracak gibi ısıtma ve soğutmadan kaynaklanan harcamaları da minimuma indirecektir.



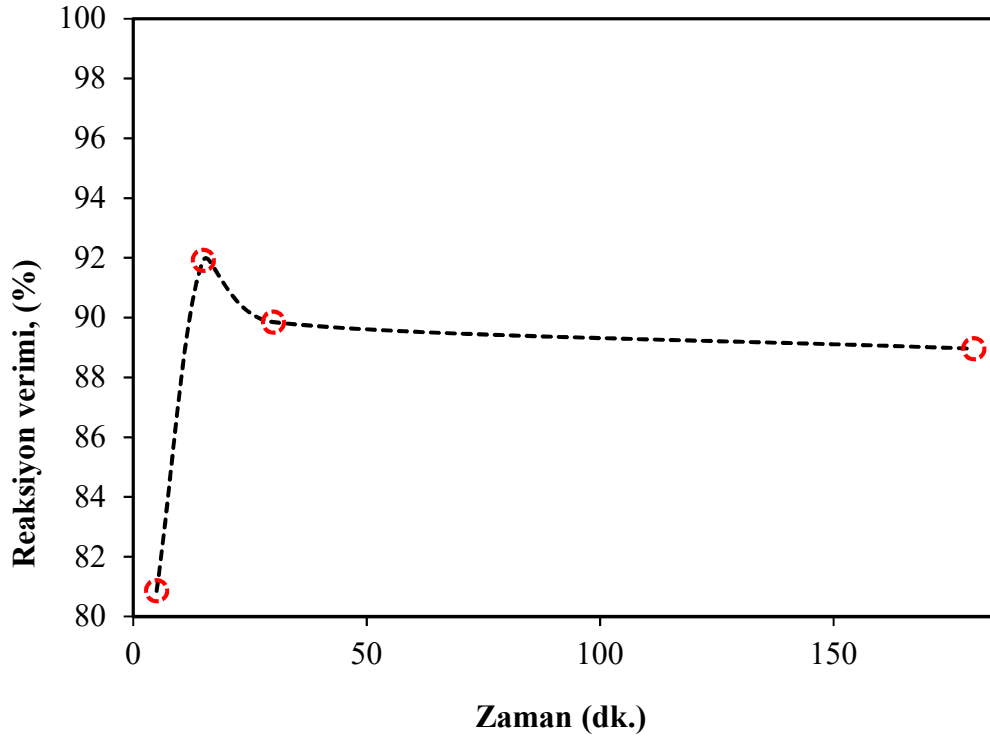
Şekil 4.98. Reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi (HBF₄/KOH:2, karıştırma hızı: 250 rpm)

4.6.2.2. Potasyum tetrafloroborat üretiminde karıştırma süresinin reaksiyon verimine etkisi

Potasyum tetrafloroborat üretiminde karıştırma süresinin reaksiyon verimi üzerine etkisi Şekil 4.99’de verilmiştir. Deneylerde 5dk. boyunca karıştırılan reaktörde elde edilen verim % 81 civarında iken 15 dk. da % 92 ye ve 30 dk. ise verim % 90 olarak elde edilmektedir. Daha uzun karıştırma sürelerinde ise verim sabit kalmaktadır.

Bu değişimin muhtemel sebebi düşük bekletme sürelerinde kristal tanelerinin nanoboyuta yakın olması ve süzmeden kaynaklanan sorunlardan kaynaklanmaktadır. 15 dk. karıştırma süresinde ise potasyum tetrafloroborat kristalleri ulaşılabilir.

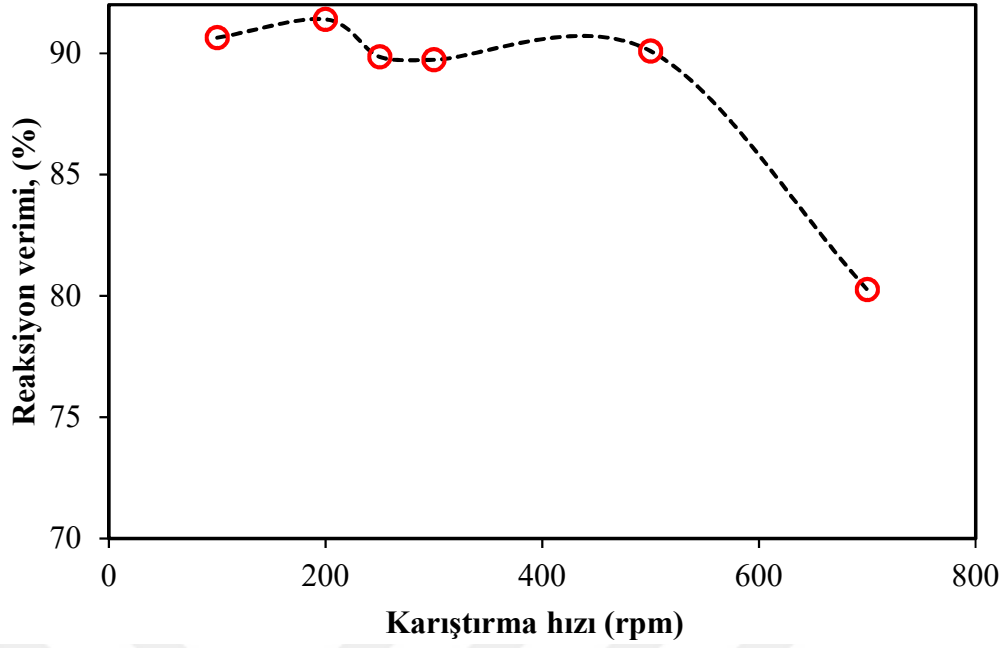
büyükliğe erişmekte ve sıvı fazdan alınması daha kolay olmaktadır. Daha uzun karıştırma sürelerinde ise muhtemelen aglomerasyon ile oluşan büyük kristaller karıştırmanın etkisiyle kırılarak tekrar verimin düşmesine neden olmaktadır. Verimin düşmesinin diğer bir nedeni de Oswalt olgunlaşması ile kristal yüzeyine düşük enerji ile bağlanmış nükleilerin zamanla ortadan kaybolmasıdır.



Şekil 4.99. Karıştırma süresinin reaksiyon verimi üzerine etkisi (sıcaklık: 20°C, HBF₄/KOH:2, karıştırma hızı: 250 rpm)

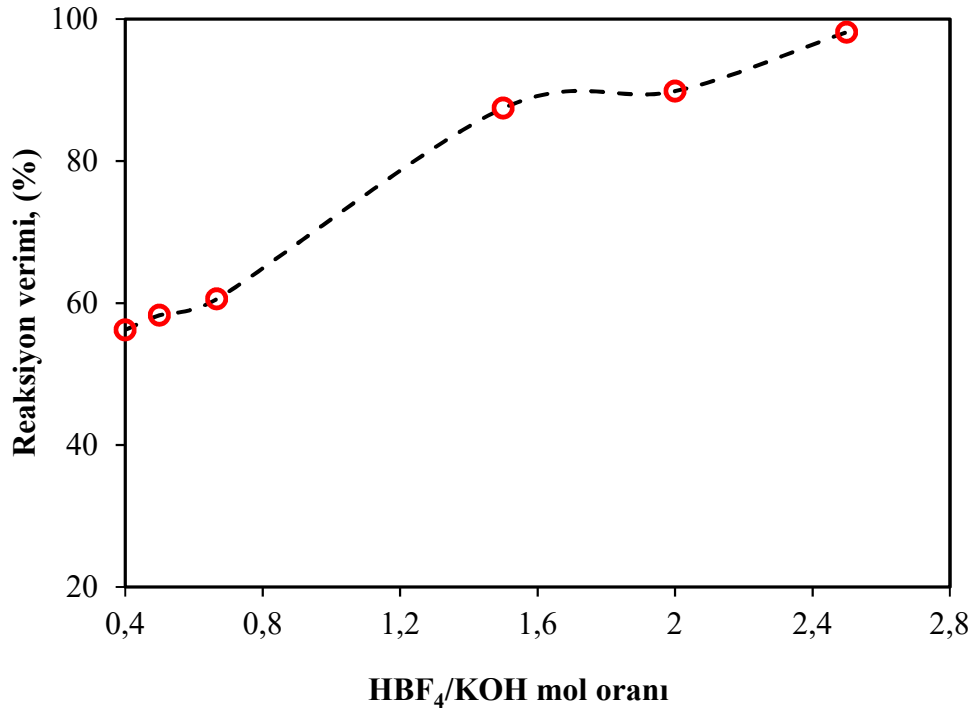
4.6.2.3. Potasyum tetrafloroborat üretiminde karıştırma hızının reaksiyon verimine etkisi

Yukarıda ifade edildiği gibi karıştırmanın verim üzerine etkisi oldukça fazladır. Özellikle de çöktürmeyle elde edilen kristallerin aglomerasyonla büyümenin etkin olduğu sistem için Şekil 4.100'da potasyum tetrafloroborat veriminin karıştırma hızıyla değişimi verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi 500 rpm karıştırma hızına kadar verim üzerine fazla bir etkinliği yok iken daha yüksek karıştırma hızlarında karıştırma hızının etkisiyle potasyum tetrafloroborat kristallerinin kırılmaları nedeniyle kırılan partiküllerin çapları küçülmekte ve küçülen partiküller Gibbs-Thomson (Eşitlik 2.88) kuramına göre çözünmekte ve bu değişim de verimi düşürmektedir.



Şekil 4.100. Karıştırma hızının verim ile değişimi (sıcaklık: 20°C, HBF_4/KOH : 2, karıştırma süresi: 30dk.)

4.6.2.4. Potasyum tetrafloroborat üretiminde HBF_4/KOH mol oranının reaksiyon verimine etkisi



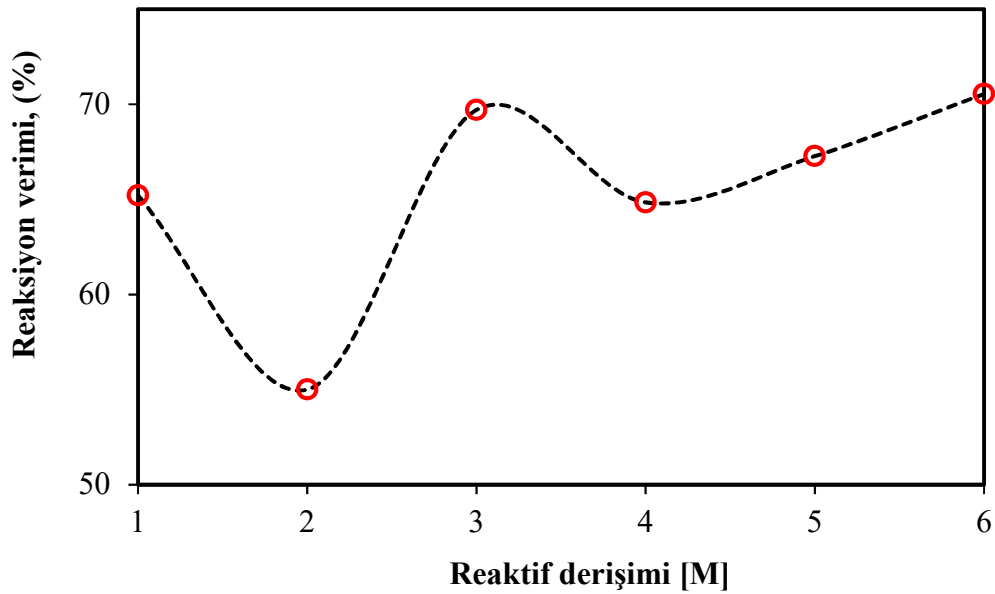
Şekil 4.101. HBF_4/KOH mol oranının reaksiyon verimine etkisi (sıcaklık: 20°C, karıştırma hızı: 250 rpm, karıştırma süresi: 30dk.)

Potasyum tetrafloroborat üretiminde floroborik asit ve potasyum hidroksit reaktif mol oranlarının reaksiyon verimi üzerindeki etkinliği oldukça önem arz etmektedir. Elde edilen ürün veriminin HBF_4/KOH oranına bağlı olarak değişimi Şekil 4.101’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi HBF_4/KOH mol oranı arttıkça ortak iyon olan BF_4^- etkisiyle çöken potasyum tetrafloroborat miktarı artmakta böylece reaksiyon verimi de artmaktadır. Bu sonuca göre çözeltideki asidin mol oranı arttıkça elde edilen ürünün verimi de artmaktadır. Ürünün endüstriyel üretimi düşünülüyorsa kristal ayrıldıktan sonra kalan çözeltinin geri döngü ile sisteme verilmesi suretiyle HBF_4/KOH oranının 1,5-2 civarında tutulması yerinde olacaktır.

4.6.2.5. Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaktiflerin derişiminin reaksiyon verimine etkisi

Bu kısımda deneylerin herbirinde farklı derişimlerde ve aynı stokiometrik oranlarda floroborik asit ve potasyum hidroksit alınarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra potasyum tetrafloroborat kristalleri ayrılıp kurutulmuştur.

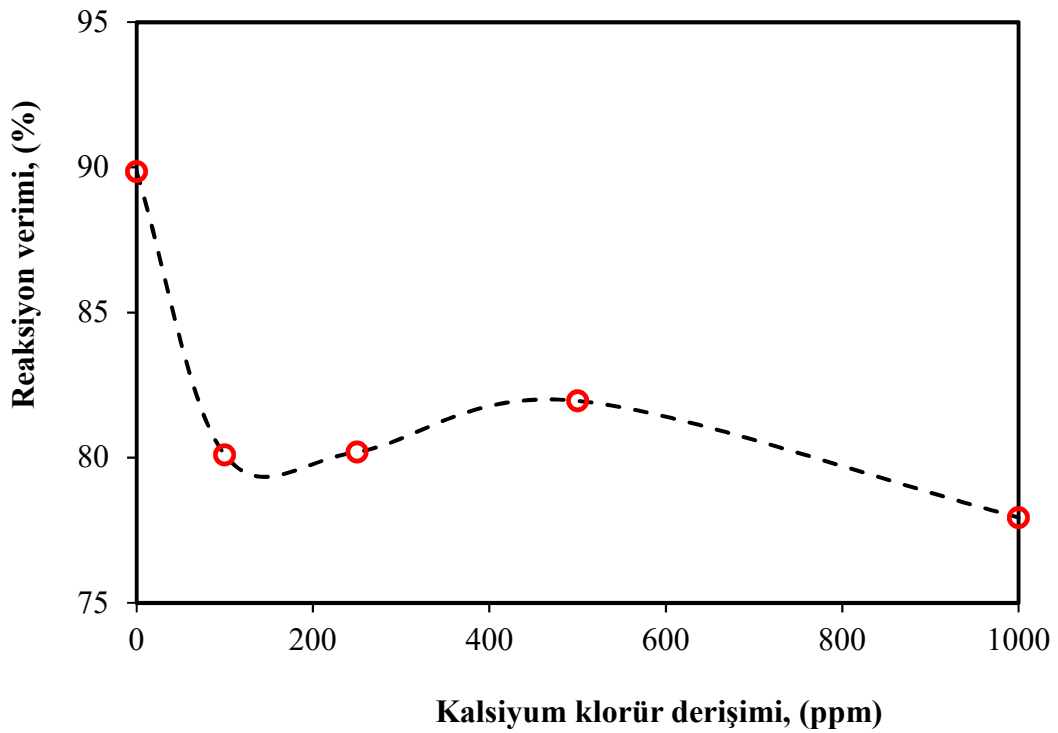
Kurutulan kristaller hassas terazi ile tartılarak reaksiyonun % verimi hesaplanmıştır. Elde edilen reaksiyonun % verim değerlerinin reaktiflerin derişimine ile değişimi Şekil 4.102’de verilmiştir. Bu sonuçlardan reaktiflerin derişiminin artışı reaksiyon verimini bir miktar azaltırken, daha yüksek reaktif derişimlerinde ise belirgin bir şekilde olmasa da reaksiyon verimini arttırmaktadır.



Şekil 4.102. Reaktiflerin derişiminin reaksiyon verimine etkisi (sıcaklık: 20°C, karıştırma hızı: 250 rpm, karıştırma süresi: 30dk.)

4.6.2.6. Potasyum tetrafloroborat üretiminde kalsiyum klorür safsızlık derişiminin reaksiyon verimine etkisi

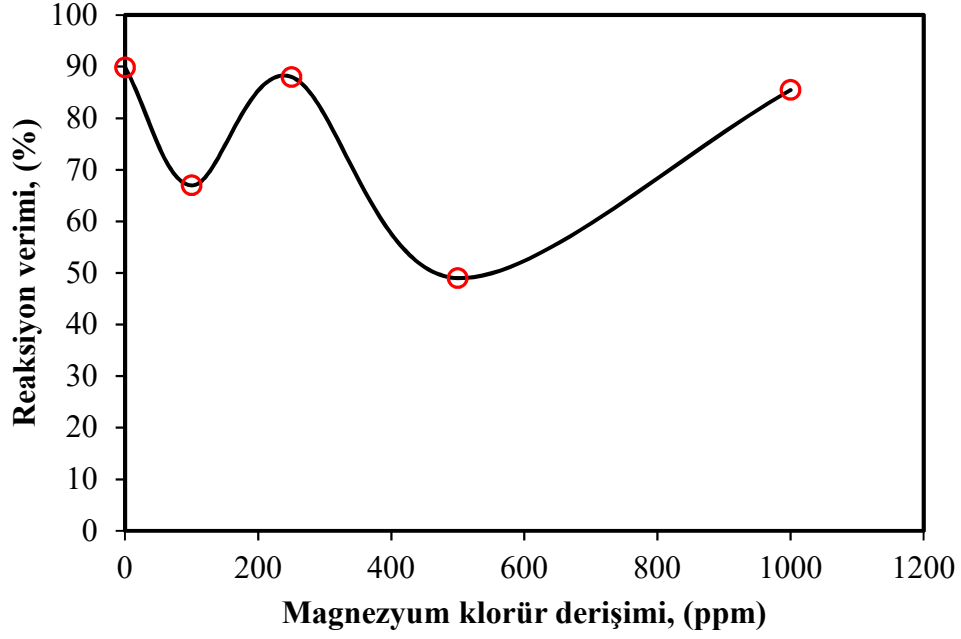
Sudan gelebilecek olan kalsiyum klorür ve magnezyum klorür safsızlıklarının potasyum tetrafloroborat üretiminin verimi üzerinde etkisi de önem arz etmektedir. Şekil 4.103’de çözeltideki farklı derişimlerde bulunan kalsiyum klorür safsızlığının reaksiyon verimine etkisi görülmektedir. Şekil 4.103’de görüldüğü gibi 500 ppm kalsiyum klorür safsızlığına kadar reaksiyon verimi % 82 ye kadar artmaktadır. Çözeltide daha yüksek derişimlerde kalsiyum klorürün bulunması ise reaksiyon verimini düşürmektedir.



Şekil 4.103. Kalsiyum klorür safsızlık derişiminin reaksiyonun reaksiyon verimine etkisi (sıcaklık: 20°C, HBF₄/KOH: 2, karıştırma hızı: 250 rpm, karıştırma süresi: 30 dk.)

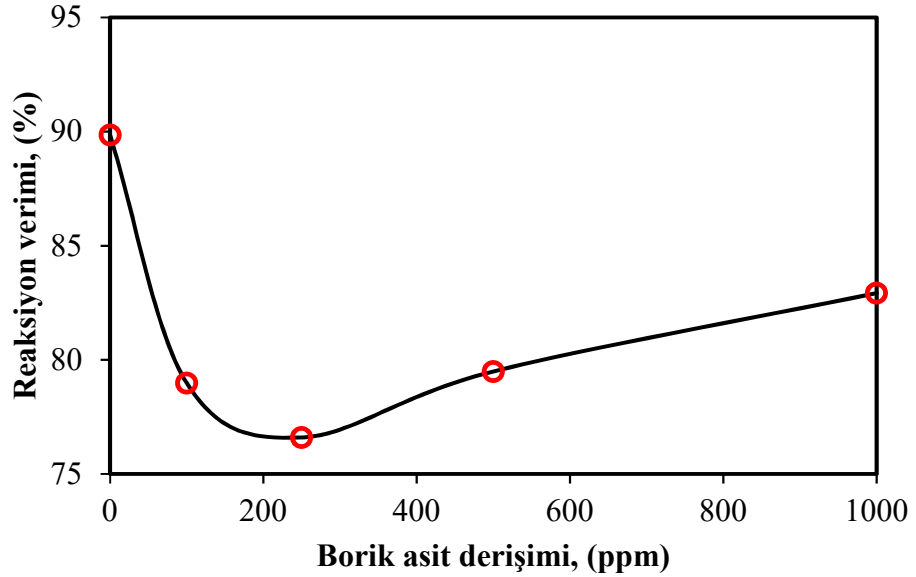
4.6.2.7. Potasyum tetrafloroborat üretiminde magnezyum klorür derişiminin reaksiyon verimine etkisi

Şekil 4.104 incelendiğinde ortama eklenen magnezyum klorür iyonlarının reaksiyon verimini verimini düşürdüğü söylenebilir.



Şekil 4.104. Magnezyum klorür safsızlık derişiminin reaksiyonun verimine etkisi (sıcaklık: 20°C, HBF_4/KOH : 2, karıştırma hızı: 250 rpm, karıştırma süresi: 30dk.)

4.6.2.8. Potasyum tetrafloroborat üretiminde borik asit katkısının reaksiyon verimine etkisi



Şekil 4.105. Borik asit katkı derişiminin reaksiyonun (%) verimine etkisi (sıcaklık: 20°C, HBF_4/KOH : 2, karıştırma hızı: 250 rpm, karıştırma süresi: 30 dk.)

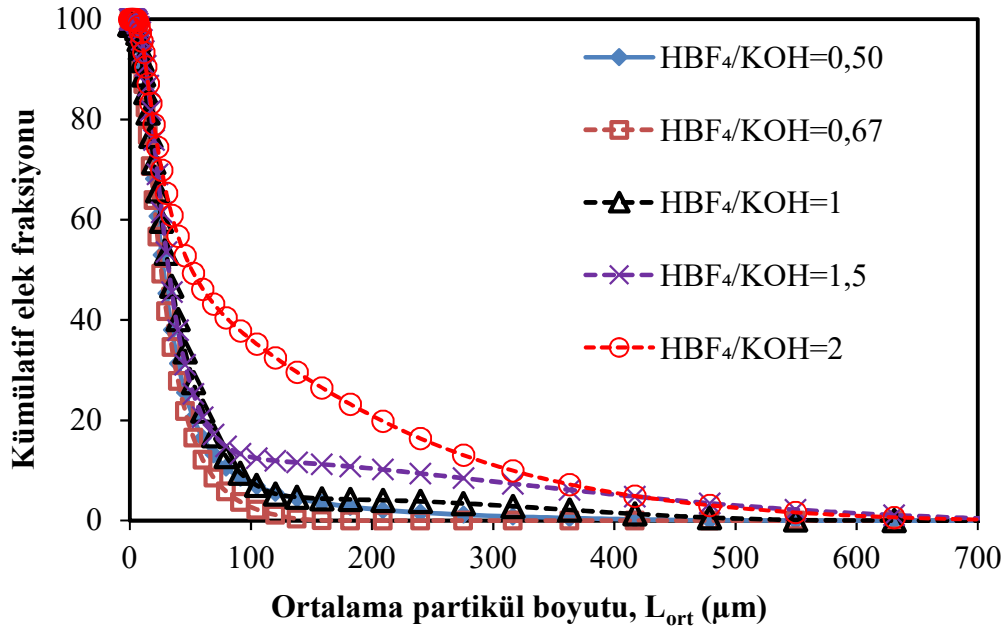
Potasyum tetrafloroborat çözeltilerine farklı miktarlarda borik asit ilave edilerek elde edilen potasyum tetrafloroborat kristallerinin verimi hesaplanmış olup sonuçlar Şekil 4.105’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi genel olarak ortamda borik asit bulunması reaksiyon verimini düşürmektedir.

4.7. Potasyum Tetrafloroborat Partikül Boyutu Dağılımını Etkileyen Parametreler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Bu kısımda yaklaşık 800 ml hacminde pleksiglastan yapılmış bir reaktörde potasyum tetrafloroborat üretimi için partikül boyut dağılımı üzerine etki eden reaktif mol oranı, reaktif derişimi, karıştırma hızı, sıcaklık, karıştırma süresi, kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve borik asit derişimi parametrelerinin etkileri belirlenmiştir.

4.7.1. Reaktif mol oranının potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi

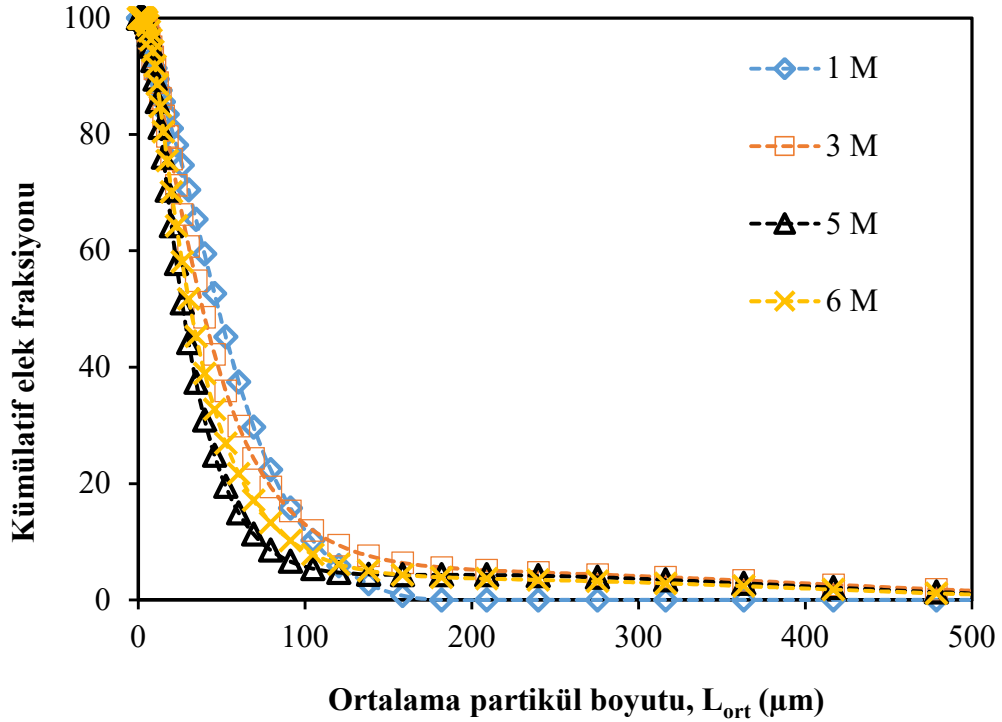
Şekil 4.106 reaktiflerin mol oranının partikül boyut dağılımı üzerine etkisini göstermektedir. Deneysel sonuçlara göre HBF_4/KOH mol oranı arttıkça genel olarak ortalama partikül boyutu artmaktadır.



Şekil 4.106. Farklı HBF_4/KOH mol oranları kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımına etkisi (karıştırma süresi: 30dk., reaksiyon sıcaklığı: 20 °C, karıştırma hızı: 250 rpm)

Ayrıca potasyum tetrafloroborat kendisi de asidik karakter taşıdığından baz ilavesi maddenin daha çok çözünmesi anlamına gelmektedir. Bu nedenle floroborik asit büyüme hızını artırırken, nükleasyon hızını azaltmaktadır. Bu etkinin iki sebebi olabilir. Bunlardan birincisi çözelti ortamında baz derişimi arttıkça partiküllerin boyutunun düşmesinden kaynaklanabilir. Yani aşırı baz varlığı metastabil bölgeyi daraltmakta ve bunun son ardışık nükleasyon gerçekleşebilmektedir. Diğer bir neden ise çözelti ortamında BF_4^- anyonunun oluşan kristallerin büyüme hızını artırması ve bunun son olarak daha büyük kristallerin elde edilmesinden kaynaklanabilir.

4.7.2. Reaktifların derişimlerinin potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi



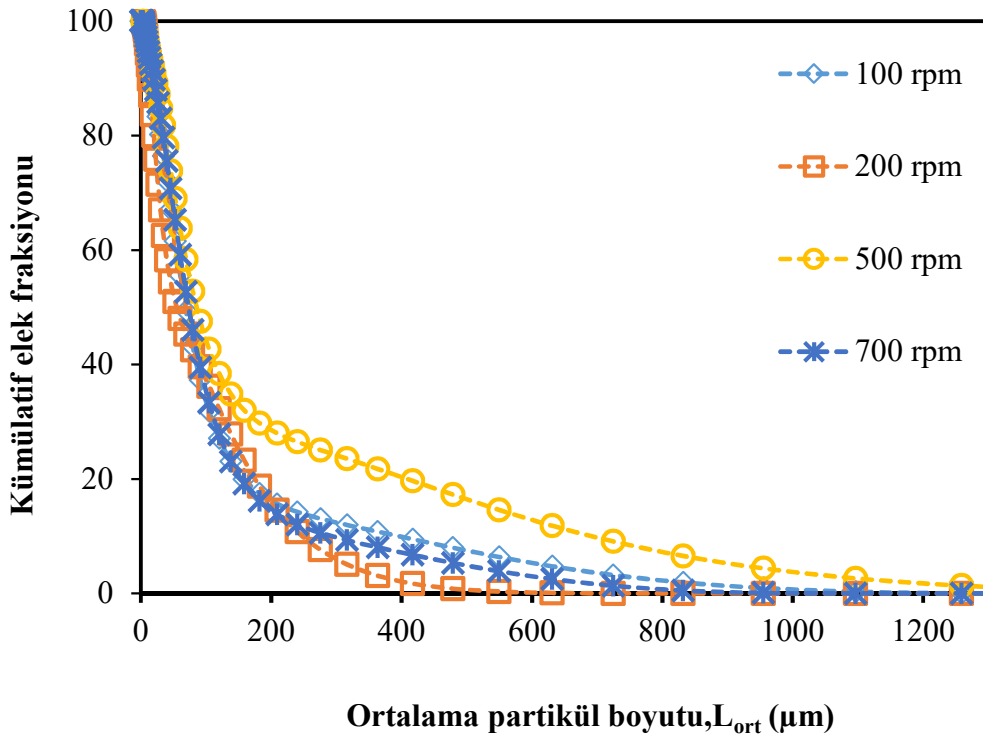
Şekil 4.107. Floroborik asit ve potasyum hidroksit derişimlerinin potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımına etkisi (karıştırma süresi: 30 dk., reaksiyon sıcaklığı: 20 °C, karıştırma hızı: 250 rpm)

Potasyum tetrafloroborat üretiminde elde edilecek olan ürünün verimini etkileyen parametrelerden bir tanesi de çözelti ortamında bulunan reaktiflerin derişimleridir. Stokiyometrik oranda reaksiyona giren floroborik asit ve potasyum hidroksit derişimlerinin artırılmasının kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutuyla değişimi Şekil 4.107’da verilmiştir. Şekil 4.107’da reaktiflerin mol sayısı

arttıkça genel olarak ortalama partikül boyutunda bir düşüşe neden olduğu görülmektedir. Partikül boyutundaki bu düşüşün temel nedeni çözeltinin bütün hacminde hızlı bir reaksiyonun gerçekleşmesi sonucu aşırı doygunluğun ve nükleasyon hızında artış gerçekleşmesi ve aglomerasyonun karıştırmanın etkisiyle azalmasına bağlanabilir.

4.7.3. Karıştırma hızının potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi

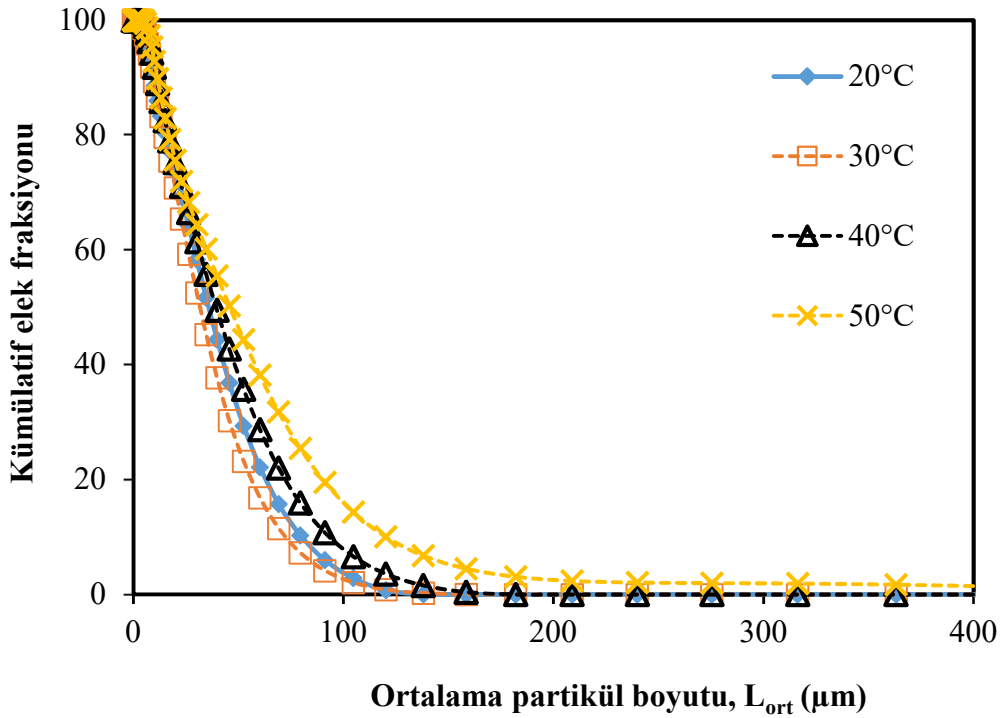
Farklı karıştırma hızlarında HBF_4/KOH mol oranı 2 alınarak gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen potasyum tetrafloroborat'ın kümülatif elek fraksiyonunun ortalama partikül boyutuna karşı değişimi Şekil 4.108'de verilmiştir. Şekil 4.108 incelendiğinde tüm karıştırma hızlarında partikül boyut dağılımı üzerine karıştırma hızının etkisi yaklaşık olarak aynıdır. Deney birçok kez tekrarlanmasına rağmen aynı sonucu vermiştir. 500 rpm karıştırma hızında bir miktar farklılık gözlemlense de bu durum deneysel hatalardan kaynaklanabilir.



Şekil 4.108. Karıştırma hızının potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi (sıcaklık: 20°C, HBF_4/KOH : 2, karıştırma süresi: 30dk.)

4.7.4. Sıcaklığın potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi

Potasyum tetrafloroborat üretiminde farklı sıcaklıklarda elde edilen ürünün kümülatif elek fraksiyonunun ortalama partikül boyutuna karşı değişimi Şekil 4.109’da verilmiştir. Şekil 4.109 incelendiğinde sıcaklık arttıkça her ne kadar çok az da olsa ortalama partikül boyutu artmış gibi görünse de sıcaklığın elde edilen ürünün ortalama partikül boyutu üzerine etkisinin olduğunu söylemek oldukça zordur. Sonuç olarak üretilmesi düşünülen potasyum tetrafloroborat prosesinde partikül boyut dağılımına sıcaklığın herhangi bir etkisi olmadığı ve daha önce de Şekil 4.98’de verimi düşürdüğü göz önüne alınırsa enerji tasarrufu açısından reaksiyon kabına ilave ısı verilmeden ortam sıcaklığında bu reaksiyonu gerçekleştirmek uygun olacaktır.

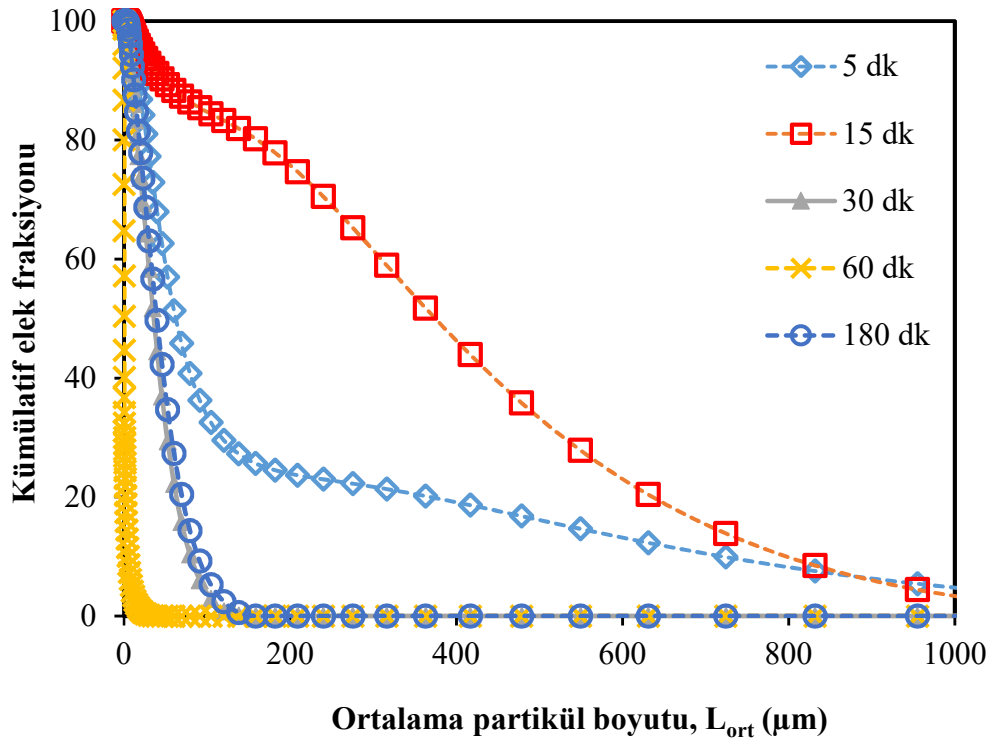


Şekil 4.109. Sıcaklığın potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi (HBF₄/KOH: 2, karıştırma hızı: 250 rpm, karıştırma süresi: 30 dk.)

4.7.5. Karıştırma süresinin potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi

Farklı karıştırma süreleri için elde edilen ürünün elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutuna karşı değişimi Şekil 4.110’da verilmiştir. Şu ana kadar incelenen bütün etkiler içerisinde partikül boyut dağılımı üzerine en etkin parametrenin karıştırma süresi olduğu söylenebilir. Şekil 4.110’da görüleceği gibi 200 µm partikül

boyutu baz alındığında 5 dk. karıştırma süresinde partiküllerin % 75'i, 15 dk. karıştırma süresinde %25'i ve daha yüksek karıştırma sürelerinde ise 200 μm boyutu üzerinde partikül bulunmadığı sonucuna ulaşılabilmektedir. Bu sonuca göre karıştırma süreleri arttıkça oluşan partiküllerin başlangıçta bir araya gelerek büyük partiküller oluşturduklarını ve 15 dk. karıştırma süresinde maksimum partikül boyutuna sahip oldukları daha uzun karıştırma sürelerinde ise oluşan kristallerin ayrışarak küçük kristallere ayrıldığı sonna varılabilir. Şekil 4.110'daki davranış değerlendirildiğinde endüstriyel üretim için partikül boyut dağılımı bakımından en uygun sürenin 15 dk. olduğu söylenebilir. Şekil 4.98'deki değişim de bu davranışı desteklemektedir.

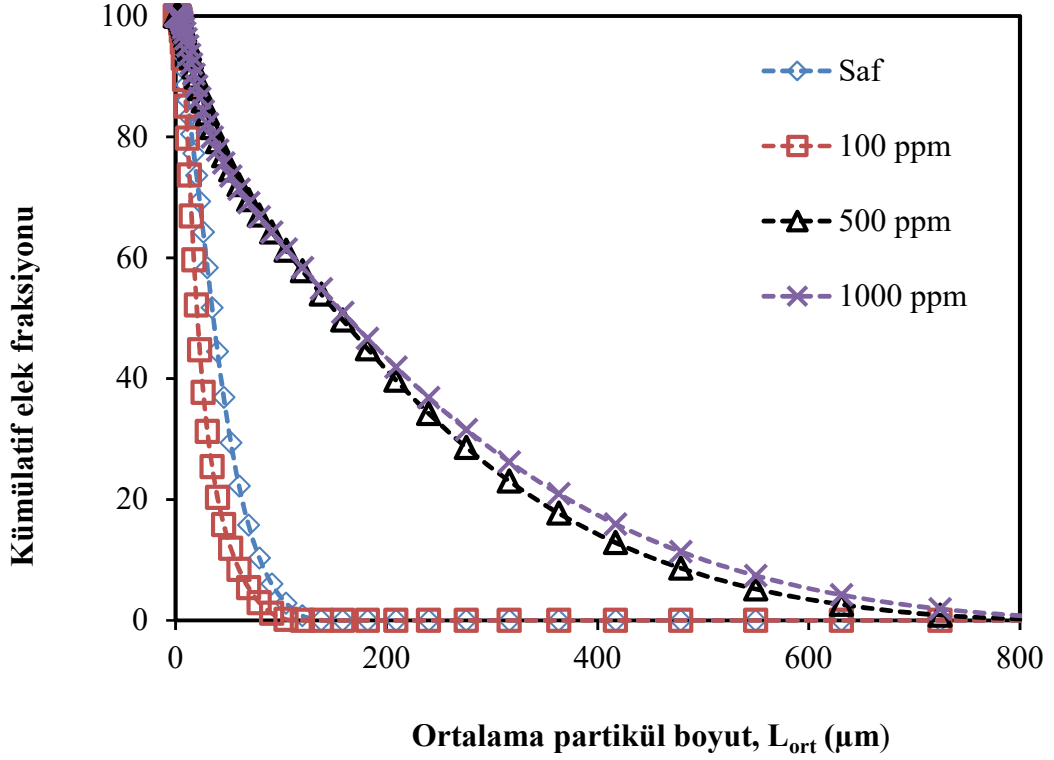


Şekil 4.110. Karıştırma süresinin, potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımına etkisi (sıcaklık: 20°C, HBF₄/KOH: 2, karıştırma hızı: 250 rpm)

4.7.6. Kalsiyum klorür safsızlığı derişiminin potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi

Safsızlıklar daha önce de ifade edildiği gibi kristal yapısına girerek katı sıvı arayüzey yük dağılımını değiştirerek elde edilen ürünün partikül boyutunu ve kristal habitini değiştirebilir. Kalsiyum klorür safsızlığı derişimleri varlığında elde edilen potasyum tetrafloroborat ürününün kümülatif elek fraksiyonunun ortalama partikül boyutu ile değişimi Şekil 4.111'de verilmiştir. Şekil 4.111'de görüldüğü gibi çözeltide

bulunan düşük derişimdeki kalsiyum klorür safsızlığı elde edilen ürünün partikül boyut dağılımına fazla etki etmez iken çözeltideki kalsiyum klorür safsızlığı 500 ve 1000 ppm'e çıktığında partikül boyut dağılımında artışlar söz konusudur.



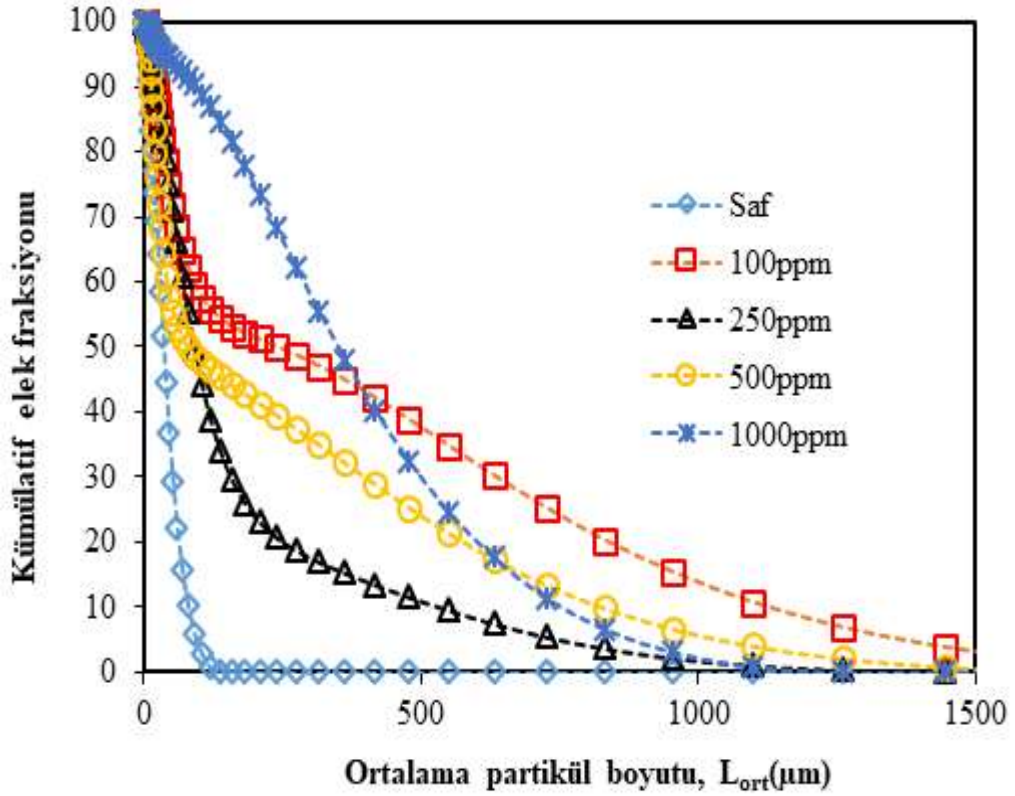
Şekil 4.111. Kalsiyum klorür derişiminin, potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımına etkisi (HBF₄/KOH: 2, karıştırma süresi: 30dk., reaksiyon sıcaklığı: 20 °C, karıştırma hızı: 250 rpm)

4.7.7. Magnezyum klorür safsızlığı derişiminin potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi

Potasyum tetrafloroborat üretimi sırasında kullanılan çözeltide bulunabilecek diğer bir safsızlık da magnezyum klorür safsızlığıdır. Farklı miktarlarda magnezyum klorür kullanılarak elde edilen potasyum tetrafloroborat kristallerinin ortalama partikül boyutu ile kümülatif elek fraksiyonlarının değişimi Şekil 4.112'de verilmiştir.

Şekil 4.112'de görüldüğü gibi çözelti ortamında magnezyum klorür safsızlığının bulunması ortalama partikül boyutunu oldukça arttırmaktadır. Kullanılan safsızlıklar içerisinde partikül boyut dağılımına etkisi en çok olan magnezyum klorür safsızlığı olduğu söylenebilir. Bunun iyi anlaşılmasının yolu daha önceden yapıldığı gibi 200 µm partikül boyutu baz alınır saf ortamda 200 µm partikül boyutuna sahip partikül

hiç yok iken 100 ppm magnezyum klorür varlığında partiküllerin yaklaşık % 50 si, 500 ppm varlığında partiküllerin % 42'si 1000 ppm de ise partiküllerin % 75'i 200 μm 'nin üzerindedir. Fakat en ilginç davranış ise 1000 ppm magnezyum klorür varlığında görülmektedir. Bu safsızlık derişimi varlığında büyük partiküllerin daha da büyümesi yerine küçük partiküllerin büyüdüğü yani partikül boyutunun belli bir aralıkta tutulması önem arz etmektedir. Bu anlamda 200 μm ve 600 μm partikül boyutu aralığında kristaller isteniliyor ise 1000 ppm magnezyum klorür kullanılması uygun olacaktır.

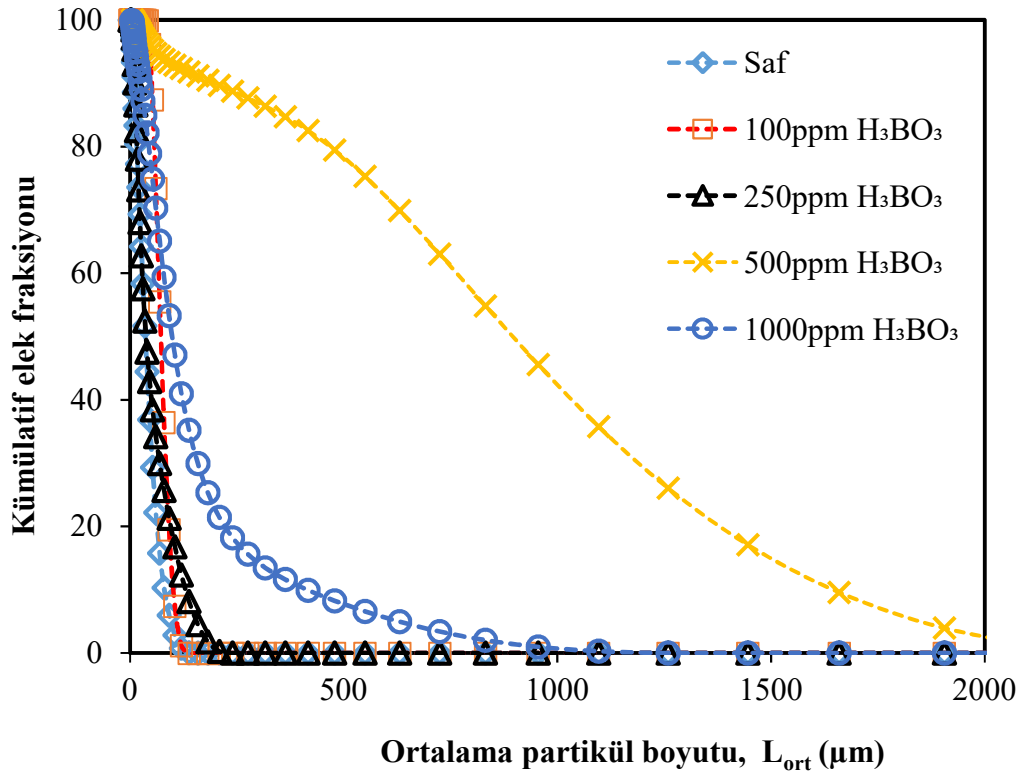


Şekil 4.112. Magnezyum klorür derişiminin, potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi (HBF₄/KOH: 2, karıştırma süresi: 30 dk., reaksiyon sıcaklığı: 20 °C, karıştırma hızı: 250 rpm)

4.7.8. Borik asit miktarının potasyum tetrafloroborat kristal boyut dağılımı üzerine etkisi

Potasyum tetrafloroborat üretiminde reaktif olarak kullanılan floroborik asit üretiminden gelebilecek borik asit safsızlığının son ürün olan potasyum tetrafloroboratın kristal boyut dağılımına etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde borik asit ortama ilave edilmiş, elde edilen potasyum tetrafloroborat kristallerinin kümülatif elek fraksiyonlarının ortalama partikül boyutu ile değişimi

Şekil 4.113'te verilmiştir. Şekil 4.113'ten görüldüğü gibi çözelti ortamında düşük derişimlerde borik asidin bulunması partikül boyut dağılımını etkilemez iken çözelti ortamında 500 ppm borik asit olması hem küçük hem de büyük kristallerin boyutlarını arttırmaktadır. Çözelti ortamında 1000 ppm borik asit bulunması durumunda ise kristallerin büyümesi yine artmaya devam etmekte ancak 500 ppm'e kadar etkin olmamaktadır. Bunun muhtemel nedeni kristal çözelti arayüzeyindeki yük denklığı 500 ppm borik asit varlığında borik asit molekülleri tarafından doldurularak kristalde büyümede etkin olan adsorpsiyon tabakasının ortadan kaldırılmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. 1000 ppm borik asit varlığında ise yine aynı etki geçerli olmuş olabilir. Fakat burada partikül boyutunun düşmesi adsorpsiyon tabakasını etkilemekle birlikte kristal şebekesine borik asit kristallerinin girmesi ve buna bağlı olarak nükleasyon hızını düşürmesi ile açıklanabileceği kanaatindeyiz.



Şekil 4.113. Borik asit derişiminin, potasyum tetrafloroborat kristal taneciklerinin boyut dağılımına etkisi (HBF_4/KOH : 2, karıştırma süresi: 30 dk., reaksiyon sıcaklığı: 20 °C, karıştırma hızı: 250 rpm)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1.Sonuçlar

Bu çalışmada, sodyum tetrafloroborat ve potasyum tetrafloroborat bileşiklerinin kristalizasyon proseslerini etkileyen parametreler, MSMPR tipi kristalizörde incelenmiştir.

MSMPR çalışmalarında ilk etapta kararlı bir partikül boyut dağılımı için kalma zamanı hesaplanmış ve 160dk. olarak bulunmuştur. Bu süreden daha fazla beklemenin kristali boyut dağılımını etkilemeyeceği görülmüştür. Daha sonra kristalizörde kalma zamanı, karıştırma hızı, besleme debisi, verilen aşırı soğutma gibi parametrelerin MSMPR tipi kristalizörde elde edilen kristallerinin partikül boyut dağılımına ve habit değişimine etkileri tespit edilmiştir. Bu etkileri belirlemek için, MSMPR sistemi kullanılarak elde edilen ürünlerin partikül boyut ve mikroskop analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. MSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkı varlığında, elde edilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin elek analizi son belirlenen partikül boyut dağılımına sayı yoğunluğu teorisi uygulanarak tüm partiküllere ait ortalama büyüme hızı, nükleasyon hızı gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır.

✱ MSMPR tipi kristalizörde, saf ortamda ve katkıları varlığında, elde edilen kristallere ait mikroskop ve elek analizi sonuçlarının birbirini teyit ettiği görülmüştür.

✱ İndüksiyon periyodu çalışmalarında sıcaklığın artışıyla yüzey gerilimi azalmakta ve kritik nüklei için gerekli kritik serbest enerji azalmaktadır. Aynı zamanda aşırı doygunluk oranı arttıkça nüklei oluşumu için gerekli enerji azalmakta ve nüklei yarıçapı da azalmaktadır. Magnezyum klorür safsızlığı kritik nüklei oluşumu için gerekli enerjiyi arttırırken sodyum ve kalsiyum klorür safsızlıkları nüklei oluşumu için kritik enerjiyi düşürmüştür.

✱ Sodyum karbonat ve floroborik asit reaktiflerinden sodyum tetrafloroborat oluşumu 5-10 saniyede tamamlanmaktadır. Bundan dolayı üretim sırasında sodyum karbonat asit üzerine değil asit sodyum karbonatın üzerine eklenip reaksiyon kontrol altına alınmalıdır. Reaksiyonun önemli bir kısmı ilk 5s de bitmektedir. Ayrıca karbondioksit gazının ortamdan uzaklaşma hızı ortamın pH derecesine önemli derece de bağlıdır. Bu da reaksiyon hızını etkilemektedir.

✱ Yapılan kinetik çalışmada reaksiyon hızının hem sodyum karbonat hem de floroborik asit derişimine bağlı olduğu görülmüştür. Reaksiyon hız derecesinin floroborik asit için 1,4 sodyum karbonat için ise 1,25 olduğu tespit edilmiştir.

✱ Sodyum karbonat ve floroborik asit reaktiflerinden sodyum tetrafloroborat oluşum reaksiyonu için aktivasyon enerjisi değişiminin 12,11 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir. Karıştırma hızı, reaksiyon hızının artmasında önemli parametrelerden biri olduğu sonucuna varılmıştır.

✱ Karıştırma hızı arttıkça sodyum tetrafloroborat için kristal boyut dağılımı düşmekte ve kristal habit yapısı önemli derecede değişime uğrayıp poligonal (çok köşeli) geometriden agonik (köşesiz) geometriye geçiş yapmaktadır. Bu durum hem kristal mikroskop görüntülerinde, hem de sayı yoğunluğu teorisinin uygulandığı grafiklerde görülebilmektedir.

✱ MSMPR tipi kristalizöre aktarılan çözelti debisi arttıkça kristal boyutunda küçülmeler meydana gelmekte, habiti ise pek değişmemektedir.

✱ 80°C'den 20, 30, 40°C sıcaklıklara soğutulan sodyum tetrafloroborat çözeltisinin kristalizasyonu incelenmiş ve sıcaklığın kristal partikül boyut dağılımını düşürdüğü tespit edilmiştir. Görüntüleri incelenen kristallerin habit yapısında yer yer aglomerasyon olduğu kanısına varılmıştır.

✱ Farklı karıştırıcı tipi kullanıldığında MSMPR sisteminde elde edilen kristallere sayı yoğunluğu teorisi uygulanması son yarım ay karıştırıcı dışındaki karıştırıcı tipleri kullanıldığında elde edilen kristallerde aglomerasyon veya aşınmanın olduğu belirlenmiştir. Pervane sayısının artmasıyla birlikte sodyum tetrafloroborat kristallerinin ortalama partikül boyutunda azalma meydana gelmektedir.

✱ Reaktiflerden sodyum karbonat ve floroborik asitin stokiyometrik miktarları üzerinde çözelti ortamında bulunması durumunda reaktiflerin miktarına bağlı olarak ortalama partikül boyutu artmaktadır. Mikroskop görüntülerinden sodyum karbonatın fazla olması durumunda saf çözeltiye göre elde edilen kristallerin habit yapısında fazla bir değişim olmadığı, floroborik fazlalığı olması durumunda ise aglomerasyon etkisini azalttığı belirlenmiştir.

✱ Borik asidin kristalizörde derişiminin fazla olması durumunda ortalama partikül boyutu azalmakta, süspansiyon yoğunluğu düşmekte ve aglomerasyonun azalması etkisiyle pürüzsüz bir kristal yüzeyi elde edilebilmektedir.

✱ Çözelti ortamında kalsiyum klorürün fazlalığı ortalama partikül boyutunu azaltırken, magnezyum klorür safsızlığının fazlalığı küçük partiküllerin oranını arttırmakta ve büyük partiküllerin oranını azaltmaktadır. Çözeltide kalsiyum klorür derişimi arttıkça kristallerde aglomerasyonların olduğu, bazı kristallerde ise

ikizlemelerin gerçekleştiği görülebilmektedir. Çözelti ortamında kalsiyum klorürün bulunması nükleasyon hızını ve aglomerasyonu arttırmaktadır.

✱ çözeltide magnezyum klorür safsızlığı bulunması durumunda saf ortama göre kristal habitinde kristal yüzeylerine kristal tanecikleri yapışmasını azaltmakla birlikte bazı kristallerin habit yapısını değiştirdiği gözlemlenmiştir. Çözelti ortamında magnezyum klorür safsızlık derişimi arttıka sayı yoğunluğuna uyum zayıflamaktadır. Bu uyumsuzluk magnezyum klorür safsızlığının etkisiyle sodyum tetrafloroborat kristallerinin aglomerasyonundan kaynaklanmaktadır.

✱ Sodyum tetrafloroborat için metastabil bölge çalışmaları göstermektedir ki kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve sodyum klorür safsızlık derişimlerinin genel olarak artması metastabil bölge genişliğini daraltmaktadır. Yine indüksiyon periyodu çalışmalarında safsızlık derişimlerinin artması nüklei oluşumu için gerekli kritik enerjiyi düşürdüğünü göstermiştir. MSMPR kristalizöründe elde edilen deneylerde sözkonusu safsızlıkların sodyum tetrafloroborat'ın partikül boyut dağılımını genel olarak düşürdüğü bulunmuştur. Dolayısıyla hem metastabil bölge çalışmaları hem de indüksiyon periyodu alışmaları MSMPR kristalizöründe elde edilen deney verileriyle uyum sağlamaktadır.

✱ Potasyum tetrafloroborat üretimi için gerçekleştirilen reaksiyonda reaksiyon süresi oldukça kısa olduğu için reaktiflere bağlı reaksiyon derecesi ve aktivasyon enerji değerisi elde edilememiştir.

✱ Potasyum tetrafloroborat üretimi için reaksiyon verimine etki eden parametrelerin incelenmesi sonucunda karıştırma hızı yükseldikçe reaksiyon verimi 500rpm'e kadar değişmediği bu değerden sonra düştüğü tespit edilmiştir.

✱ Potasyum tetrafloroborat üretimi için reaksiyon verimine etki eden parametrelerin incelenmesi sonnda sıcaklık parametresi yükseldikçe reaksiyon verimi düşmektedir.

✱ Potasyum tetrafloroborat ürünün partikül boyut dağılımına etki eden parametrelerden HBF_4/KOH mol oranı, kalsiyum klorür ve magnezyum klorür safsızlık miktarı, borik asit derişiminin artması ve sıcaklığın artması ortalama partikül boyutunu arttırmaktadır.

✱ Kalsiyum klorür ve borik asit fazlalığı potasyum tetrafloroboratın reaksiyon verimini düşürürken, magnezyum klorür ve reaktif derişiminin artması reaksiyon verimini pek etkilememektedir. HBF_4/KOH mol oranı arttıka reaksiyon verimi de artmaktadır.

- * Karıştırma süresi 180 dk. olması durumunda partikül boyut dağılımı değişmemektedir. 15 dk. karıştırma hızındaki verim daha fazla olmasına rağmen deneylerde 30 dk. kullanılmasının nedeni zamanla ürün veriminin hızlı değişmesidir. 180 dk. ile 30 dk. arasında partikül boyut dağılımında farklılık oluşmadığı için 30 dk. karıştırma süresi optimum değer olarak alınabilir.
- * Farklı karıştırma hızlarının oluşan potasyum tetrafloroborat kristallerinin partikül boyut dağılımı üzerinde önemli bir etkisi yoktur.
- * Sodyum tetrafloroborat için metastabil bölge çalışmaları göstermektedir ki sıcaklığın artması metastabil bölgeyi daraltmaktadır. Ayrıca indüksiyon periyodu çalışmaları da sıcaklık arttıkça nüklei oluşumu için gerekli kritik enerjinin düştüğünü göstermiştir. Bu durumun net etkisi sodyum tetrafloroborat'ın partikül boyut dağılımında görülebilmektedir. Zira sıcaklığın artması partikül boyut dağılımını düşürmüştür.
- * Sodyum tetrafloroborat bileşiği için elde edilen +180-850 µm boyutu aralığındaki kristallerin mikroskop görüntüleri EK-1'de verilmiştir.
- * Belli koşullarda üretilen sodyum ve potasyum tetrafloroborat bileşiklerinin X-Ray görüntüleri EK-2'de verilerek piyasadaki referanslarıyla yapısı karşılaştırılmıştır.
- * İndüksiyon periyodu deneylerinde elde kritik enerji, oluşum enerjisi ve nüklei yarıçapı değerleri için aşırı doygunluğa bağlı olarak türetilmiş polinomal denklemden elde edilen sonuçların deneysel verilerle karşılaştırılması EK-3'te verilmiştir.

5.2. Öneriler

Sodyum tetrafloroboratın metastabil genişliği üzerine sıcaklık ve safsızlık etkenleri çalışılmasına rağmen karıştırma hızı, poli elektrolitler, karıştırıcı tipi, etkileri çalışılmamıştır. Bu etkenlerin çalışılması optimum metastabil bölge genişliğinin belirlenmesine katkı sağlayacaktır.

Sodyum tetrafloroborat bileşiğinin partikül boyut dağılımına ve habitine polielektrolitlerin etkisinin incelenmesi uygun olacaktır. Benzer bir durumda potasyum tetrafloroboratın verimine ve partikül boyut dağılımına poli elektrolitlerin etkilerinin incelenmesi yerinde olacaktır. Zira yüzey aktif ve inaktif özellikleri bulunan polielektrolitlerin elektriksel çift tabakayı dolayısıyla zeta potansiyelini değiştirip önemli değişimlere neden olacağı düşünülmektedir.

Sodyum ve potasyum tetrafloroborat üretiminde incelenen tüm parametrelerin etkinliğinin gerçek bir pilot sistemde denenerek endüstriyel üretim şartlarının ve

karşılaşılabilecek sorunların (aglomerasyon, kekleşme, istenen partikül boyut aralığında ürün vb.) tespit edilmesi önerilmektedir.

Nano boyutta potasyum tetrafloroborat kristallerinin üretimi ve endüstriyel uygulamaları konusunda çalışmaların yapılmasının uygun olacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] E.V..Burnthall and J.J. Hirshfeld, *Flame retarding acrylonitrile polymer compositions*, Google Patents 1968.
- [2] J.Donaldson, C. Squire, and F. Stokes, *The transfer of titanium and boron to aluminium master alloys via Na_2TiF_6 and NaBF_4* **Journal of Materials Science**, 13:2, (1978). 421-426.
- [3] Kahan, G.J. and J.L. Mees, *Method for making printed circuits*. Google Patents. 1967.
- [4] E.M.Grogan, E.M., *Method of making galvanized ferrous metal of improved solderability*, Google Patents. 1970.
- [5] W.Huntley, and P. Gnadt, *Report ORNL-TM-3863*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn, 1973.
- [6] L.Kravetz, and G.R.J.T.R.J. Ferrante, *A New Catalyst System for Cross-Linking Cotton Cellulose with Formaldehyde*. 1970. 40(4): p. 362-369.
- [7] J.Dale and K.J.J.o.t.C.S. Daasvatn, Chemical Communications, *Selective preparation of cation-complexing cyclic oligoethers from ethylene oxide by a template effect*. 1976(8): p. 295-296.
- [8] Kasem, M.A. and H.R. Richards, *Flame-Retardants for Fabrics. Function of Boron-Containing Additives*. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**,. 11:2,(1978) 114-133.
- [9] Cooper, H.S., *Electrolytic method of making boron*. Google Patents. 1951.
- [10] D.D. Callander, *Polyesters and copolyesters having improved flame retardancy*. Google Patents. 1975.
- [11] D.Tiringa, et al., *Etimaden işletmeleri genel müdürlüğü Aydın-Söke-Çavdar (İR: 3436) Ruhsat sahası ücretli etüt raporu*. 2017.
- [12] J. W. Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. Vol. 5.1929, New York: Longman, Green and Co. 123-129.
- [13] H.S.Booth and D.R. Martin, *Boron trifluoride and its derivatives*. 1949: **John Wiley, Sons, Inc.** 87.
- [14] K.Jonas, *Process for the manufacture of cryolite*. Google Patents.1960.
- [15] D.Connor and G. Wyness, *Process for synthesizing specific complete mixed polyol esters*. Google Patents, 1974.
- [16] R.Mesmer, K. Palen, and C. Baes Jr, *Fluoroborate equilibriums in aqueous solutions*. **Inorganic Chemistry**,. 12:1. (1973) 89-95.

- [17] I.G.Ryss, *The Chemistry of Fluorine and its Inorganic Compounds*. 1960. 487-96.
- [18] C.A.Wamser., *Hydrolysis of Fluoboric Acid in Aqueous Solution*. **Journal of the American Chemical Society**, 70:3 (1948) 1209-1215.
- [19] R.E. Kirk and D.E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, Interscience, New York, 1984, p.164-168.
- [20] R.E.Mesmer and A.C. Rutenberg, *Fluorine-19 nuclear magnetic resonance studies on fluoroborate species in aqueous solution*. **Inorganic Chemistry**, 12:3, (1973). 699-702.
- [21] V.Plakhotnik, *VB Tulchinski at VK Stebe*. **Russ J. Inorg. Chem**, (1977). 22: 1398.
- [22] Ryss, I. and D. Donskaya, *The over-all hydrolysis equilibrium constant of the tetrafluoroborate ion BF_4^-* . **Zhur. Fiz. Khim.**, 1959. 33.
- [23] I.Ryss, *Determination of Boron in Tetrafluoroborates*. **J. Gen. Chern**, 1946 531-536.
- [24] I.G.e.Ryss, *The chemistry of fluorine and its inorganic compounds*. Vol. 1. 1960: US Atomic Energy Commission, Technical Information Service Extension.
- [25] R.C.Weast, R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*. 1978, The Chemical Rubber Co: Cleveland, Ohio.
- [26] M.R.J.J.o.C.E.Rosenthal, *The myth of the non-coordinating anion*. 1973. 50(5):p. 331.
- [27] A.S. Dworkin and M.A. Bredig, *Enthalpy of alkali metal fluoroborates from 298-1000. deg. K. Enthalpies and entropies of fusion and transition*. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 1970. 15(4): p. 505-507.
- [28] M.Clark, H. Lynton, *Crystal structures of potassium, ammonium, rubidium, and cesium tetrafluoroborates*. **Canadian Journal of Chemistry**, 47:14 (1969) 2579-2586.
- [29] P.Gross, C. Hayman, and H. Joel, *Heats of formation of the fluoborates of lithium, sodium and potassium*. **Transactions of the Faraday Society**, (1968). 64 317-322.
- [30] J.H.C.De Boer and J.A.M. van Liempt, *Die Thermische Dissoziation der Alkali borfluoride*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1927. 46:(2): p. 124-132.

- [31] L.J.Klinkenberg., *The crystal structure of NaOH.BF₃ and of the alkali fluoborates and TIBF₄*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1937. 56(1): p. 36-40.
- [32] A.Laubengayer and G. Condike, *Donor-Acceptor Bonding. IV. Ammonia-Boron Trifluoride*. **Journal of the American Chemical Society**, 1948. 70:6: p. 2274-2276.
- [33] A.G.Sharpe., M. Stacey, and J. Tatlow, *Advances in Fluorine Chemistry*. 1960: Butterworths.
- [34] P.Van Leeuwen, *Alcohols as ligands. I. Crystalline hexa-ethanol metal salts*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1967. 86(3): p. 247-253.
- [35] A.Van Ingen Schenau, W. Groeneveld, and J. Reedijk, *Alcohols as ligands. Part II: metal (II) salts containing coordinated methanol*. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, 1972. 91:1 88-94.
- [36] H.Wilson, *Electrolytic production of tin and lead salts using anion permselective membranes*. Google Patents. 1974.
- [37] B.Gotlib and J.P. Tourish, *Electrolytic production of metallic fluoborates*. 1967, Google Patents.
- [38] H.P.Wilson, *Production of stannous fluoborate*. Google Patents. 1969.
- [39] R.A.Skiff, *Epoxy resin compositions*. Google Patents. 1978.
- [40] D.A., Shimp., W.F. Mcwhorter, and N.G. Wolfe, *Epoxy curing agents comprising a fluoborate salt and a hydrolyzable ester*. Google Patents. 1969.
- [41] L.I., Fidell, *Fire-resistant finish for textiles comprising zinc fluoroborate*. Google Patents. 1971.
- [42] H.Quinn, and R.J.C.J.o.C. VanGilder, *Coordination compounds of olefins with anhydrous silver tetrafluoroborate V. Complexes with some cyclic di- and oligo-olefins*. 1970. 48(15): p. 2435-2437.
- [43] Uebele, C.E., R.K. Grasselli, and W.C. Nixon Jr, *Olefin recovery process*. Google Patents. 1970.
- [44] Levy, E. and G. Hutton, *The Electrodeposition and Properties of High Strength Iron Foils Produced from a Fluoborate Bath*. **Plating**, 1968. 55:2 (1968) 138-147.
- [45] R.E.Sickles, *Electroless nickel, cobalt and nickel-cobalt alloy plating from fluoborates sources*. Google Patents. 1969.

- [46] J.Gay-Lussac and J. Thenard, *Sur l'acide fluorique*. **Mem Phys Chim Soc D'Arcueil**, 69 (1809) 204-220.
- [47] J.Nieuwland, R. Vogt, and W. Foohey, *A New Method Of Preparing Acetals*. **Journal of the American Chemical Society**, 52:3 (1930) 1018-1024.
- [48] R.E. Kirk and D.E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, Interscience, New York, 1984, p.159-162.
- [49] J.Calado and L. Staveley, *Thermodynamics of liquid mixtures of krypton and methane*. **Transactions of the Faraday Society**, 67 (1971) 1261-1269.
- [50] E.Pohland and W.t. Harlos, *Über Nichtmetall-Halogenverbindungen. III. Sättigungsdrucke des Bortrifluorids*. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 207:3 (1932) 242-245.
- [51] H. Booth, and J. Carter, *Critical Constants and Vapor Pressure of Boron Trifluoride*. **The Journal of Physical Chemistry**, 36:5 (1932) 1359-1363.
- [52] Eucken, A. and E. Schröder, *Calorische Tieftemperaturmessungen an einigen Fluoriden (BF_3 , CF_4 und SF_6)*. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 41:1 (1938) 307-319.
- [53] H.M. Spencer, *Thermodynamic Properties of Gaseous Boron Trifluoride, Boron Trichloride, and Boron Tribromide*. **The Journal of Chemical Physics**, 14:12 (1946) 729-732.
- [54] D. Stull and H. Prophet, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand.*, 1971. 37: p. 5.
- [55] P.Pichat, *Preparation de borures au moyen de trifluorure de bore*. Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences serie c, 1967. 265(6): p. 385-&.
- [56] R.N.Scott and D. Shriver, *The Reaction of Boron Trifluoride with Sodium Nitrate and Sodium Nitrite*. **Inorganic Chemistry**, 5:1, (1966) 158-160.
- [57] Baumgarten, P. and W. Bruns, *Über die Umsetzung von Borfluorid mit Bortrioxyd, Boraten, Carbonaten und Nitraten und zur Kenntnis eines mutmaßlichen Boroxyfluorides (BOF)₃*. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, 7:9 (1939). 1753-1762.
- [58] H.Fisher, W. Lehmann, and I. Shapiro, *Trifluoroboroxine: Preparation, infrared spectrum and structure*. **The Journal of Physical Chemistry**, 65:7 (1961) 1166-1168.
- [59] R.E. Kirk and D.E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, Interscience, New York, 1984, p.190-200.

- [60] S.Bauer and J. Beach, *Simons, JH. J. Amer. Chem. Soc.*, (1939) 61, 19.
- [61] G.Cady and J. Hildebrand, *Freezing points of the system water-hydrogen fluoride. Journal of the American Chemical Society*, 52:10 (1930) 3843-3846.
- [62] P.Munter, O. Aepli, and R. Kossatz, *Hydrofluoric acid-water and hydrofluoric acid-hydrofluosilicic acid-water. Industrial & Engineering Chemistry*, 39:3 (1947) 427-431.
- [63] N.Miki, et al., *Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary System HF-H₂O Extending to Extremely Anhydrous Hydrogen Fluoride. Journal of The Electrochemical Society*, 137:3 (1990) 787-790.
- [64] C.E.Vanderzee, W.W. Rodenburg, *Gas imperfections and thermodynamic excess properties of gaseous hydrogen fluoride. The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2:4 (1970) 461-478.
- [65] J.F.Mathews, *Critical constants of inorganic substances. Chemical Reviews*, 72:1 (1972) 71-100.
- [66] R.Gillespie and D.A. Humphreys, *The application of a learning resource system in teaching undergraduate chemistry. Pure and Applied Chemistry*, 22:1-2 (1970) 111-116.
- [67] E.Franck and W. Spalthoff, *Fluorwasserstoff I. Spezifische Wärme, Dampfdruck und Dichte bis zu 300° C und 300 at. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 61:3 (1957) 348-357.
- [68] Hu, J.H., D. White, and H. Johnston, *The Heat Capacity, Heat of Fusion and Heat of Vaporization of Hydrogen Fluoride I. Journal of the American Chemical Society*, 75:5 (1953) 1232-1236.
- [69] D.Stull and H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables 2nd edn (Washington: National Bureau of Standards). 1971.*
- [70] L.R.Jarry and W. Davis Jr, *The vapor pressure, association and heat of vaporization of hydrogen fluoride. The Journal of Physical Chemistry*, 57:6 (1953) 600-604.
- [71] H. Hyman and J. Katz, *Liquid hydrogen fluoride, in Non-Aqueous Solvents. 1965, Academic Press New York.*
- [72] J.Simons and J. Bouknight, *The density and surface tension of liquid hydrogen fluoride. Journal of the American Chemical Society*, 54:1 (1932) 129-135.
- [73] K.Fredenhagen and H. Suck, *Binding of Alkali Metals by Carbon. Z. anorg. allgem. chem*, 1929. 178: p. 353-365.

- [74] D.Ikenberry, T. Das, and S. Chan, *Remarks on the determination of electric dipole moments from rotational magnetic moments. The dipole moment of hydrogen fluoride. Journal of Chemical Physics* (US), 1964. 41.
- [75] C.Yaws and L. Adler, *Hydrogen halides-HF, HCl, HBr, HI. Chemical engineering.*, 81:23 (1974) 113-&.
- [76] T.O'Donnell, 25. *Fluorine*. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2 (1973) 1009-1106.
- [77] K.Fredenhagen, *Physikalisch-chemische Messungen am Fluorwasserstoff. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 210:2 (1933) 210-224.
- [78] E.Franck and F. Meyer, *Fluorwasserstoff III. Spezifische Wärme und Assoziation im Gas bei niedrigem Druck. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 63:5 (1959). 571-582.
- [79] C.Hodgman, *Handbook Chem. a. Phys.*, Edition, 1951. 33: p. 1677.
- [80] P.A., Munter, O.T. Aepli, and R.A. Kossarz, *Partial Pressure Measurements on the System Hydrogen Fluoride–Water. Industrial & Engineering Chemistry*, 41:7 (1949) 1504-1508.
- [81] R.Smith and R. McBroom, *Boron compounds*, in *Kirk Othmer—Encyclopedia of Chemical Technology*. 1992, Wiley Warrendale, PA, USA. p. 365-413.
- [82] Perviz Sayan *Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Etkisi. Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1995.
- [83] W.F. Linke and A. Seidell, *Solubilities, Inorganic and Metal-organic Compounds, K-Z: A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature. A Revision and Continuation of the Compilation Originated by Atherton Seidell*. 1965: **American Chemical Society**.
- [84] R.E. Kirk and D.E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, Interscience, New York, 1984, p.612-617.
- [85] Burcu Kuşay Çelikoyan, *Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi'' Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*, 2003.
- [86] Cenk Bilal, *Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi'' Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*, 2003.

- [87] Z.Amjad, Hooley J., *Influence of Polyelectrolytes on the Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate*. **Journal Colloid and Interface Science**, 2 (1986) 496-503.
- [88] J.W, Mellor *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. Vol. 5. 1961, New york: Longman, Green and Co.
- [89] F.D. Rossini, *National Bureau of Standards, Circular 500," Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties"*, US Government Printing Office, Washington D. 1952, C.
- [90] A.Seidell, *Solubilities of inorganic and organic compounds*. 1952.
- [91] R.E. Kirk and D.E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, Interscience, New York, 1984, p.522-528.
- [92] J.Nývlt, M. Karel, and S. Písařík, *Measurement of supersaturation*. *Crystal Research and Technology*, 1994. 29(3): p. 409-415.
- [93] Anonymous.(2019).https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3107908.html. (Siteye giriş tarihi: 30 Temmuz 2019)
- [94] A.Moreno and M.E. Mendoza, *Crystallization in Gels*, in *Handbook of Crystal Growth: Bulk Crystal Growth (Second Edition)*. 2015, Elsevier. p. 1277-1315.N.S.Tavare, *Mixing*, in *Industrial Crystallization*. 1995, Springer. p. 353-414.
- [95] N.S.Tavare, *Mixing*, in *Industrial Crystallization*. 1995, Springer. p. 353-414.
- [96] Mullin, J.W., *Crystallization*, Elsevier, London, 2001, 179-284.
- [97] Cahit Karakaya, *Borik asitin kristalizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi''* Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye, 1990.
- [98] Aamir, E., *Population balance model-based optimal control of batch crystallisation processes for systematic crystal size distribution design*. 2010, © Erum Aamir.
- [99] J.Garside, A. Mersman, and J. Nyvlt, *Measurement of Crystal Growth Rates*, *European Federation of Chem. Eng., Working Party on Crystallization*, Druckhaus Deutsch, Munich, 1990.
- [100] N.S.Tavare, *Industrial crystallization: process simulation analysis and design*. 2013: **Springer Science & Business Media**.
- [101] A.Myerson, *Handbook of industrial crystallization*. 2002: Butterworth-Heinemann.

- [102] J.Nývlt and J. Ulrich, *Admixtures in crystallization*. 2008: John Wiley & Sons.
- [103] M.Volmer, *Kinetics of Phase Formation (Kinetik der Phasenbildung)*. 1939, Foreign Technology Div Wright-Pattersonafb Oh.
- [104] A.E.Nielsen, *Kinetics of precipitation*. Vol. 18. 1964: Pergamon.
- [105] A.Mersmann, C. Heyer, and A. Eble, *Activated nucleation*. Crystallization technology handbook, 2001. 2.
- [106] J.Rawlings, et al., *Handbook of Industrial Crystallization*. Myerson AS, 2002.
- [107] M.Volmer, *Die chemische reaktion*. Bd. IV. Kinetik der phasenbildung. Leipzig: Steinkopf, 1939. 220.
- [108] N.S.Tavare, *Continuous Crystallizers*, in *Industrial Crystallization*. 1995, Springer. p. 247-302.
- [109] H.H.Ting and W.L. McCabe, *Supersaturation and crystal formation in seeded solutions*. **Industrial & Engineering Chemistry**, 26:2 (1934) 1201-1207.
- [110] R.F.Strickland-Constable, *Kinetics and Mechanism of Crystallization from the Fluid Phase and of the Condensation and Evaporation of Liquids*. 1968.
- [111] J.Nývlt, *Kinetics of nucleation in solutions*. **Journal of Crystal Growth**, . 3 (1968) 377-383.
- [112] O.Söhnel and J.W. Mullin, *A method for the determination of precipitation induction periods*. **Journal of Crystal Growth**, 44:4 (1978) 377-382.
- [113] A.Wells, *XXV. Crystal habit and internal structure.—II. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 37:267 (1946) 217-236.
- [114] H.E.Buckley, *Crystal growth*. **American Journal of Physics**, 19:7 (1951) 430-430.
- [115] A.Chernov, *Crystallization processes*. Modern crystallography, 1980. 3(Part 1): p. 7-232.
- [116] J.Nývlt, Söhnel, O., Matuchova, M., & Broul, M. , *The kinetics of industrial crystallization*. Elsevier., 1985.
- [117] A.Chernov, *Formation of crystals in solutions*. Contemporary Physics, 1989. 30(4): p. 251-276.

- [118] C.Gasca, J. W. Mullin ve J.Garside, *Crystallization of aluminium potassium sulphate a single crystals*. **Transactions of Institution of Chemical Engineers**, (1967) 11-18.
- [119] J.Gibbs, *The Collected Works. Vol. I. Thermodynamics*. 1948: Yale University Press.
- [120] V.W.Kossel, *Zur Energetik von oberflächenvorgängen*. **Annalen der Physik**, 413:5 (1934) 457-480.
- [121] F.Frank, *Growth and perfection of crystals*. Proceedings ed RH Doremus, BW Roberts and D Turnbull (New York: Wiley), 1958.
- [122] A.A.Noyes and W.R. Whitney, *The rate of solution of solid substances in their own solutions*. **Journal of the American Chemical Society**, 19:12 (1897) 930-934.
- [123] S.Al-Jibbouri and J. Ulrich, *The influence of impurities on crystallization kinetics of sodium chloride*. Crystal Research and Technology: **Journal of Experimental and Industrial Crystallography**, 36:12 (2001). 1365- 1375.
- [124] P.H.Riegeer, *Electrochemistry*. 2 ed. 1994, London,: Chapman & Hall Inc.
- [125] R.Rousseau and R. Woo. *Effects of operating variables on potassium alum crystal size distribution*. in *AIChE Symp. Ser.* 1980.
- [126] C.Bunn, *Crystal growth from solution. II. Concentration gradients and the rates of growth of crystals*. **Discussions of the Faraday Society**, 5 (1949). 132-144.
- [127] Emel Akyol, *Polimerik katkı maddelerinin kalsiyum sülfat kristalizasyonuna etkisi* ‘ ‘ Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye, 2000.
- [128] R.Davey *The role of additives in precipitation processes*. in *Industrial Crystallization, Proceedings of the 8th Symposium on Industrial Crystallization*. 1982. North-Holland.
- [129] M.E.Sheehan *The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Oxalate, Doktora Tezi* ‘ ‘ State University o: New York at Buffalo.1981.
- [130] G.Botsaris, E. Denk, and J. Chua. *Nucleation in an impurity concentration gradient a new mechanism of secondary nucleation*. in *AIChE Symposium Series No.* 1972.
- [131] M.F.C. Ladd, *Structure and bonding in solid state chemistry*. 1979, Ellis Horwood Ltd. 326.
- [132] W.R.Wilcox, *Preparation and properties of solid state materials*. 1971, NewYork: Lefever.

- [133] Gibbs, J.W., *Statistical Mechanics, Thermodynamics*. 1948: **Collected Works** of J. Willard Gibbs, 1.
- [134] Docherty, R., & Roberts, K. J. , *Modelling the morphology of molecular crystals; application to anthracene, biphenyl and β -succinic acid*. **Journal of Crystal Growth**, 8:2 (1988) 159-168.
- [135] F.Rosenberger, *Inorganic and protein crystal growth-similarities and differences*. **Journal of Crystal Growth**, 76:3 (1986) 618-636.
- [136] M.H.J.Hottenhuis, C.B. Lucasius, *The influence of internal crystal structure on surface morphology; in situ observations of potassium hydrogen phthalate* 53 ed. Crystal Growth From Solution; Impurity Effects On Surface Structure, ed. 010. 1989.
- [137] A.D. Randolph, and M.A. Larson, *Chapter 4 - The steady-state MSMPR crystallizer*, in *Theory of Particulate Processes*, A.D. Randolph and M.A. Larson, Editors. 1971, Academic Press. p. 64-78.
- [138] A.Mersmann, *Crystallization technology handbook*. 2001: CRC Press.
- [139] J.R.Bourne, M.Zabelka, *The influence of gradual classification on continuous crystallization*. 3 ed. Vol. 35. 1980: Chemical Engineering Science.
- [140] P.H.Karpinski, J. S.Wey, *Handbook of Industrial Crystallization in Precipitation processes*. 2002. p. 141-160.
- [141] Mehmet Sait İzgi, *Potasyum pentaborat tetrahidrat ve lityum tetraborat trihidratın üretimi ve üretim şartlarının belirlenmesi'' Doktora tezi*, Kafkas Üniversitesi, Türkiye, 2010.
- [142] Emine Deniz Çokiçli, *Boraks Dekahidrat'ın Kristalizasyon Kinetiğine Çözeltinin $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ Oranının Etkisinin İncelenmesi'' Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye, 2007.
- [143] A.Gerard, et al., *Effect of calcium based additives on the sodium bicarbonate crystallization in a MSMPR reactor*. **Powder Technology**, 255 (2014). 134-140.
- [144] Burcu Avcı Taflıoğlu, *Katkı maddeleri varlığında reaksiyon kristalizasyonu ile jips eldesinin incelenmesi'' Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Türkiye, 2007.
- [145] Ö.Şahin, N. Genli, and M. Özdemir, *The role of transport processes in crystallization kinetics of ammonium pentaborate*. **Journal of crystal growth**, 253:(1-4): (2003) 488-495.

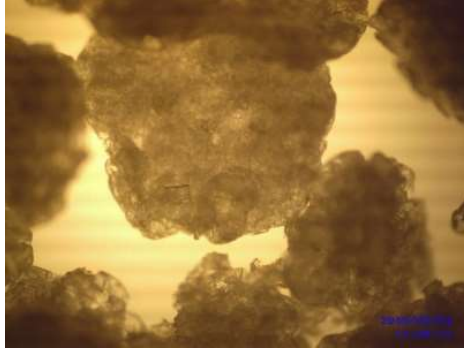
- [146] Ö.Sahin, et al., *Determination of kinetic parameters of crystal growth rate of borax in aqueous solution by using the rotating disc technique*. **Journal of crystal growth**, 2004. 270(3-4): p. 604-614.
- [147] Ö.Şahin, et al., *Determination of growth and dissolution mass rate of boric acid crystals by a simple computer program*. **Journal of crystal growth**, 2000. 219(1-2): p. 75-82.
- [148] I.Zaslavski, et al., *Correlation of CaCO_3 induction times measured by an electrochemical technique*. **Desalination and Water Treatment**, 31:(1-3) 2011. 59-63.
- [149] Özlem Doğan, *Nanoboyutlu hidroksihepatit kristalizasyonunun polielektrolitlerle kontrolü*” Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye, 2005.
- [150] S.Valdez, et al., *Sodium sulfate recovery from boric acid liquors*. **International Journal of Mineral Processing**, 133 (2014) 23-28.
- [151] Ceyhan and A.N. Bulutcu, *The crystallization kinetics of potassium chloride in the presence of additives with common ions*. **Journal of Crystal Growth**, 383 (2013) 112-118.
- [152] Ö.Şahin, *Effect of borax on the crystallization kinetics of boric acid*. **Journal of crystal growth**, 236:(1-3) (2002) 393-399.
- [153] Á.Péter, K. Polgár, and M. Tóth, *Synthesis and crystallization of lithium-yttrium orthoborate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ phase*. **Journal of Crystal Growth**, 346:1 (2012) 69-74.
- [154] S.Gupta, et al., *The effect of ferrocyanide ions on sodium chloride crystallization in salt mixtures*. **Journal of Crystal Growth**, 410 (2015) 7-13.
- [155] M.Akrap, N. Kuzmanić, and J. Prlić-Kardum, *Effect of mixing on the crystal size distribution of borax decahydrate in a batch cooling crystallizer*. **Journal of crystal growth**, 312:24 (2010) 3603-3608.
- [156] M.Hasan and M. Louhi-Kultanen, *Ice growth kinetics modeling of air-cooled layer crystallization from sodium sulfate solutions*. **Chemical Engineering Science**, 133 (2015) 44-53.
- [157] Q.I., Wang, et al., *Production of Al–B master alloys by mixing KBF_4 salt into molten aluminum*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 23:1 (2013) 294-300.
- [158] B. Xue, R. Liu, and Z.-D. Xu, *Facile and large-scale synthesis of hollow TiO_2 nanostructures from TiCl_3 solution*. **Materials Letters**, 63:27 (2009) 2377-2380.

- [159] M.Egashira, et al., *Ionic conductivity of ternary electrolyte containing sodiumsalt and ionic liquid*. **Electrochimica Acta**, 58 (2011) 95-98.
- [160] D. Y. Aydın., H.K., E. B. Kandemir., M. Gürü. in *8th international advanced technologies symposium*. 2017. Elazığ, Turkey.
- [161] A.Ceyhan, *Amonyum floroborat üretimi ve üretim parametrelerinin belirlenmesi*, *Ulusal bor araştırma enstitüsü*. TR 2016 02075 B.2016.
- [162] M.Saçak, *Kimyasal Kinetik*. 2011, Gazi Kitabevi: Ankara. p. 65-126.
- [163] S.I. Smedley, *The interpretation of ionic conductivity in liquids*. 2012: Springer Science & Business Media.
- [164] T. Waddington, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. I*. 1959, Academic Press, New York.
- [165] Anonymous.(2019).<http://chemister.ru/Database/propertiesen.php?dbid=1&id=6118>. (Siteye giriş tarihi:28.08.2019)
- [166] D.A.Skoog, et al., *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Ninth ed. 2014, USA: Mary Finch .
- [167] D.R.Lide, *Aqueous solubility of inorganic compounds at various temperatures*. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (Internet Version 2010). CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2010.

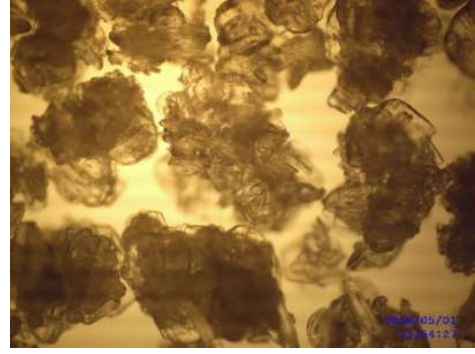
EKLER

EK-1

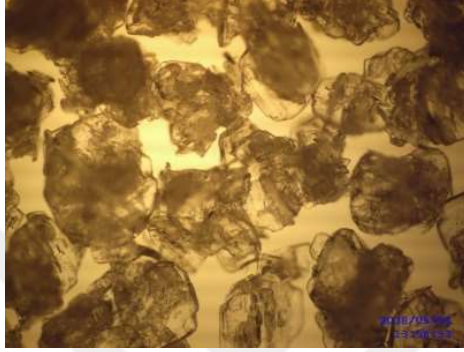




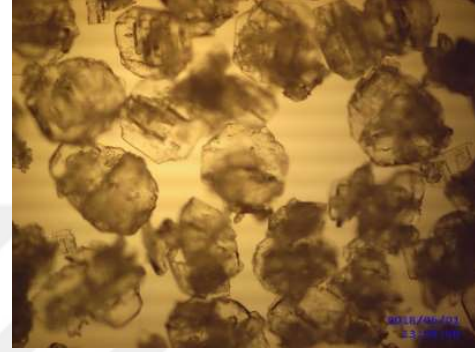
+850 µm



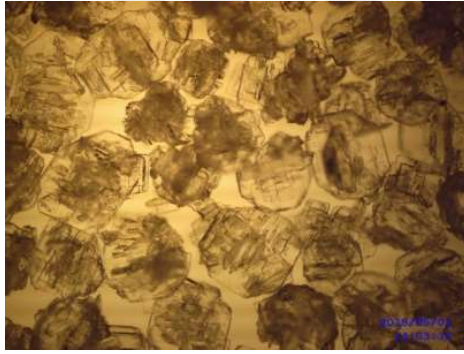
850+710 µm



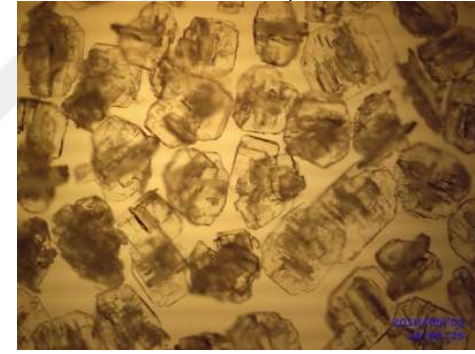
+600-710 µm



600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

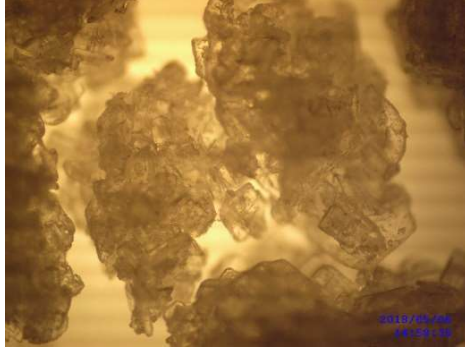


-355+250 µm

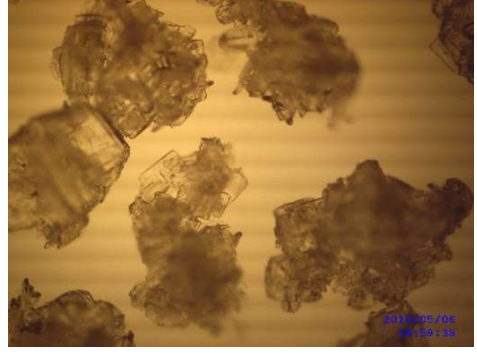


-250+180 µm

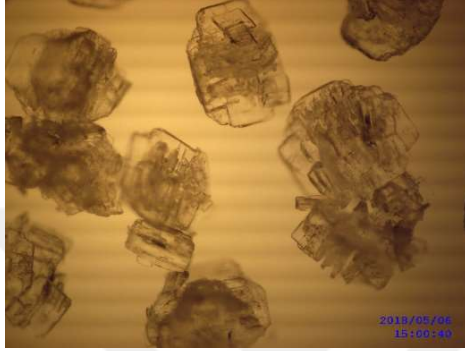
Şekil EK-1.1. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X)



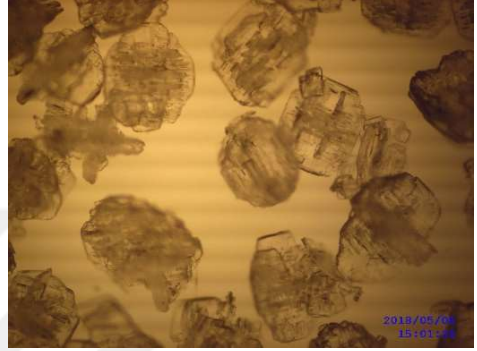
+850 μm



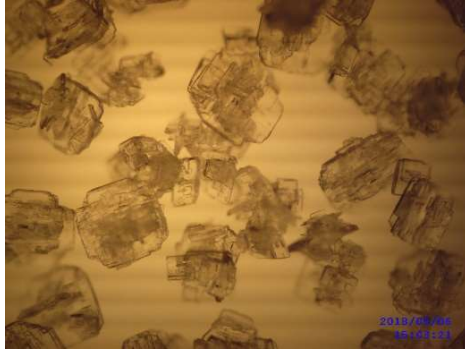
-850+710 μm



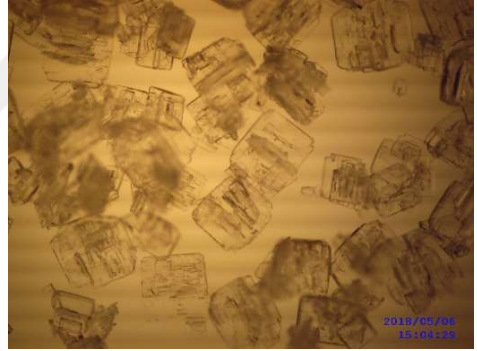
-710+600 μm



-600+500 μm



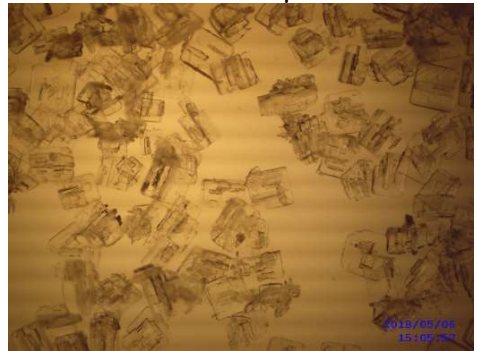
-500+425 μm



-425+355 μm

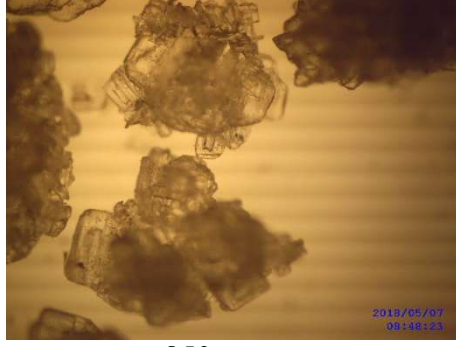


-355+250 μm

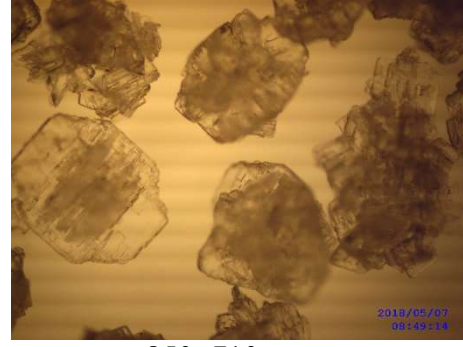


-250+180 μm

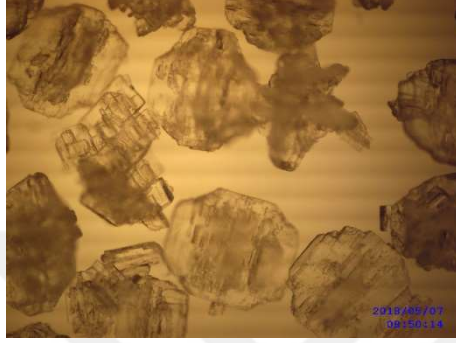
Şekil EK-1.2. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:58ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X)



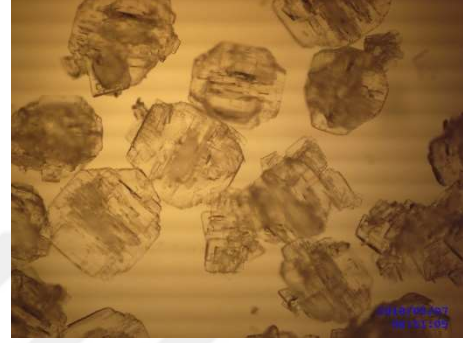
+850 µm



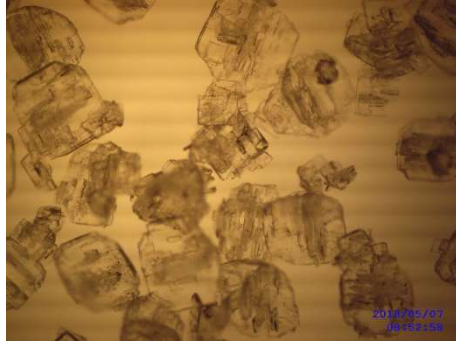
-850+710 µm



-710+600 µm



-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

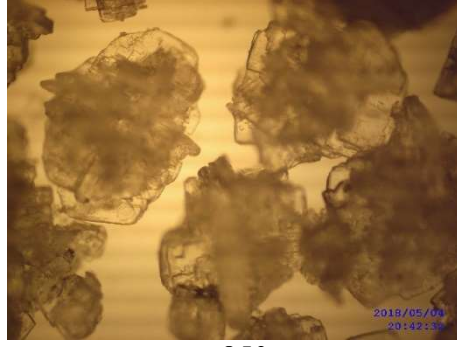


-355+250 µm

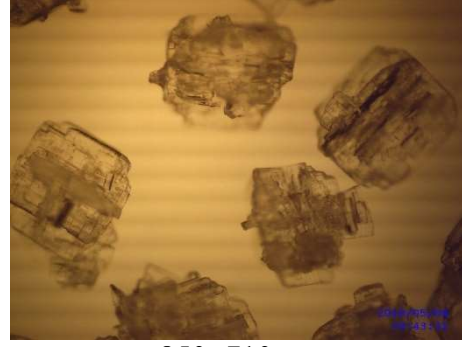


-250+180 µm

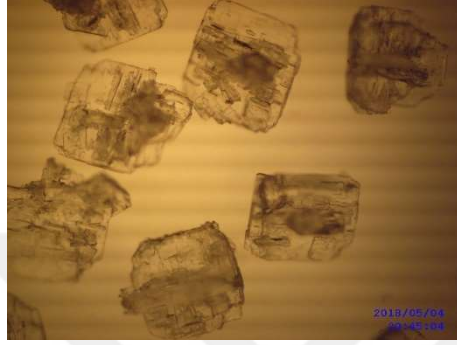
Şekil EK-1.3. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:68ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X)



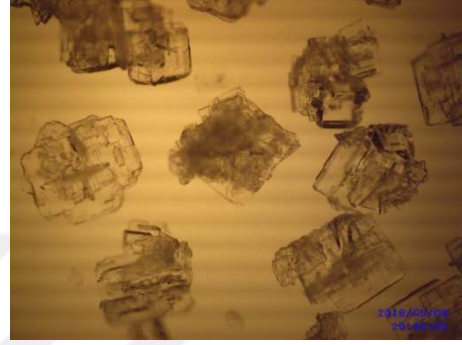
+850 µm



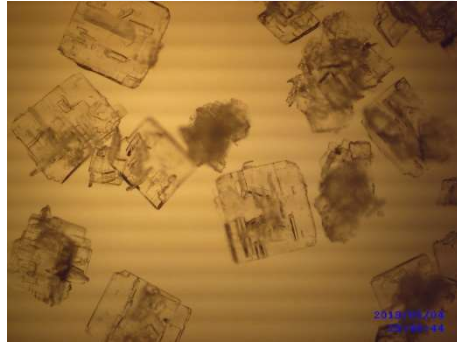
-850+710 µm



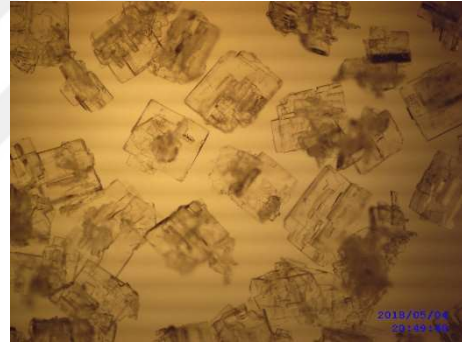
-710+600 µm



-600+500 µm



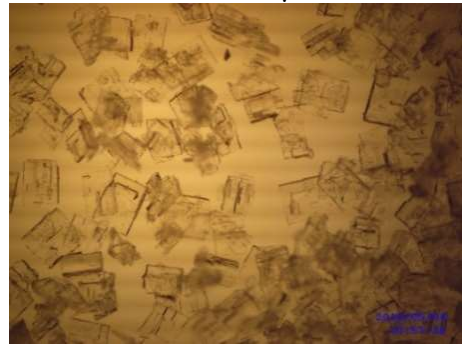
-500+425 µm



-425+355 µm

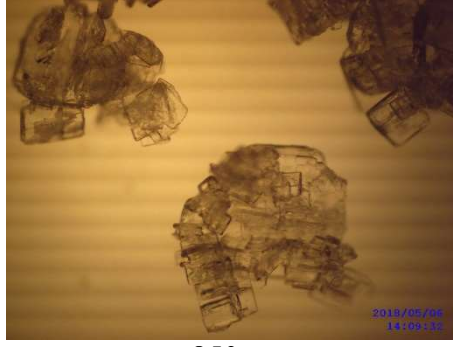


-355+250 µm

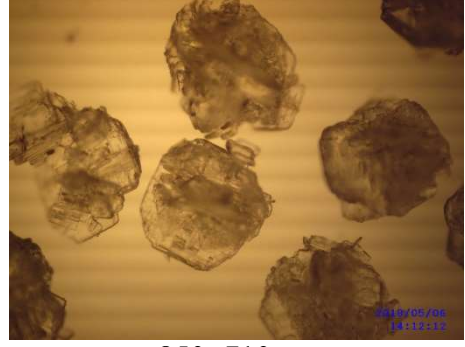


-250+180 µm

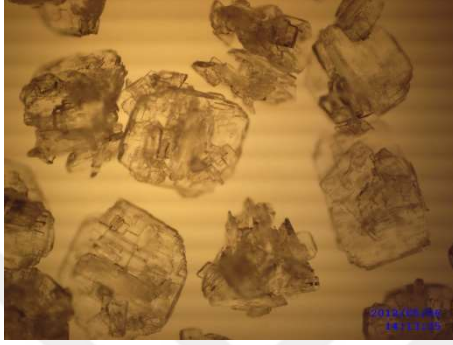
Şekil EK-1.4. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30 °C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 150 rpm, büyütme 32X)



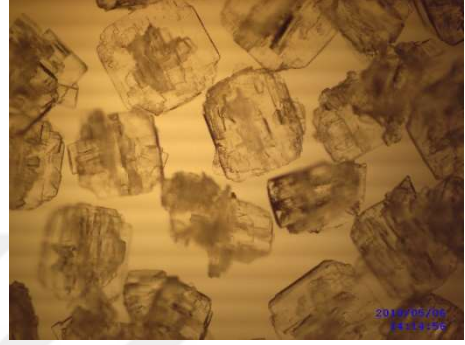
+850 µm



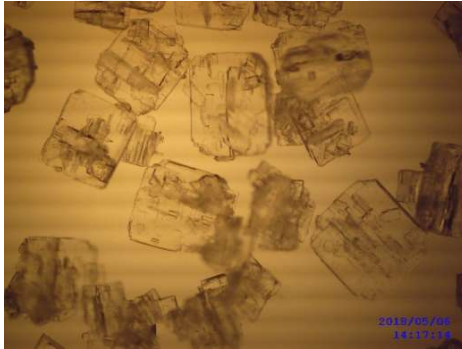
-850+710 µm



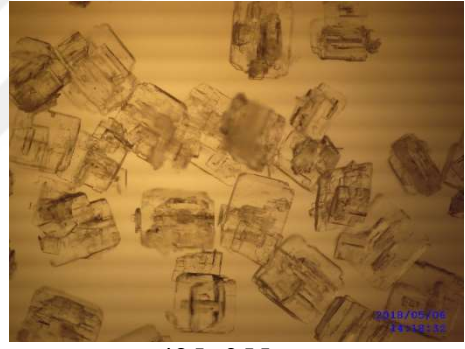
710+600 µm



-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

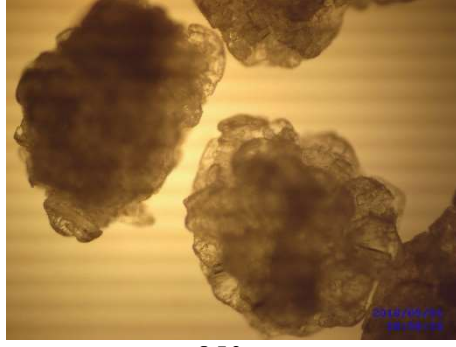


-355+250 µm

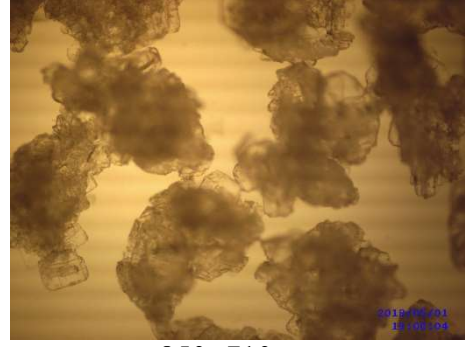


-250+180 µm

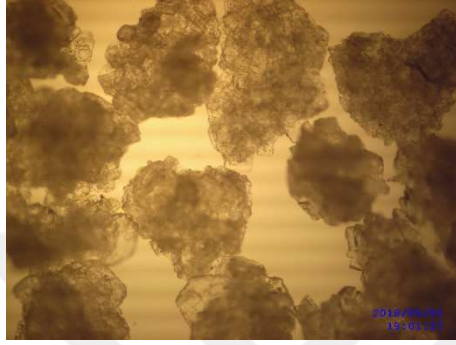
Şekil EK-1.5. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 200 rpm, büyütme 32X)



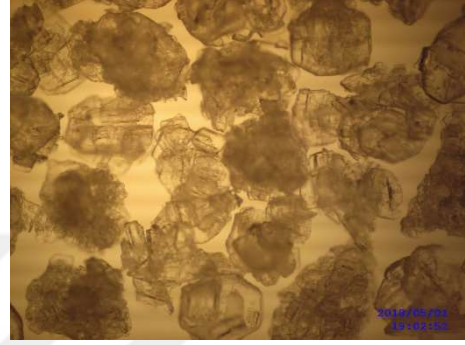
+850 µm



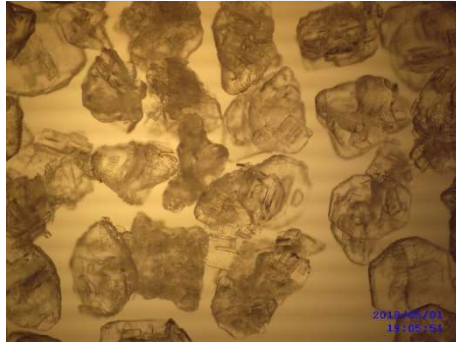
-850+710 µm



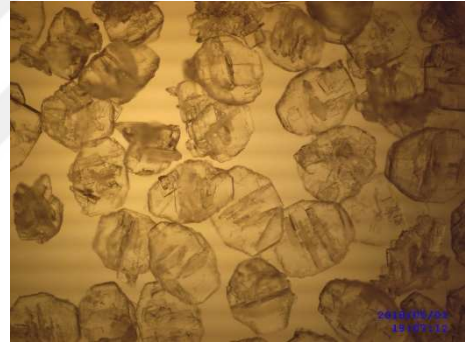
-710+600 µm



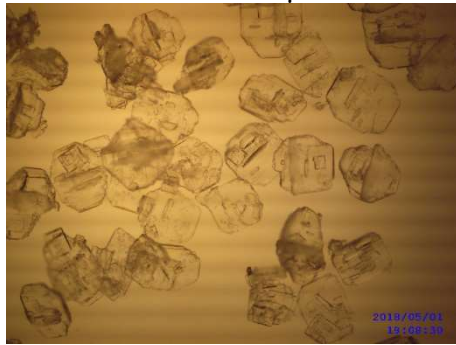
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

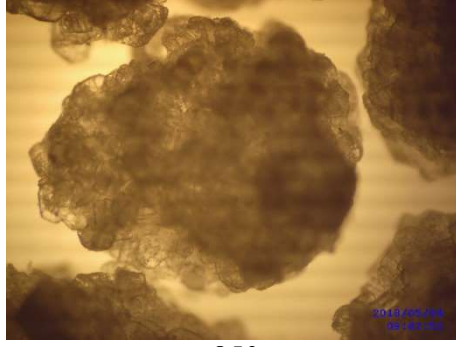


-355+250 µm

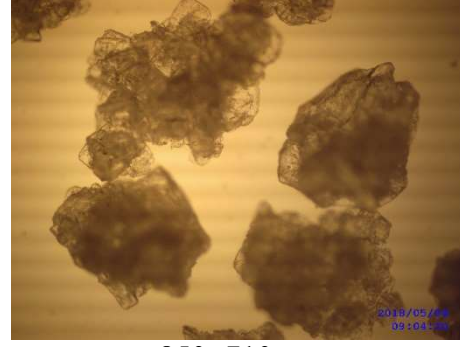


-250+180 µm

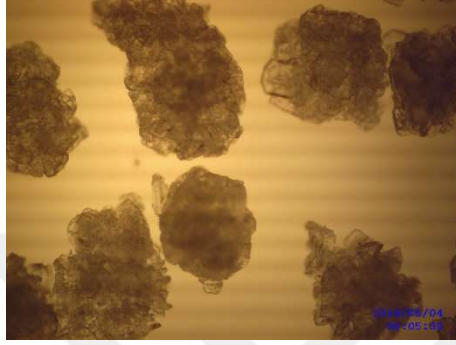
Şekil EK-1.6. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 400 rpm, büyütme 32X)



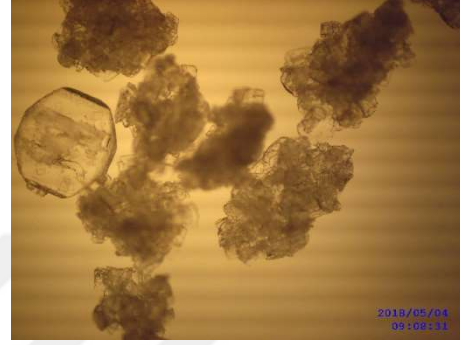
+850 µm



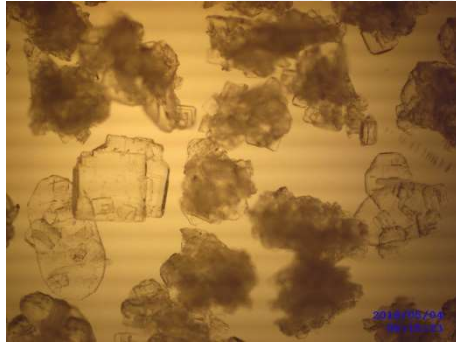
850+710 µm



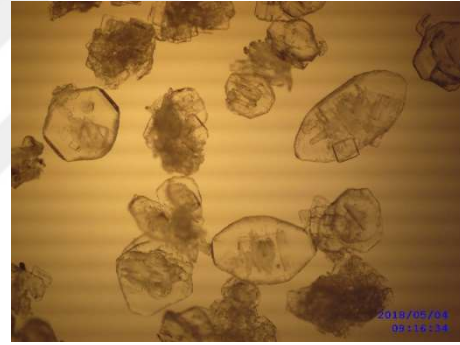
-710+600 µm



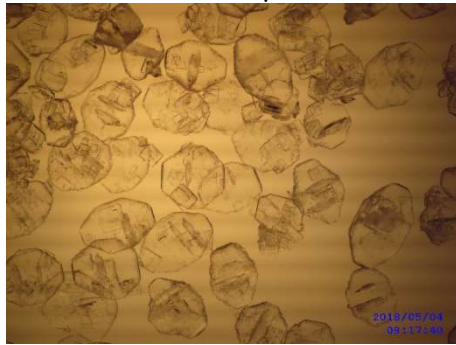
-600+500 µm



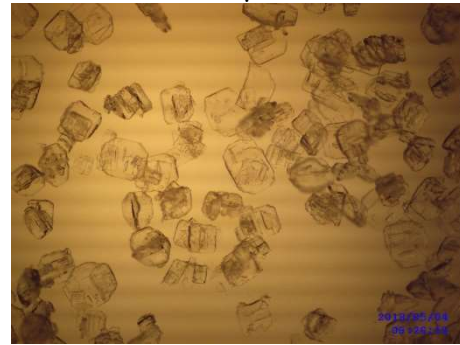
-500+425 µm



-425+355 µm

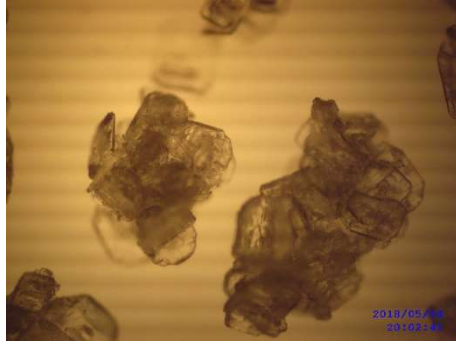


-355+250 µm

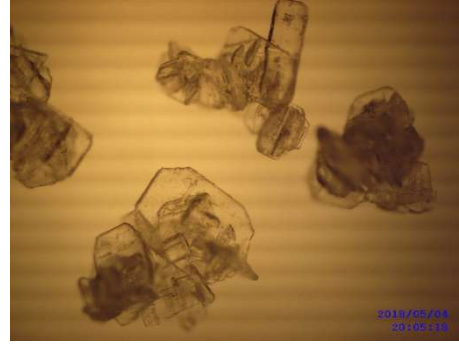


-250+180 µm

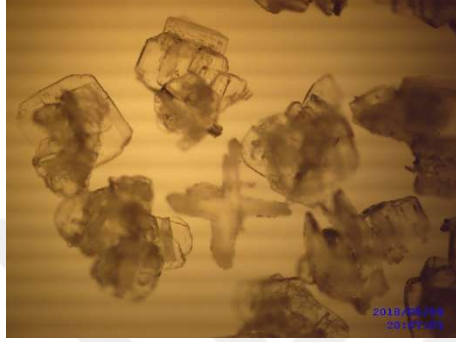
Şekil EK-1.7. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 600 rpm, büyütme 32X)



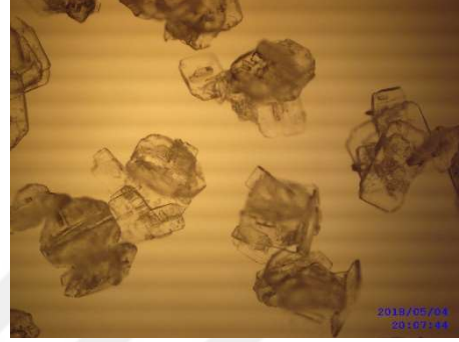
+850 µm



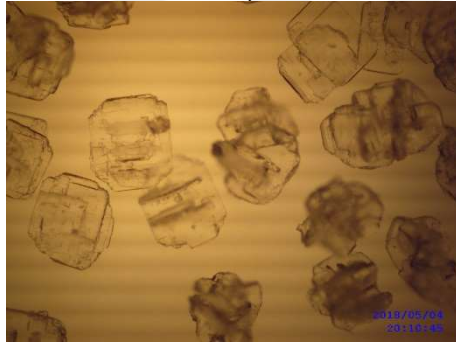
-850+710 µm



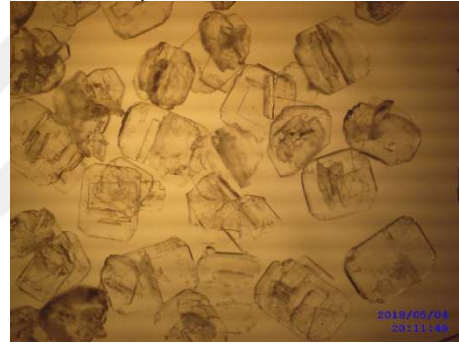
-710+600 µm



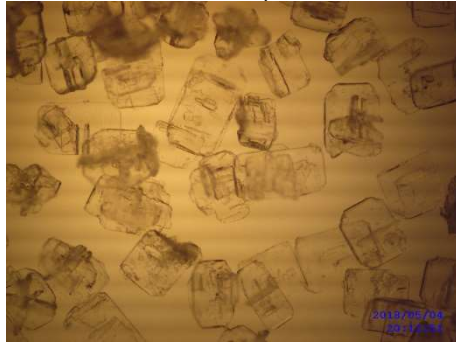
-600+500 µm



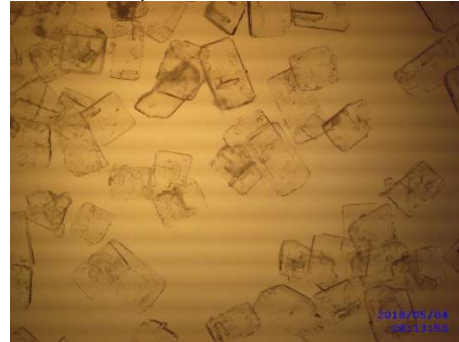
-500+425 µm



-425+355 µm



-355+250 µm

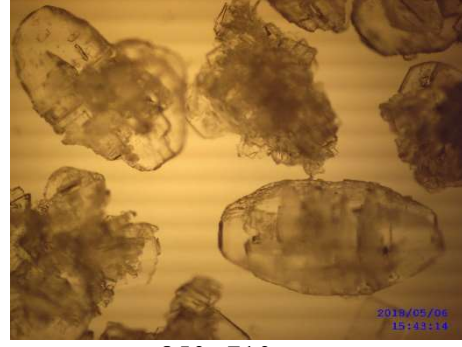


-250+180 µm

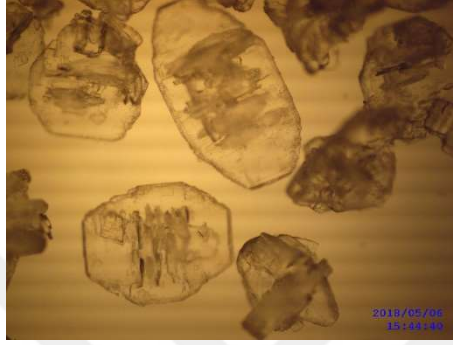
Şekil EK-1.8. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-20°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X)



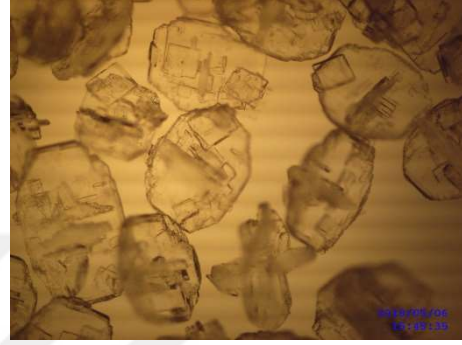
+850 µm



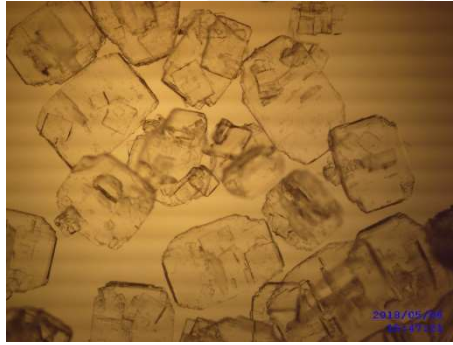
-850+710 µm



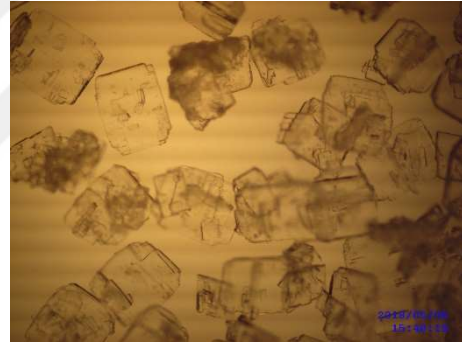
-710+600 µm



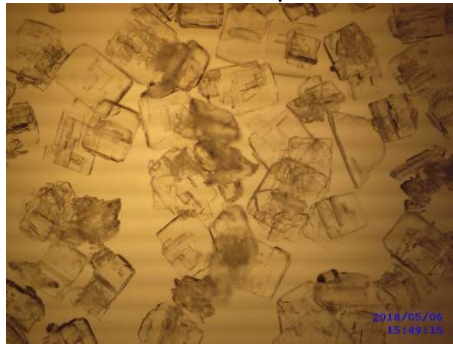
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

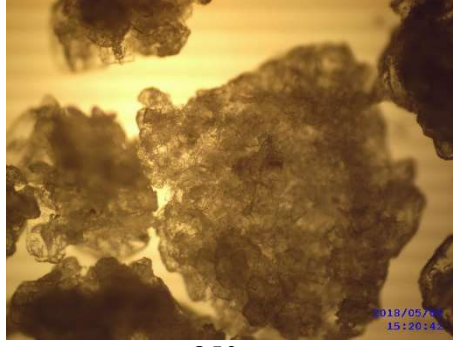


-355+250 µm

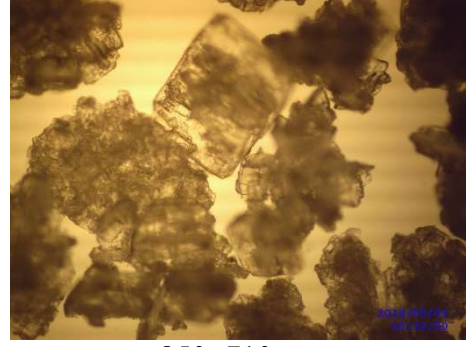


-250+180 µm

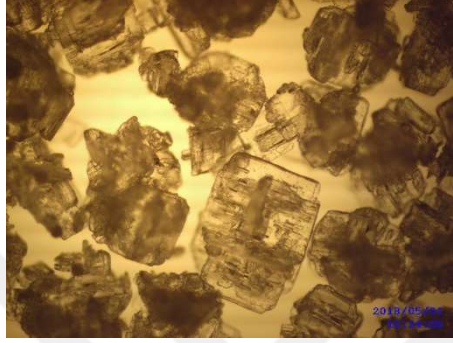
Şekil EK-1.9. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-40°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X)



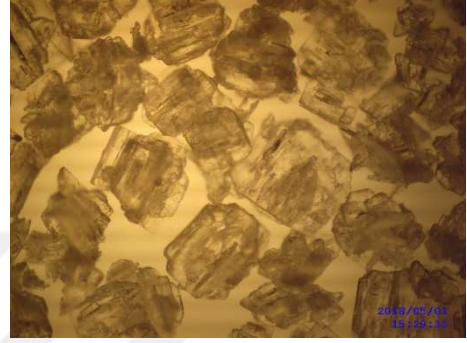
+850 µm



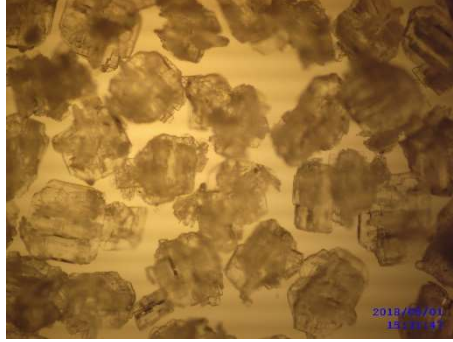
-850+710 µm



-710+600 µm



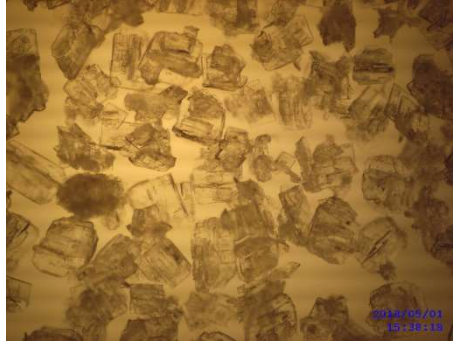
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

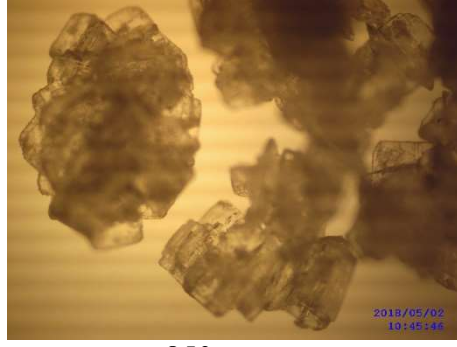


-355+250 µm

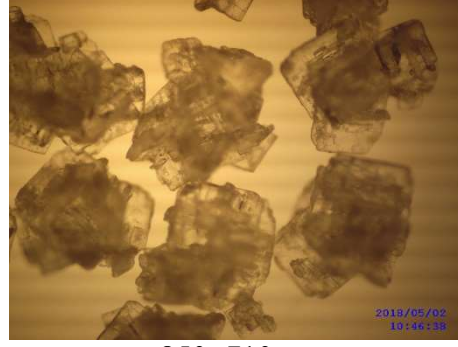


-250+180 µm

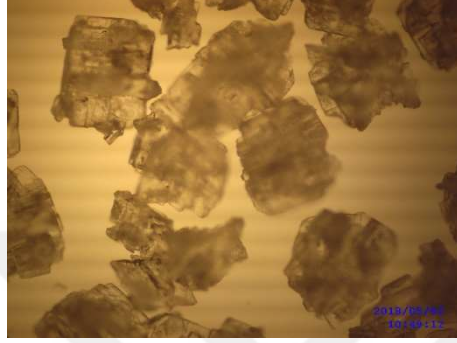
Şekil EK-1.10. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafluoroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X,6 pervaneli eğimli)



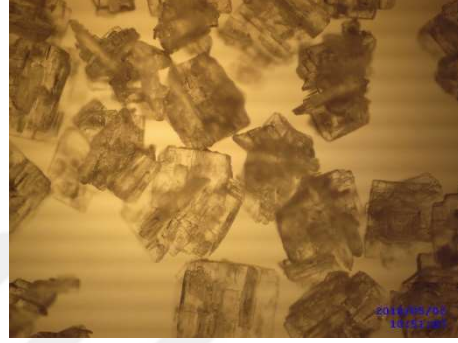
+850 µm



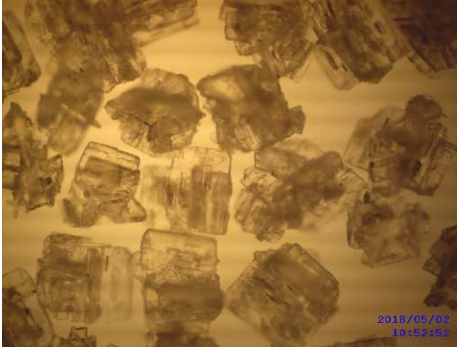
-850+710 µm



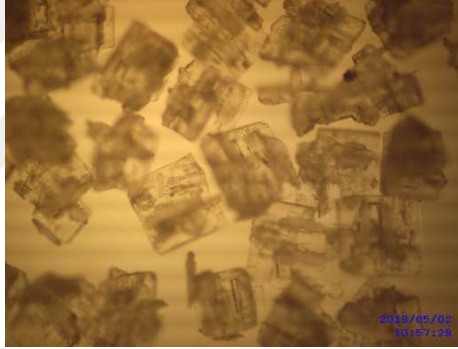
-710+600 µm



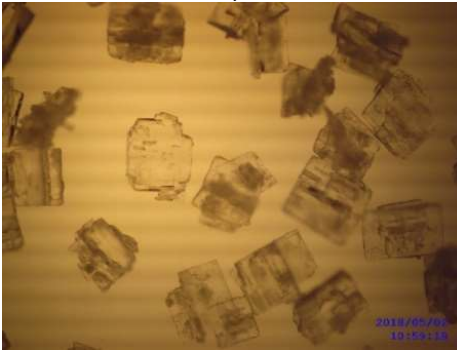
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

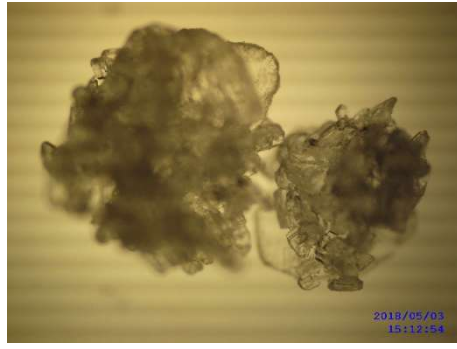


-355+250 µm

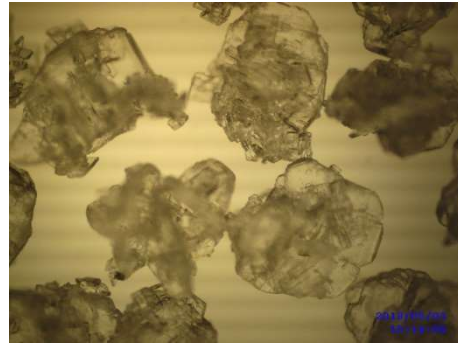


-250+180 µm

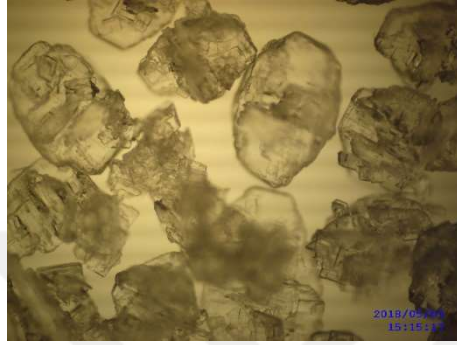
Şekil EK-1.11. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-20°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, yarım yay)



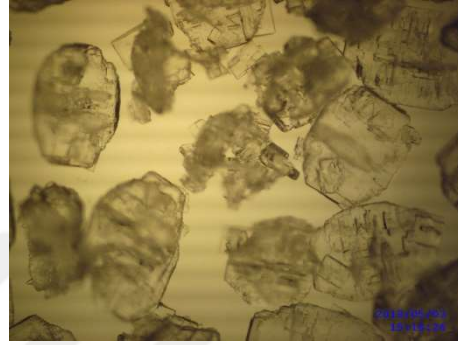
+850 µm



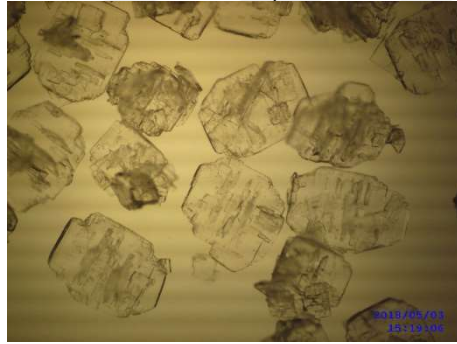
-850+710 µm



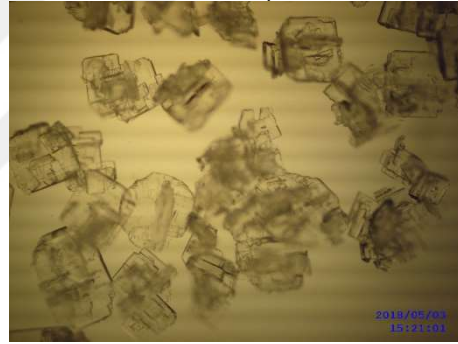
-710+600 µm



-600+500 µm



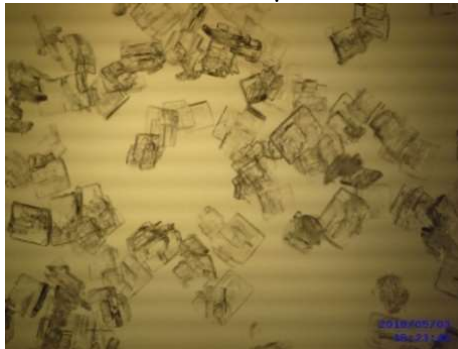
-500+425 µm



-425+355 µm

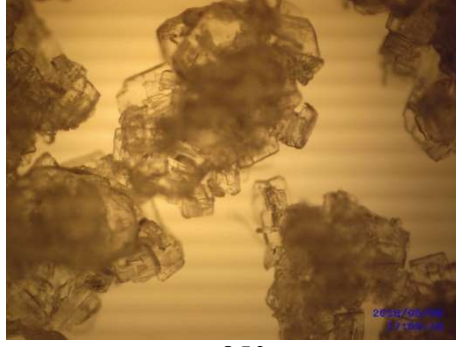


-355+250 µm

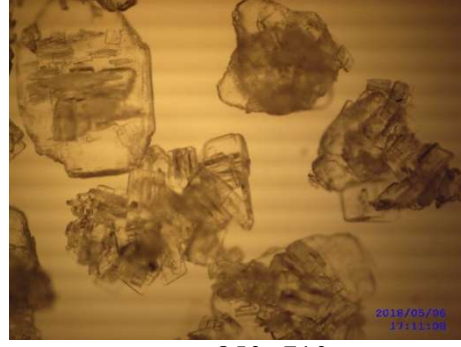


-250+180 µm

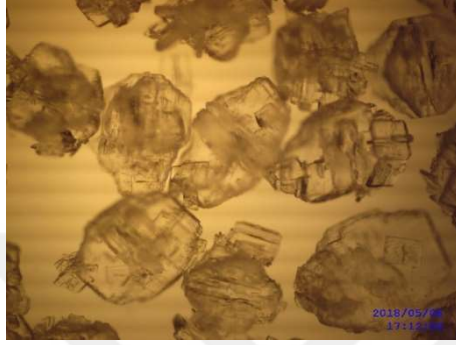
Şekil EK-1.12. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32x, % 0,5 HBF₄ katkılı)



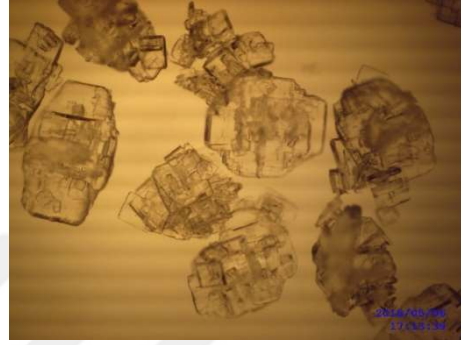
+850 µm



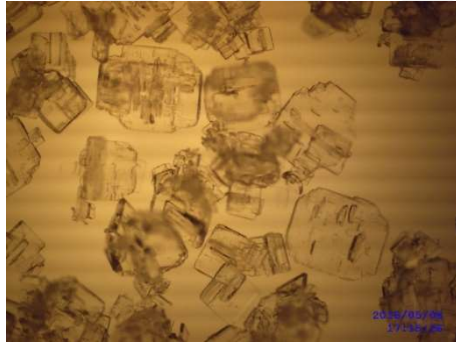
-850+710 µm



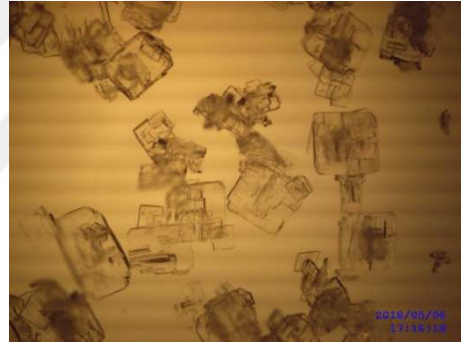
-710+600 µm



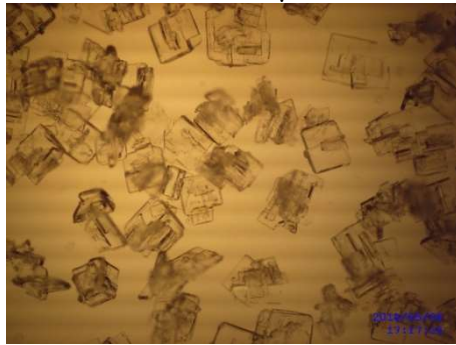
600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

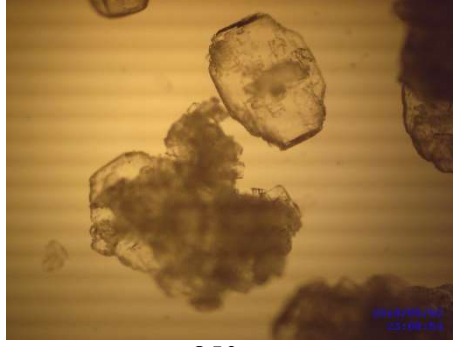


-355+250 µm

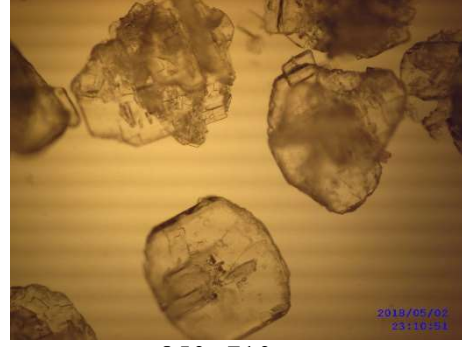


-250+180 µm

Şekil EK-1.13. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafluoroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, % 1 HBF₄ katkılı)



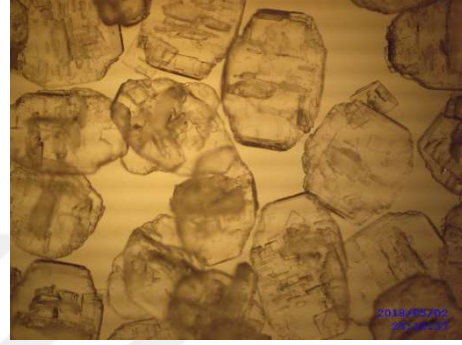
+850 µm



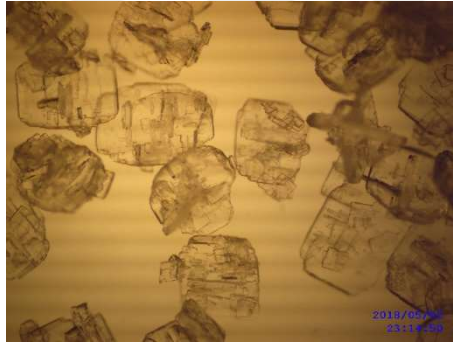
-850+710 µm



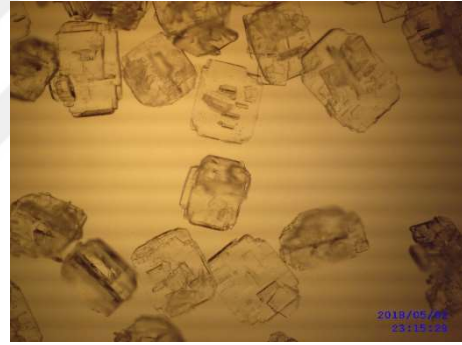
-710+600 µm



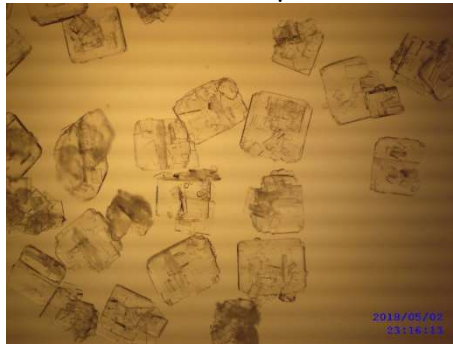
-600+500 µm



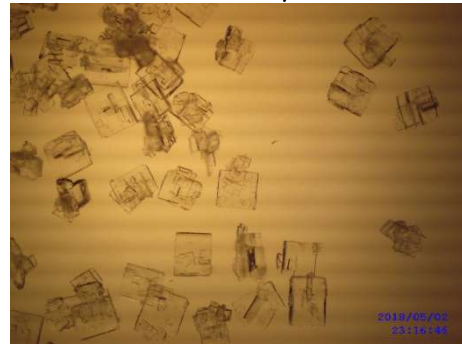
-500+425 µm



-425+355 µm

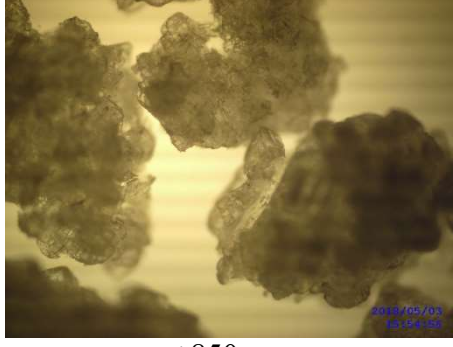


-355+250 µm

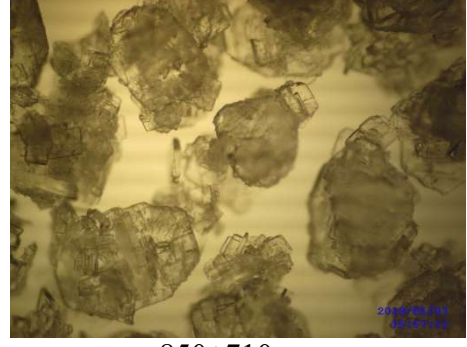


-250+180 µm

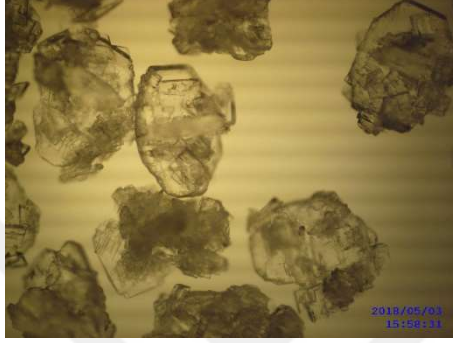
Şekil EK-1.14. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, % 2 HBF₄ katkılı)



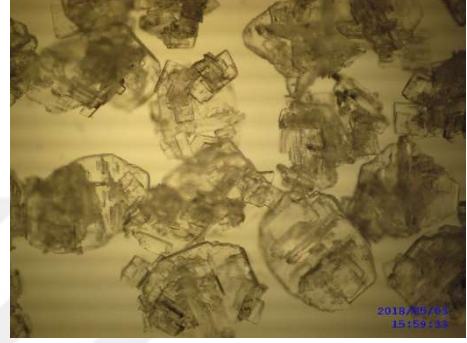
+850 µm



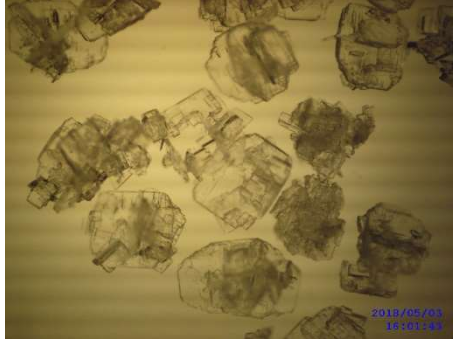
-850+710 µm



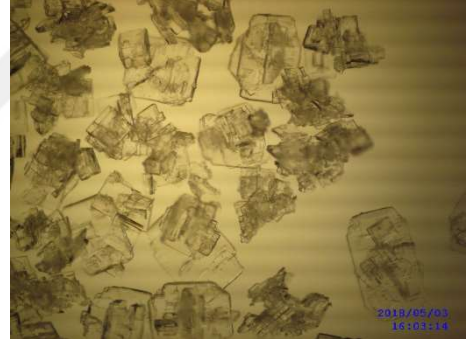
-710+600 µm



-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

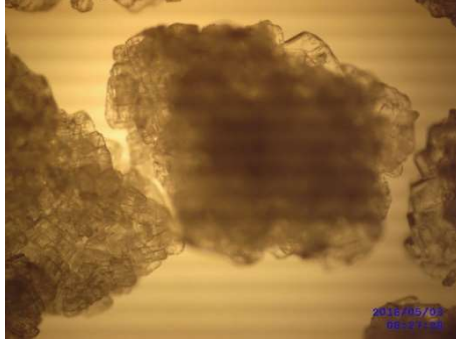


-355+250 µm

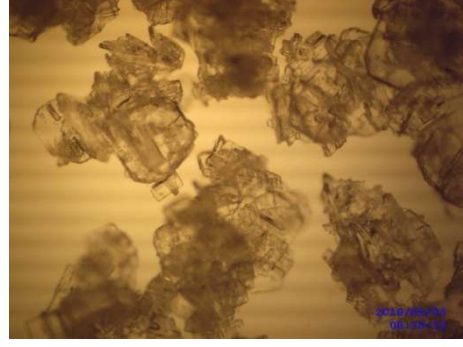


-250+180 µm

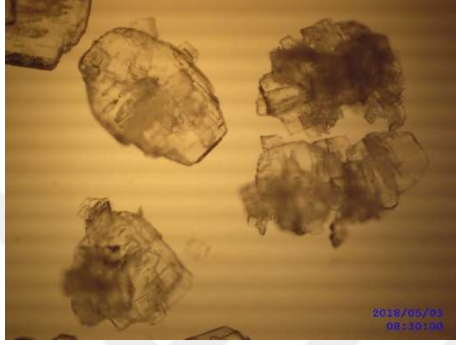
Şekil EK-1.15. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, % 0,5 Na₂CO₃ katkılı)



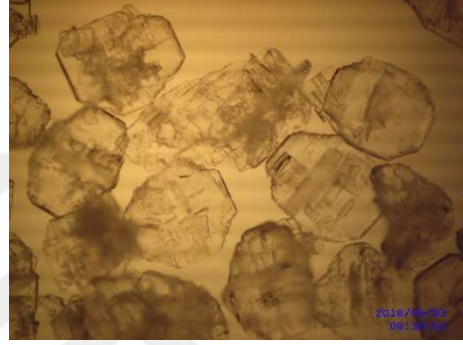
+850 μm



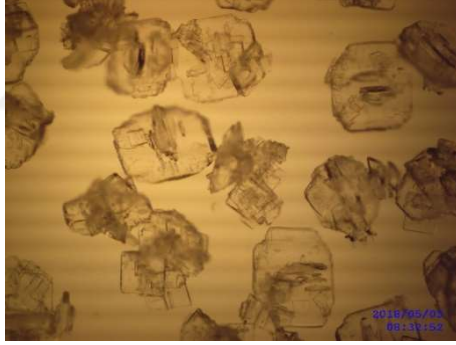
-850+710 μm



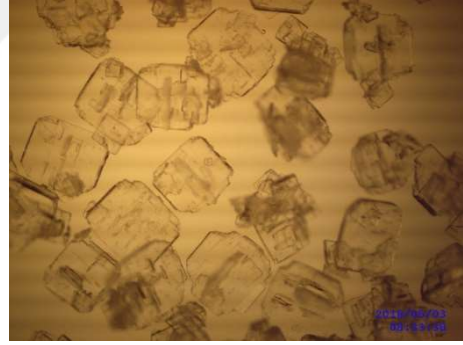
-710+600 μm



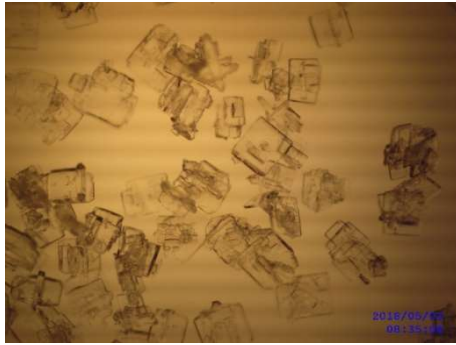
-600+500 μm



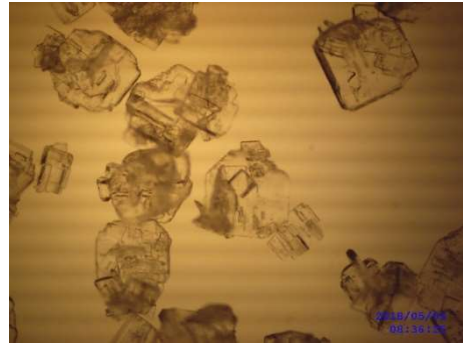
500+425 μm



-425+355 μm

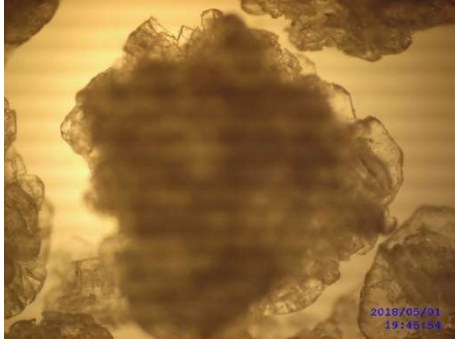


-355+250 μm

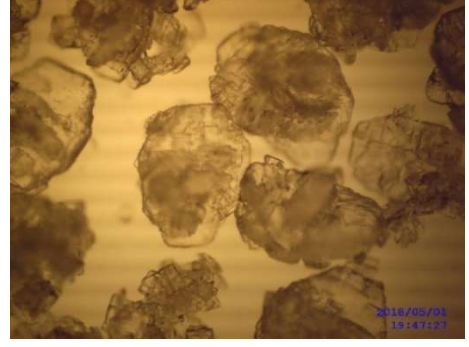


-250+180 μm

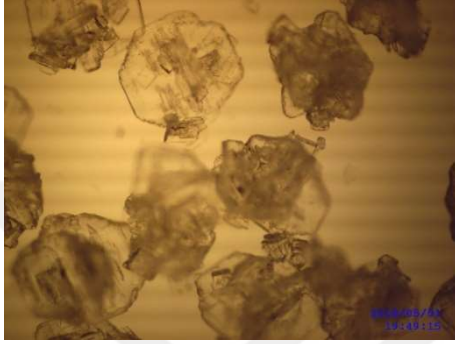
Şekil EK-1.16. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30 °C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, % 1 Na₂CO₃ katkılı)



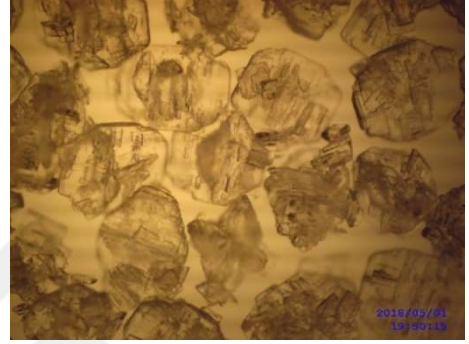
+850 µm



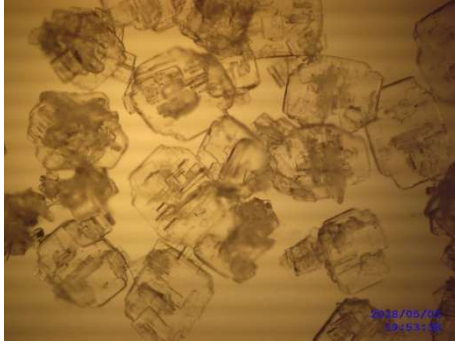
-850+710 µm



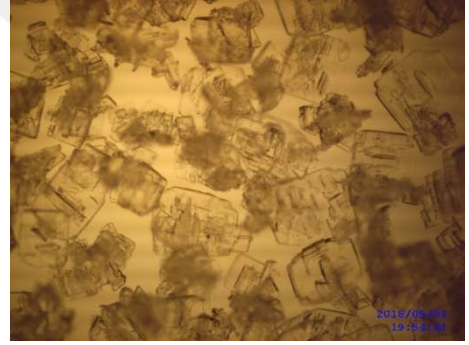
-710+600 µm



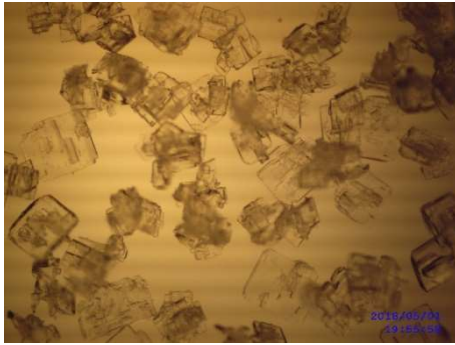
-600+500 µm



- 500+425 µm



-425+355 µm

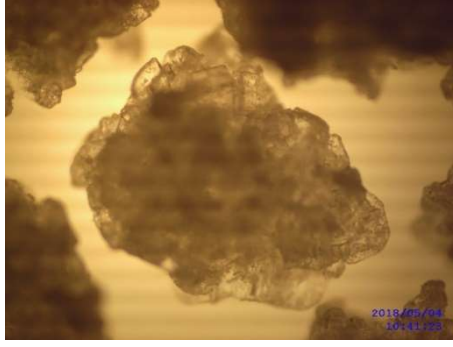


-355+250 µm

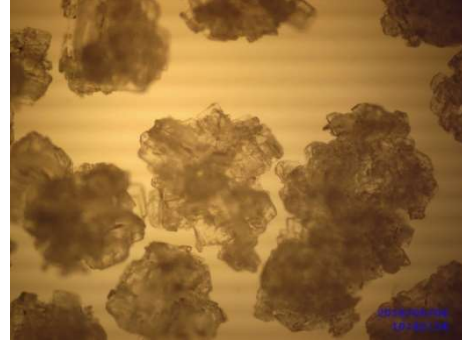


-250+180 µm

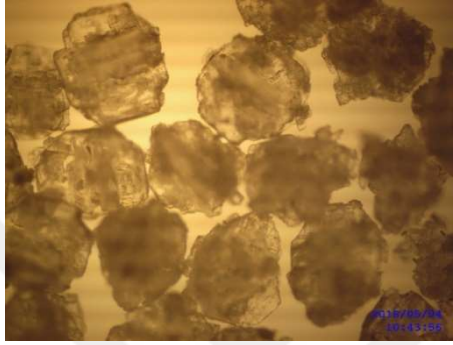
Şekil EK-1.17. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri, üretim şartları (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, % 2 Na₂CO₃ katkılı)



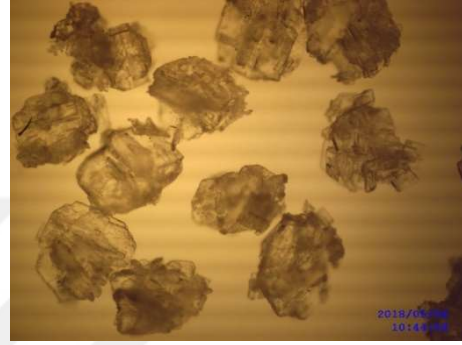
+850 µm



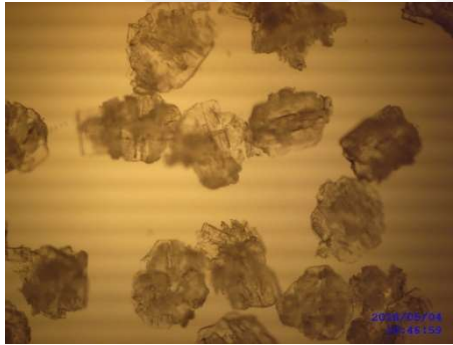
-850+710 µm



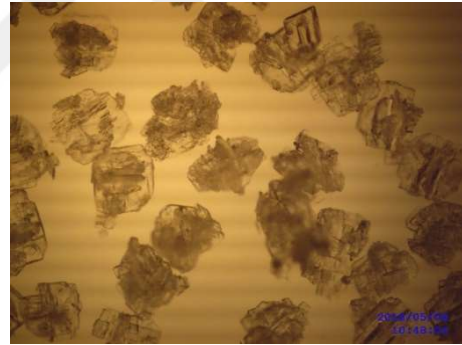
-710+600 µm



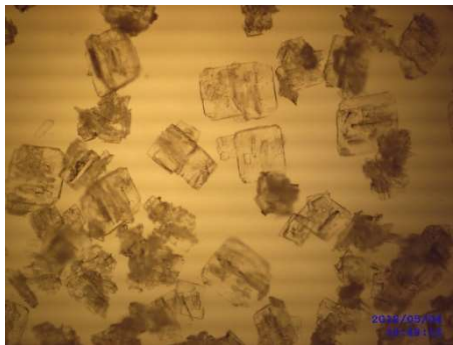
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

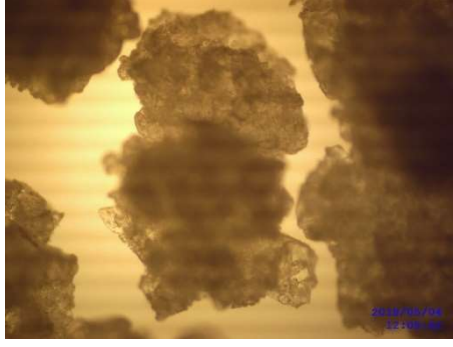


-355+250 µm

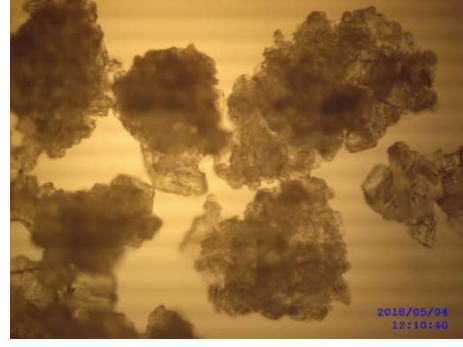


-250+180 µm

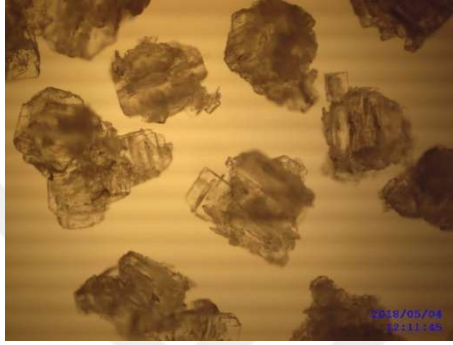
Şekil EK-1.18. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, 100 ppm Kalsiyum klorür)



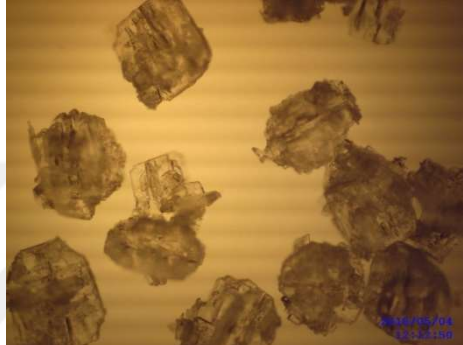
+850 µm



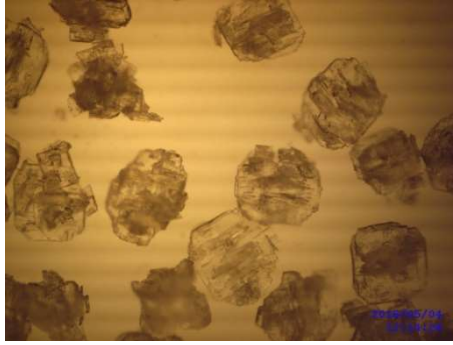
850+710 µm



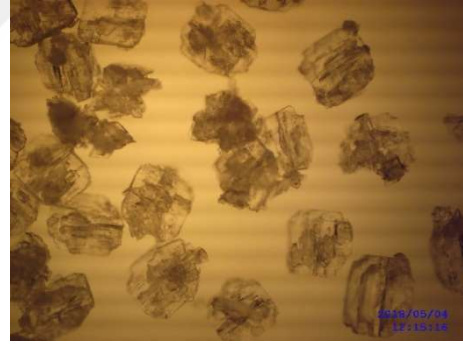
-710+600 µm



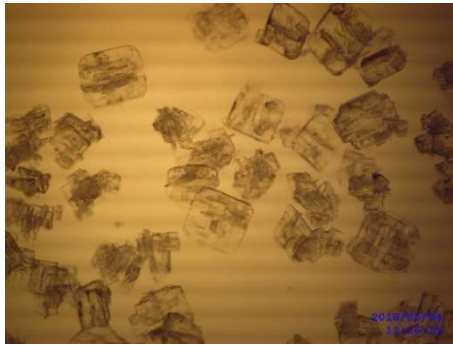
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

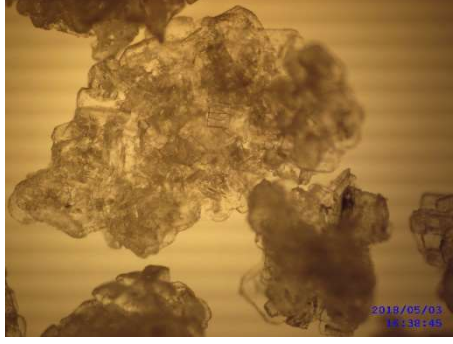


-355+250 µm

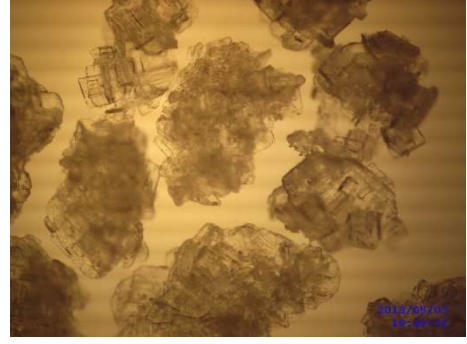


-250+180 µm

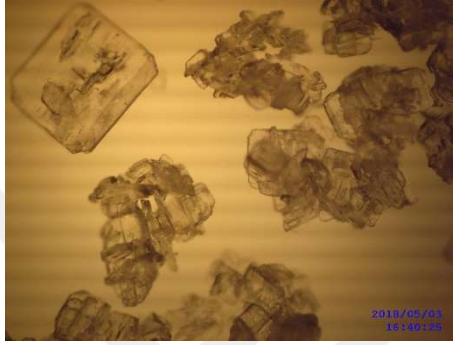
Şekil EK-1.19. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, 500 ppm Kalsiyum klorür)



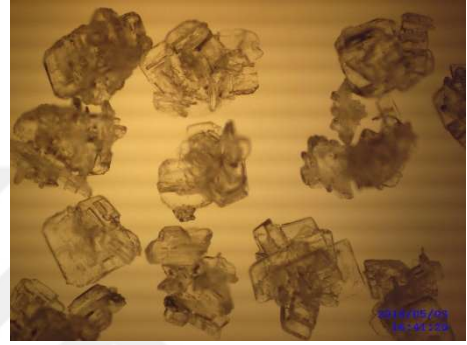
+850 µm



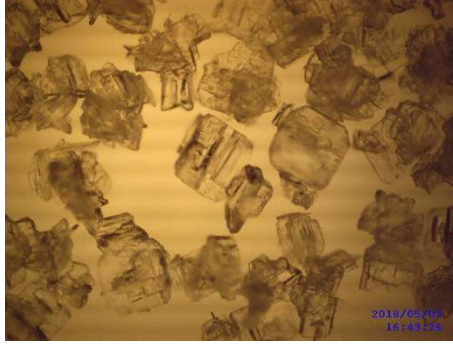
-850+710 µm



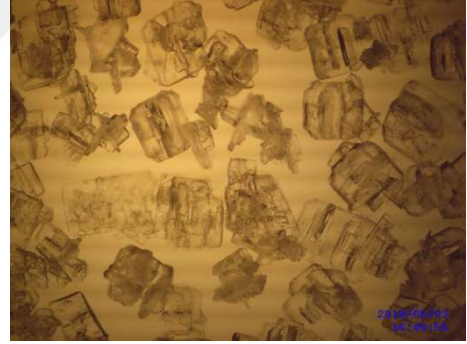
-710+600 µm



-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

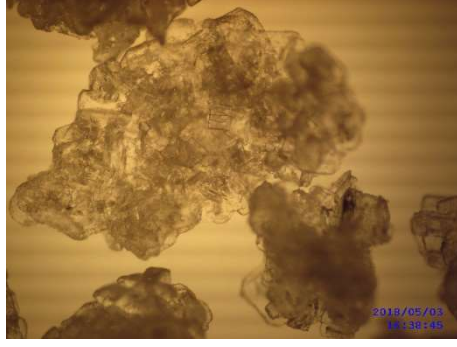


-355+250 µm

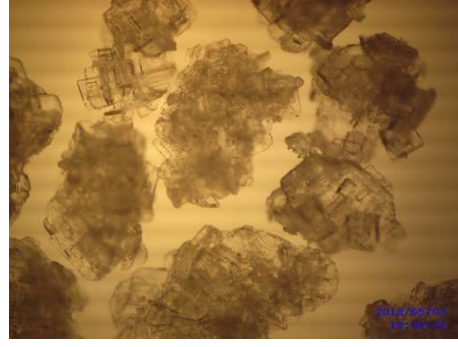


-250+180 µm

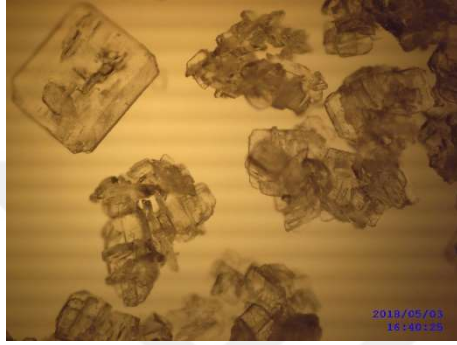
Şekil EK-1.20. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafluoroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, 1000 ppm Kalsiyum klorür)



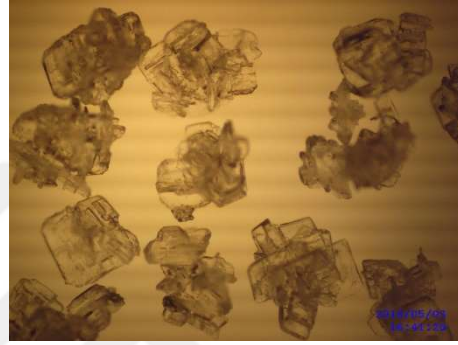
+850 µm



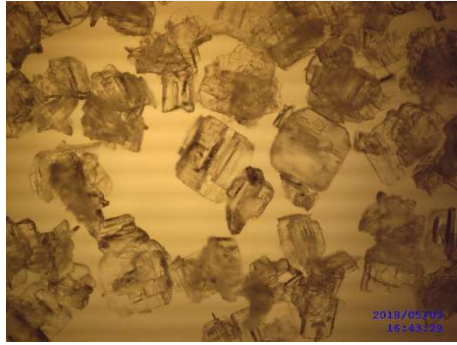
-850+710 µm



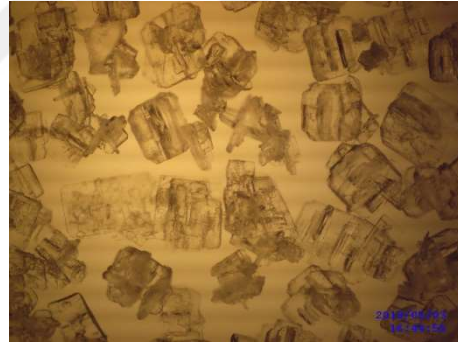
-710+600 µm



-600+500 µm



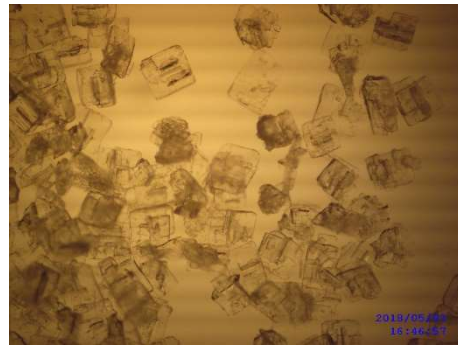
-500+425 µm



-425+355 µm

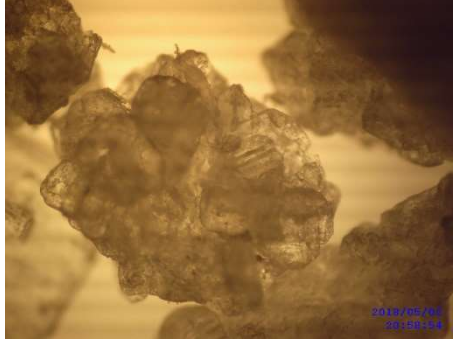


-355+250 µm

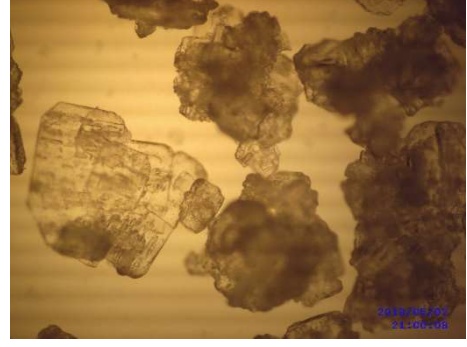


-250+180 µm

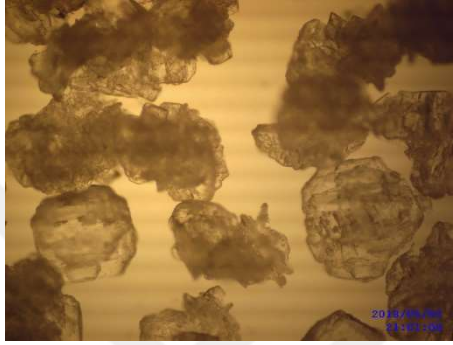
Şekil EK-1 1.21. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, 100 ppm Mg



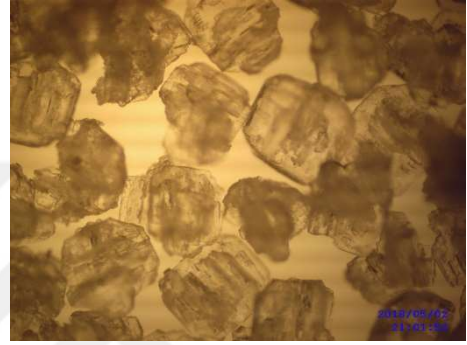
+850 µm



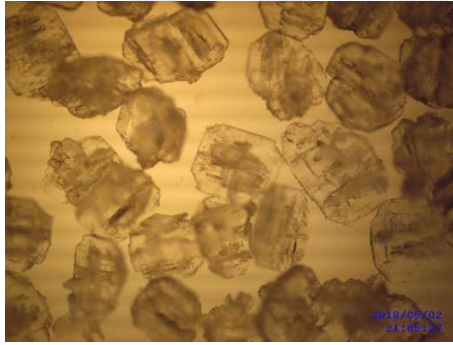
-850+710 µm



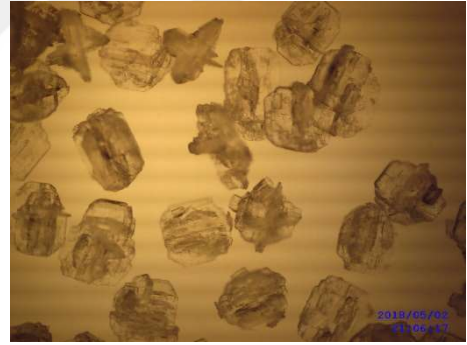
-710+600 µm



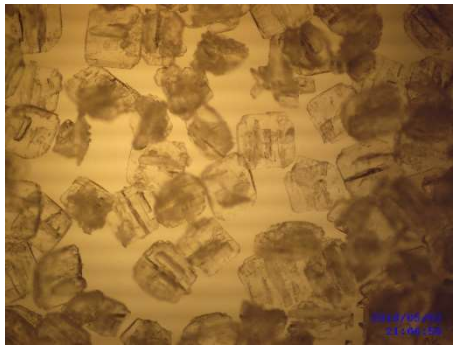
-600+500 µm



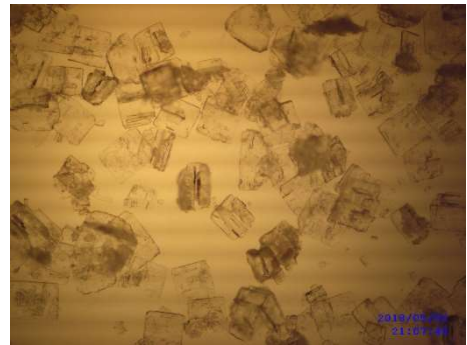
-500+425 µm



-425+355 µm

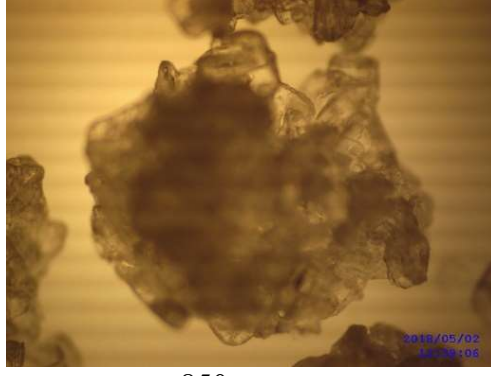


-355+250 µm

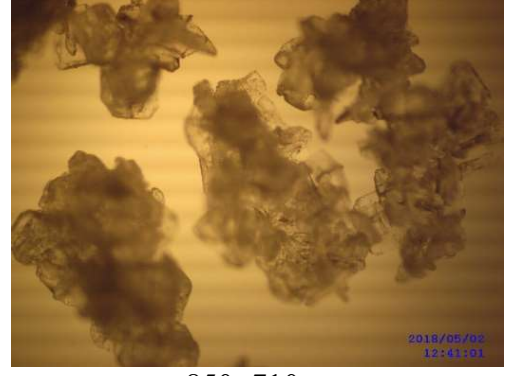


-250+180 µm

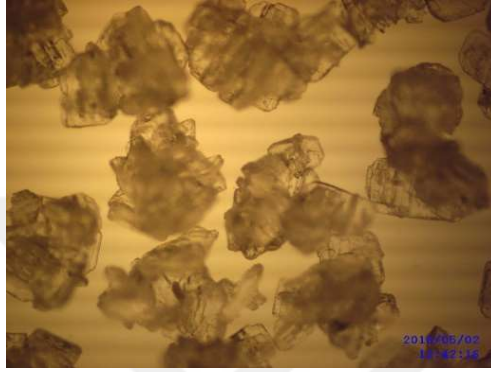
Şekil EK-1 1.22. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, 500 ppm Magnezyum klorür)



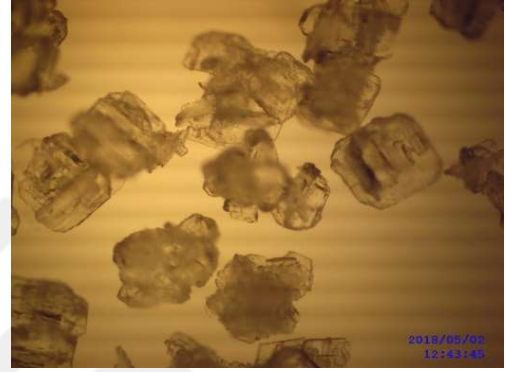
+850 µm



-850+710 µm



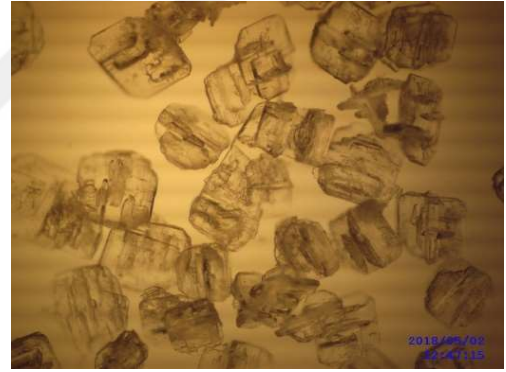
-710+600 µm



-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

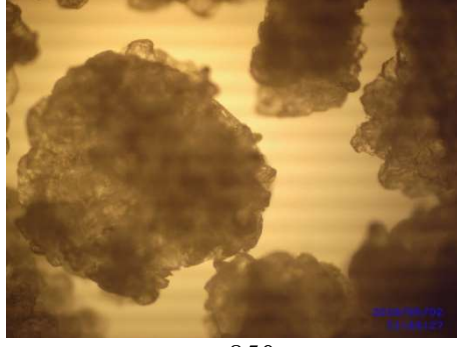


-355+250 µm

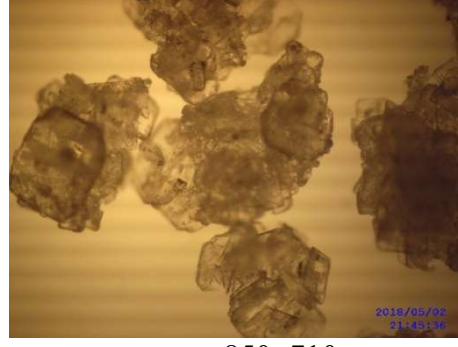


-250+180 µm

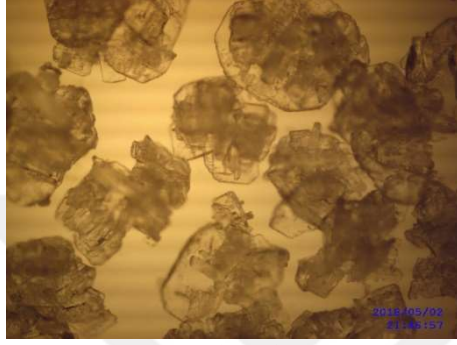
Şekil EK-1 1.23. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, 1000 ppm Magnezyum klorür)



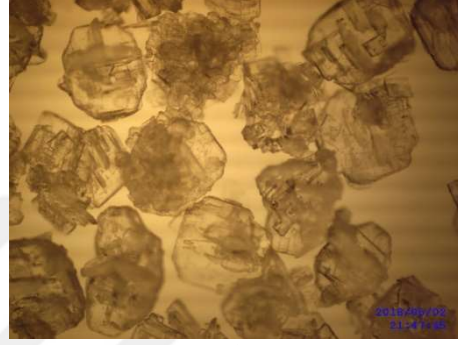
+850 µm



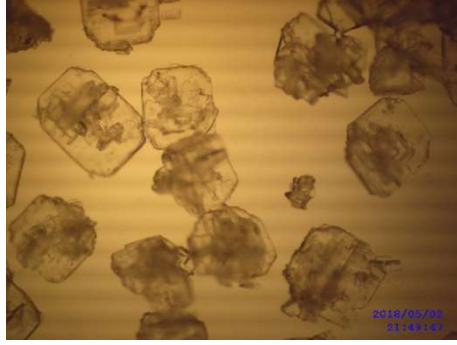
-850+710 µm



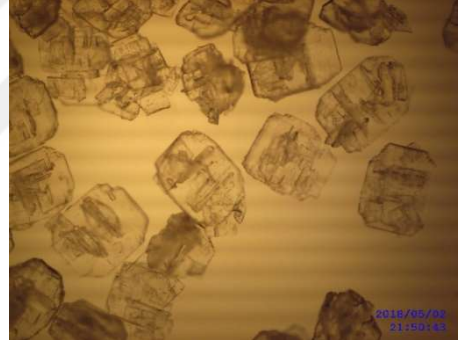
-710+600 µm



-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

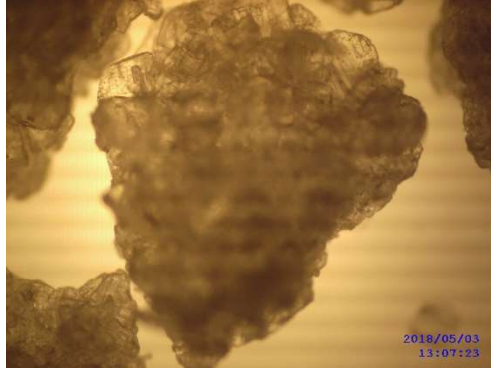


-355+250 µm

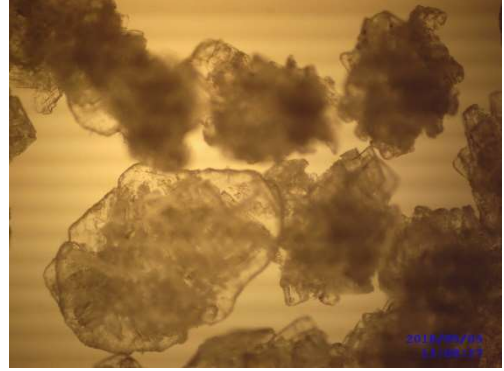


-250+180 µm

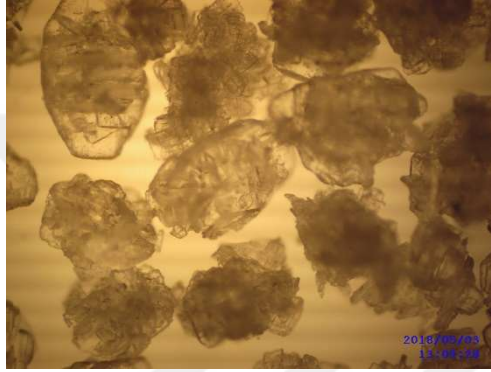
Şekil EK-1 1.24. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri, üretim şartları (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, 100 ppm borik asit katkılı).



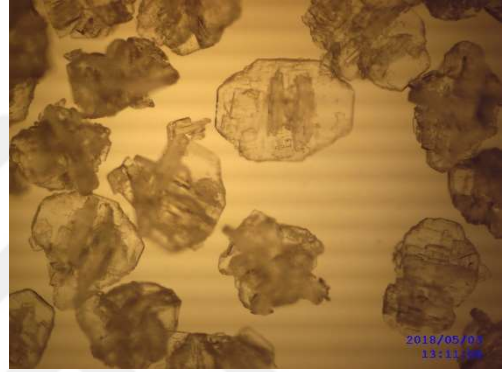
+850 µm



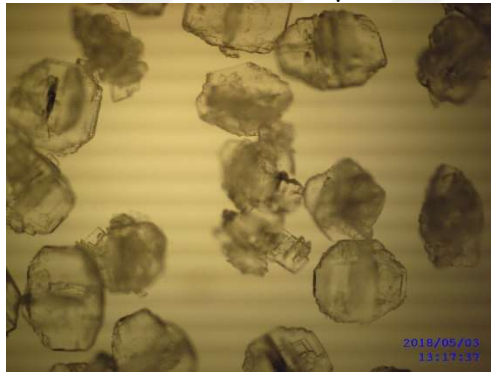
-850+710 µm



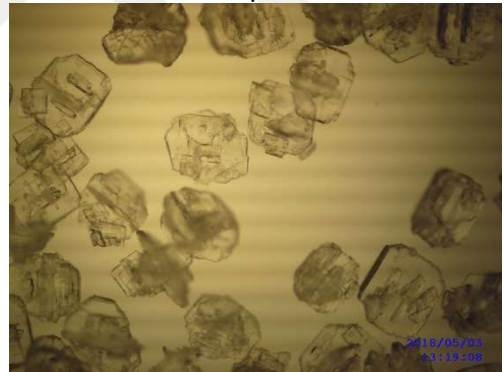
-710+600 µm



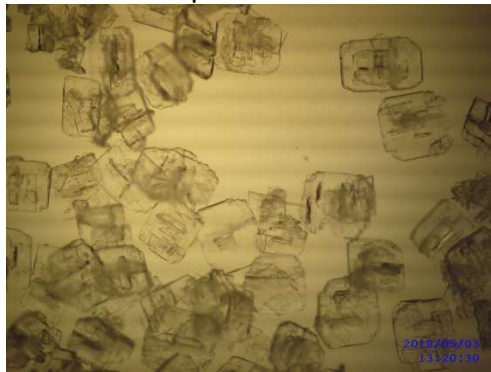
-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

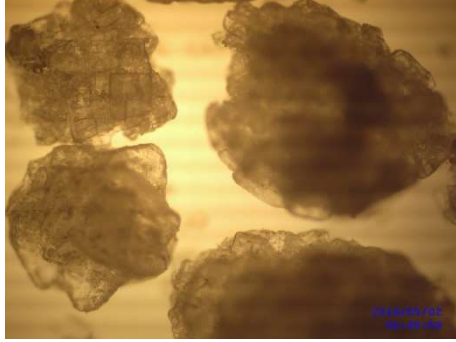


-355+250 µm

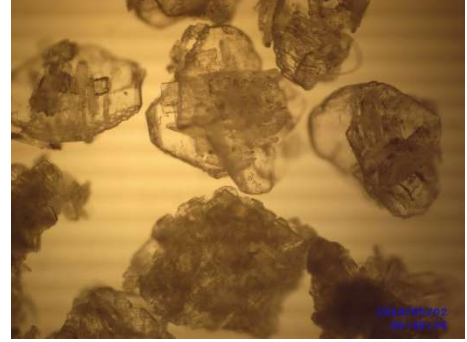


-250+180 µm

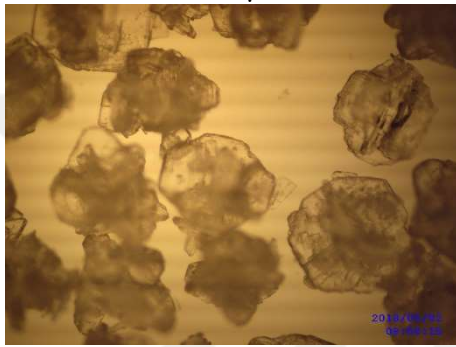
Şekil EK-1 1.25. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri, üretim şartları (sıcaklık:80-30°C, debi:52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, 500 ppm borik asit katkılı).



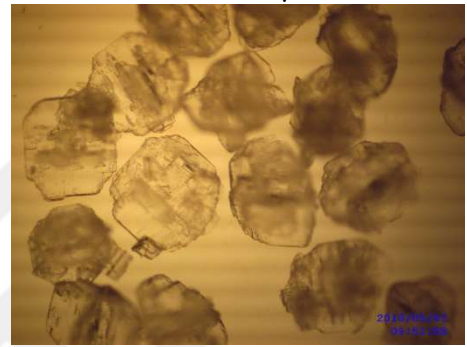
+850 µm



-850+710 µm



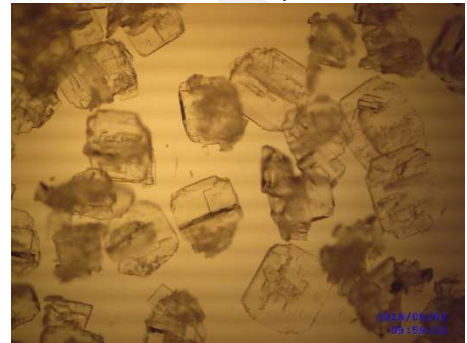
-710+600 µm



-600+500 µm



-500+425 µm



-425+355 µm

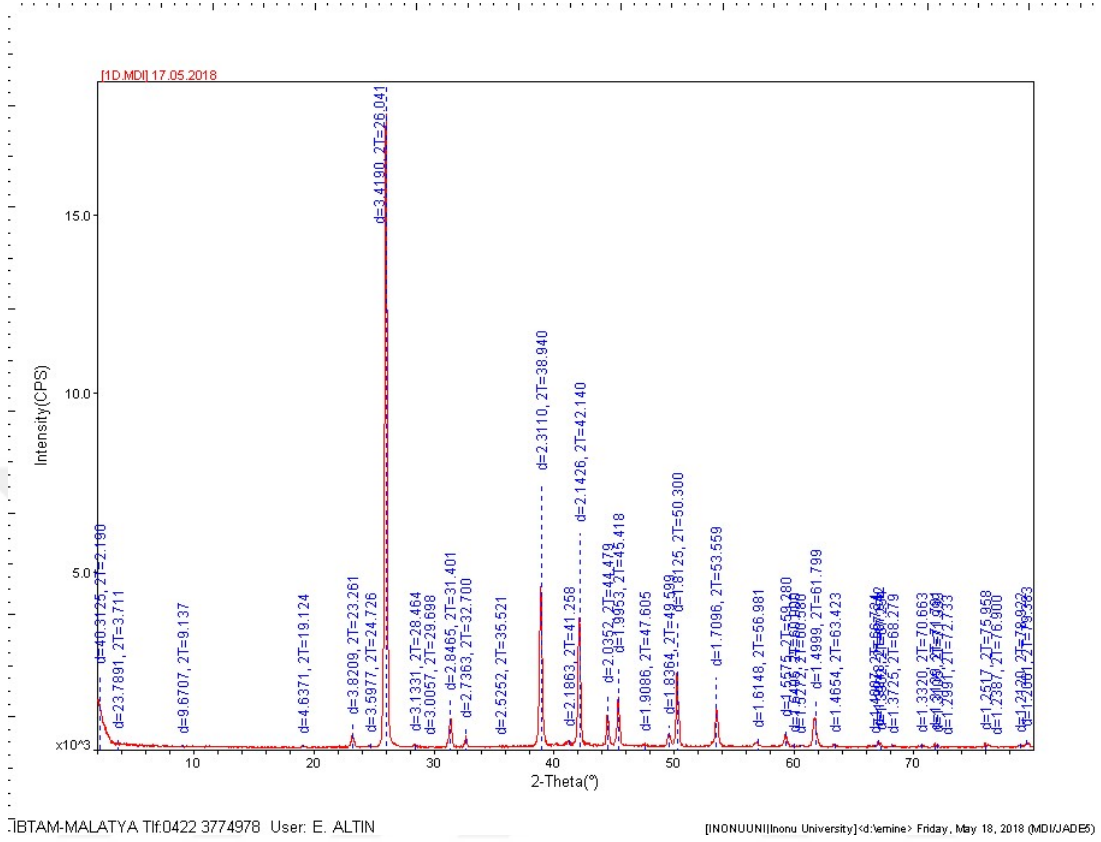


-355+250 µm

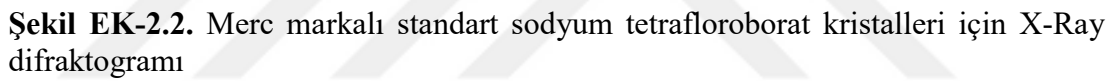


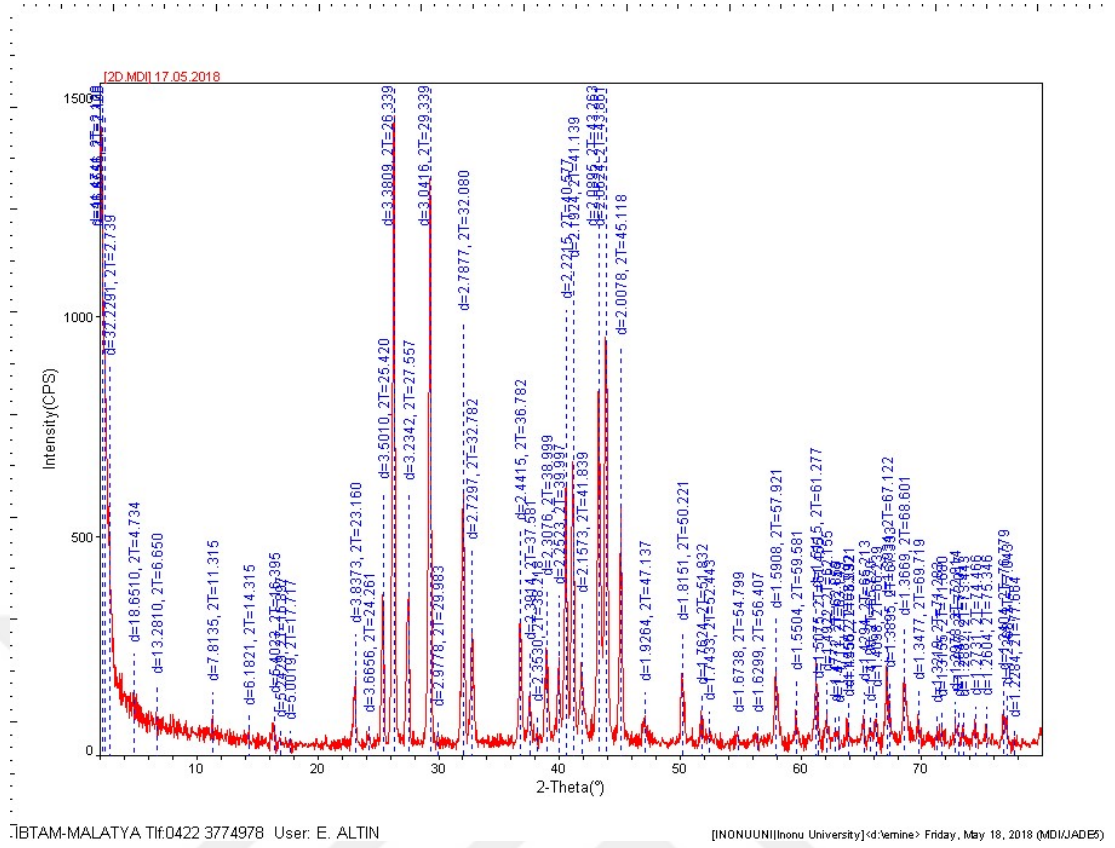
-250+180 µm

Şekil EK-1 1.26. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafluoroborat kristallerinin mikroskop görüntüleri (sıcaklık: 80-30°C, debi: 52ml/dk., karıştırma hızı: 300 rpm, büyütme 32X, 1000 ppm borik asit katkılı)

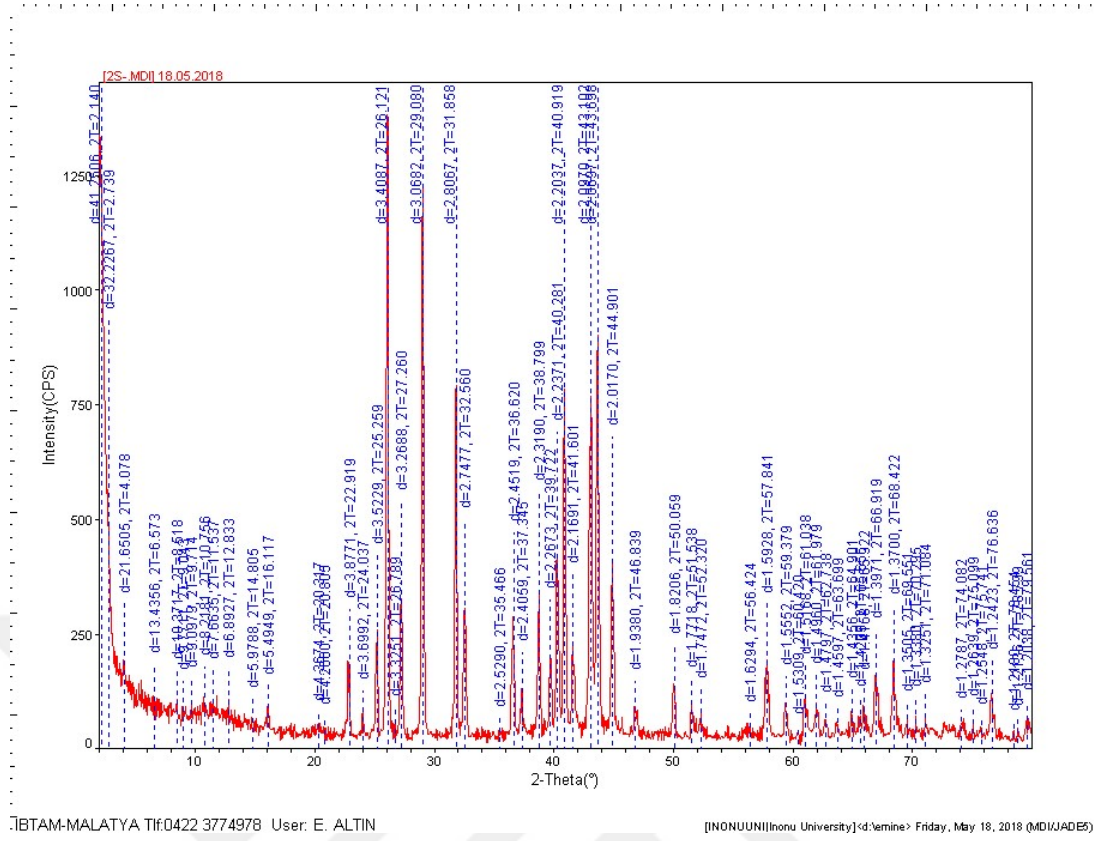


Şekil.EK-2.1. MSMPR kristalizörde üretilen sodyum tetrafloroborat kristallerinin X-Ray difraktogramı (Sıcaklık:80-30 °C, Debi:52ml/dk., Karıştırma hızı: 150 rpm, büyütme 32X).





Şekil EK-2.3. Üretilen potasyum tetrafloroborat kristallerinin X- Ray difraktogramı (Sıcaklık:20 °C, Karıştırma hızı: 300 rpm, HBF₄/KOH mol oranı:2)



Şekil EK-2.4. Bioscience markalı potasyum tetrafloroborat kristallerinin X-Ray difraktogramı

EK-3

Çizelge EK-3.1. Saf ve safsızlık ortamındaki sodyum tetrafloroborat çözeltisine ait deneysel ve polinomal olarak elde edilen termodinamik ve nükleasyon kinetik parametrelerinin değerlerin karşılaştırılması

	S	Homojen nükleasyon						Heterojen nükleasyon					
		ΔG^* E19(J)		ΔG_v (J/mol)		r^* E7(cm)		ΔG^* E19(J)		ΔG_v (J/mol)		r^* E7(cm)	
		T	D	T	D	T	D	T	D	T	D	T	D
Saf	1,020	0,41	0,41	-1,12	-1,12	2,59	2,60	0,02	0,02	-1,12	-1,12	0,96	0,96
	1,016	0,66	0,65	-0,89	-0,89	3,28	3,27	0,03	0,03	-0,89	-0,89	1,21	1,20
	1,015	0,69	0,69	-0,86	-0,86	3,37	3,37	0,03	0,03	-0,86	-0,86	1,24	1,24
	1,012	1,07	1,10	-0,68	-0,69	4,22	4,25	0,05	0,05	-0,68	-0,69	1,56	1,56
	1,009	1,86	1,82	-0,53	-0,53	5,49	5,47	0,09	0,09	-0,53	-0,53	2,02	2,01
	1,008	2,69	2,71	-0,44	-0,44	6,65	6,66	0,13	0,14	-0,44	-0,44	2,45	2,45
NaCl	1,020	0,31	0,31	-1,12	-1,12	2,36	2,36	0,07	0,07	-1,12	-1,12	1,44	1,43
	1,018	0,36	0,36	-1,04	-1,04	2,54	2,53	0,12	0,08	-1,04	-1,04	1,73	1,54
	1,015	0,52	0,52	-0,86	-0,86	3,06	3,06	0,18	0,12	-0,86	-0,86	2,15	1,85
	1,014	0,58	0,59	-0,81	-0,81	3,25	3,25	0,20	0,13	-0,81	-0,81	2,26	1,97
	1,012	0,83	0,83	-0,69	-0,69	3,87	3,86	0,27	0,18	-0,69	-0,69	2,65	2,34
CaCl ₂	1,011	1,04	1,05	-0,61	-0,61	4,34	4,35	0,35	0,23	-0,61	-0,61	3,03	2,63
	1,023	0,22	0,22	-1,32	-1,32	2,00	2,00						
	1,020	0,30	0,30	-1,14	-1,14	2,32	2,32						
	1,019	0,33	0,33	-1,09	-1,09	2,43	2,43						
	1,017	0,42	0,42	-0,96	-0,96	2,75	2,75						
	1,016	0,49	0,49	-0,89	-0,89	2,99	2,99						
MgCl ₂	1,028	0,66	0,66	-1,57	-1,57	2,72	2,72	0,30	0,30	-1,57	-1,57	2,08	2,08
	1,025	0,81	0,81	-1,42	-1,42	3,01	3,01	0,36	0,36	-1,42	-1,42	2,30	2,30
	1,024	0,91	0,91	-1,34	-1,34	3,18	3,18	0,41	0,41	-1,34	-1,34	2,43	2,43
	1,021	1,15	1,16	-1,19	-1,19	3,59	3,59	0,52	0,52	-1,19	-1,19	2,75	2,75
	1,019	1,38	1,38	-1,09	-1,09	3,93	3,93	0,62	0,62	-1,09	-1,09	3,01	3,01
	1,018	1,60	1,60	-1,01	-1,01	4,23	4,23	0,72	0,72	-1,01	-1,01	3,23	3,23
		S:Aşırı doygunluk oranı				T:Teorik değer				D:Deneyisel değer			

Çizelge EK-3.2. Farklı sıcaklıklarda sodyum tetrafloroborat çözeltisine ait deneysel ve polinomal olarak elde edilen termodinamik ve nükleasyon kinetik parametrelerinin değerlerin karşılaştırılması

Sıcaklık (°C)	S	Homojen nükleasyon						Heterojen nükleasyon					
		ΔG^* .E19(J)		ΔG_v (J/mol)		r^* E7(cm)		ΔG^* .E19(J)		ΔG_v (J/mol)		r^* E7(cm)	
		T	D	T	D	T	D	T	D	T	D	T	D
31.7	1,020	0,41	0,41	-1,12	-1,12	2,59	2,60	0,02	0,02	-1,12	-1,12	0,96	0,96
	1,016	0,66	0,65	-0,89	-0,89	3,28	3,27	0,03	0,03	-0,89	-0,89	1,21	1,20
	1,015	0,69	0,69	-0,86	-0,86	3,37	3,37	0,03	0,03	-0,86	-0,86	1,24	1,24
	1,012	1,07	1,10	-0,68	-0,69	4,22	4,25	0,05	0,05	-0,68	-0,69	1,56	1,56
	1,009	1,86	1,82	-0,53	-0,53	5,49	5,47	0,09	0,09	-0,53	-0,53	2,02	2,01
	1,008	2,69	2,71	-0,44	-0,44	6,65	6,66	0,13	0,14	-0,44	-0,44	2,45	2,45
41.8	1,020	0,32	0,32	-1,18	-1,18	2,36	2,36	0,07	0,07	-1,18	-1,18	1,41	1,42
	1,020	0,34	0,34	-1,15	-1,15	2,42	2,41	0,07	0,07	-1,15	-1,15	1,45	1,45
	1,017	0,45	0,45	-1,00	-1,00	2,78	2,78	0,10	0,10	-1,00	-1,00	1,67	1,67
	1,016	0,49	0,50	-0,95	-0,95	2,92	2,92	0,11	0,11	-0,95	-0,95	1,75	1,76
	1,011	0,99	0,99	-0,67	-0,67	4,13	4,13	0,22	0,22	-0,67	-0,67	2,48	2,48
	1,009	1,50	1,50	-0,55	-0,55	5,07	5,07	0,32	0,32	-0,55	-0,55	3,05	3,05
52.3	1,024	0,22	0,23	-1,44	-1,44	1,95	1,96	0,07	0,08	-1,44	-1,44	1,35	1,36
	1,020	0,33	0,32	-1,22	-1,22	2,32	2,31	0,11	0,11	-1,22	-1,22	1,61	1,60
	1,017	0,42	0,43	-1,05	-1,05	2,67	2,69	0,14	0,14	-1,05	-1,05	1,85	1,86
	1,014	0,69	0,69	-0,82	-0,83	3,42	3,42	0,23	0,23	-0,82	-0,83	2,37	2,37
	1,012	0,90	0,89	-0,73	-0,73	3,89	3,88	0,30	0,30	-0,73	-0,73	2,70	2,69
	1,010	1,18	1,19	-0,63	-0,63	4,48	4,49	0,39	0,40	-0,63	-0,63	3,11	3,11
61.0	1,013	0,35	0,35	-0,80	-0,80	2,76	2,77	0,02	0,02	-0,80	-0,80	1,02	1,02
	1,012	0,44	0,43	-0,73	-0,73	3,05	3,04	0,02	0,02	-0,73	-0,73	1,12	1,12
	1,010	0,60	0,61	-0,61	-0,61	3,62	3,63	0,03	0,03	-0,61	-0,61	1,33	1,34
	1,008	0,85	0,85	-0,52	-0,51	4,29	4,30	0,04	0,04	-0,52	-0,51	1,58	1,58
	1,007	1,13	1,12	-0,45	-0,45	4,94	4,93	0,06	0,06	-0,45	-0,45	1,82	1,81
	1,006	1,62	1,62	-0,37	-0,37	5,91	5,92	0,08	0,08	-0,37	-0,37	2,18	2,18
		S:Aşırı doygunluk oranı				T:Teorik değer				D:Deneysel değer			

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı: Mehmet Sena Çelik
2. Doğum Tarihi:02.02.1981
3. Unvan: Öğretim Görevlisi
4. Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Fen-Edebiyat/Kimya	Balıkesir	2005
Yüksek Lisans	Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	Balıkesir	2007
Doktora	Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği	İnönü Üniversitesi	2011-

5. Akademik Unvanlar:Öğretim görevlisi (2009-.....

6. Yayınlar

6.1. Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (SCI & SSCI & Arts and Humanities)

Cafer SAKA; Ömer ŞAHİN; M.Sena ÇELİK. Removal of methylene blue from aqueous solutions by using microwave heating and pre-boiling treated onion skins as a new adsorbent. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.2010.

6.2. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiriler

Çelik, M.S.,Azizoğlu,A., (2017). Vibrational Spectra and Assignments of Strained Cyclic Allenes Investigated by Theoretical Methods. International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Engineering.

Çelik, M.S., Şahin, Ö., Künkül, A., (2019). The Effect Of Sodium Chloride İmpurity Concentration On The Metastable Zone Of Sodium Tetrafluoroborate Compound. International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Engineering.

7. Yüksek lisans Tezi

Bazı gerilimli halkalı allenlerin titreşim frekanslarının hesapsal yoğunluk teorisi yöntemiyle incelenmesi