

46208

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ
1995 MART 10

POLİELEKTROLİTLERİN BORİK ASİT

KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Perviz SAYAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Ocak 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Mart 1995

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hasancan OKUTAN

: Prof.Dr. İsmet GÜRGEY

MART 1995

ÖNSÖZ

Kristalizasyonla üretim yapan mevcut tesislerde, ürün özelliklerinin geliştirilmesi ve istenilen seviyede tutulması, ancak, kristalizasyon mekanizmasını etkileyen tüm değişkenlerin etki mekanizmasının bilinmesiyle mümkündür.

Bu çalışmada, bugüne kadar kristalizasyon çalışmalarında göz ardı edilmiş olan, ancak, oldukça önemli bir değişken olan kristal yüzey şarjının etkisi borik asit kristalizasyonu için incelenmiştir.

Kristalizasyon literatürü açısından, önem taşıyan bu çalışmayı ortaya çıkarmam da, her türlü imkanı sağlayan, görüş ve düşünceleri ile beni yönlendiren değerli hocam Prof.Dr.A.N.Nusret BULUTCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım dolayısıyla, Bremen Üniversitesi'nde bulunduğum süreler içinde, çalışmamın sürdürülmesi için, sahip olduğu her türlü imkanı büyük bir içtenlikle sunan, Prof.Dr.Joachim ULRICH'e ve kristalizasyon ekibinde yer alan Dr.Michael Kruse'ye ve Dr. Jürgen LUHMANN'a teşekkür ederim.

Tezimin yazımı boyunca, yardımlarını gördüğüm Sayın Yard.Doç.Dr. Yıldız YÜKSEL, Yük.Müh. Sermet KABASAKAL ve Yük. Müh.Gülşel GÜR başta olmak üzere, tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Mensuplarına da ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Yaşantımın her safhasında olduğu gibi, bu çalışma süresince de maddi ve manevi desteklerini gördüğüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 1995

Perviz SAYAN

İÇİNDEKİLER

NOTASYON LİSTESİ	II
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. BORİK ASİT VE POLİELEKTROLİTLER ÜZERİNE GENEL BİLGİLER	4
2.1. Borik Asitin Moleküler Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	4
2.2. Polielektrolitlerin Yapısı ve İşlevi	8
2.2.1. Poliakrilamid Esaslı Polielektrolitler	9
2.2.2. Kuartenize Amonyum Esaslı Polielektrolitler	9
2.2.3. Poliamin Esaslı Polielektrolitler	10
BÖLÜM 3. KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI ÜZERİNE TANIMLAR	
3.1. Doygun Çözelti-Aşırı Doygunluk	12
3.2. Nükleasyon	12
3.2.1. Homojen Nükleasyon	13
3.2.2. Heterojen Nükleasyon	14
3.2.3. İkincil Nükleasyon	15
3.2.3.1. Ana Kristal Orjinli İkincil Nükleasyon	17
3.2.3.2. Sıvı Faz İçinde Yer Alan Katı Orjinli İkincil Nükleasyon	18
3.3. Kristal Büyümesi	19
3.3.1. Yüzey Enerji Teorisi	19
3.3.2. Adsorbsiyon Tabakası Teorisi	19
3.3.3. Difüzyon Teorisi	21
3.4. Habit Modifikasyonu	24
3.4.1. Katı ve Safsızlık Etkisine Bağlı Habit Oluşumu	25
3.4.2. Kristal Hatalarına Bağlı Habit Oluşumu	28
3.4.2.1. Nokta Hataları	28
3.4.2.2. Çizgi ve Sınır Hataları	29
BÖLÜM 4. ÇALIŞMANIN TEORİK ESASLARI	
4.1. Yüzey Şarjının Nükleasyon Üzerine Etkisi	31

4.2. Yüzey Şarjının Kristal Büyümesi Üzerine Etkisi	33
4.3. Yüzey Şarjının Kristal Şekli Üzerine Etkisi	34
4.4. Aglomerasyon Üzerine Yüzey Şarjının Etkisi	35
4.5. Yüzey Şarjının Kabuk Oluşumu Üzerine Etkisi	35
BÖLÜM 5. KULLANILAN DENEYSEL TEKNİKLER VE TEORİK ESASLARI	37
5.1. Akışkan Yataklı Kristal Büyüme Hücresindeki Ölçüm Yöntemleri	37
5.1.1. Diferansiyel Yöntem	37
5.1.2. Entegral Yöntem	38
5.1.3. Deneylerde Kullanılan Akışkan Yatak Sistemi	39
5.2. Sayı Yoğunluğu Teorisi ve MSMPR Tipi Kristalizasyona Uygulanışı	40
5.2.1. Sayı Yoğunluğu Teorisinde Görülen Sapmalar	45
5.2.2. Deneylerde Kullanılan MSMPR Tipi Kristalizör	46
5.3. Tek Kristal Büyüme Hücresindeki Ölçüm Prensipleri	48
5.3.1. Durgun Çözelti Ortamında Tek Kristal Ölçüm Yöntemi	49
5.3.2. Deneylerde Kullanılan Durgun Ortam Tek Kristal Ölçüm Sistemi	50
5.4. Tane Boyut Ölçümü ve Karakterizasyonu	52
5.5. Zeta Potansiyeli ve Ölçüm Metotları	53
BÖLÜM 6. DENEYSEL KISIM	58
6.1. Polielektrolitlerin Borik Asit Çözeltisinin Viskozitesine Etkisi	59
6.2. Polielektrolitlerin Borik Asit Çözeltisinin pH'sına Etkisi	61
6.3. Polielektrolitlerin Borik Asitin Yüzey Şarjına Etkisi	62
6.4. Akışkan Yatak Büyüme Hücresinde Yapılan Deneyler	67
6.4.1. Anyonik Polielektrolitler Varlığında Yapılan Deneyler	77
6.4.2. Noniyonik Polielektrolit Varlığında Yapılan Deneyler	80
6.4.3. Katyonik Polielektrolitler Varlığında Yapılan Deneyler	82
6.4.4. Akışkan Yatak Deney Sonuçlarının Yorumlanması	95
6.5. MSMPR Tipi Kristalizasyon Deneyleri	97
6.5.1. MSMPR Deney Sonuçlarının Yorumlanması	118
6.6. Tek Kristal Deneyleri ve Sonuçlarının Yorumlanması	123

BÖLÜM 7. TOPLU SONUÇLAR	134
KAYNAKLAR	141
EKLER	150
ÖZGEÇMİŞ	226



NOTASYON LİSTESİ

A	: Alan	m^2
A	: Sabit	-
B_o	: Nükleasyon hızı	$kg.m^{-3}.h^{-1}$
C	: Çözelti konsantrasyonu	$kmol.m^{-3}$
C_o	: Denge çözelti konsantrasyonu	$kmol.m^{-3}$
C_i	: Kristal-Çözelti ara yüzey konsantrasyonu	$kmol.m^{-3}$
C^*	: Denge çözelti konsantrasyonu	$kmol.m^{-3}$
ΔC	: Konsantrasyon farkı	$kmol.m^{-3}$
D	: Dielektrik sabiti	-
D	: Difüzyon katsayısı	$m^2.s^{-1}$
d'	: Ortalama tane çapı	m
e	: Elektronik yük	Coulomb
G	: Kristal lineer büyüme hızı	m/s
ΔG_{hom}	: Homojen nükleasyon için serbest enerji değişimi	J
ΔG_{het}	: Heterojen nükleasyon için serbest enerji değişimi	J
ΔG_{kri}	: Kritik nüklei oluşumu için serbest enerji değişimi	J
ΔG_o	: Toplam serbest enerji değişimi	J
ΔG_v	: Hacim serbest enerji değişimi	J
g	: Büyüme hız mertebesi	-
i	: Kinetik mertebe	-
J	: Nükleasyon hızı	$kg.m^{-3}.h^{-1}$
j	: Sabit	-
K	: Boltzman sabiti	$J.K^{-1}$
K_G	: Büyüme hız sabiti	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
k_d	: Difüzyon hız sabiti	$m^2.s^{-1}$
k_r	: Reaksiyon hız sabiti	$m^2.s^{-1}$
k_m	: Kütle transfer katsayısı	$m.s^{-1}$
k_n	: Nükleasyon hız sabiti	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
L	: Kristal tane boyutu	μm
L_{ort}	: Ortalama tane boyutu	μm
L_x	: Uzunluk	m
ΔL	: İki elek arası açıklık	μm
M_T	: Süspansiyon yoğunluğu	$kg.m^{-3}$
m	: Kristal ağırlığı	g
n	: Sayı yoğunluğu	$adet.m^{-4}$
n_o	: İyon adedi	$adet.m^{-3}$
n_o	: Nüklei yoğunluğu	$adet.m^{-4}$
Q	: İyonik boşluk konsantrasyonu	-
Q	: Volumetrik debi	m^3/h
R	: Elek üstü yüzdesi	%
R_G	: Ortalama büyüme hızı	$g.m^{-2}.h^{-1}$
r	: Nüklei çapı	μm
r_c	: Kritik nüklei çapı	μm

S	: Aşırı doygunluk oranı	-
T	: Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$
T_i	: Kristal-Çözelti ara yüzey sıcaklığı	$^{\circ}\text{C}$
t	: Zaman	h
v	: Moleküler hacim	-
Z_i	: İyon değerliği	-
α	: Hacim şekil faktörü	-
γ	: Yüzey gerilimi	J.m^{-2}
δ_{EH}	: Etkin ısı transfer katsayısı	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}$
δ_{EM}	: Etkin kütle transfer katsayısı	$\text{kmol.m}^{-2}\text{h}^{-1}$
ζ	: Zeta potansiyeli	mV
θ	: Kontakt açısı	derece
ρ	: Yoğunluk	g.cm^3
σ_k	: Katı yüzeyindeki elektrik yükü	Coulomb
σ_D	: Dağılmış iyonların denge yükü	Coulomb
τ	: Bekleme zamanı	h
Φ	: Faktör	-
ψ_o	: Katı yüzey potansiyeli	mV
ψ_δ	: Katı yüzey potansiyeli	mV

ÖZET

Son 30 yıldır yapılan kristalizasyon çalışmalarının temel amaçlarından biri, kristalizasyona etki etki eden tüm değişkelerin belirlenmesi ve etki mekanizmalarının ortaya çıkarılmasıdır.

Bu çalışmada, bugüne kadar yapılan kristalizasyon çalışmalarında göz ardı edilen, ancak, oldukça önemli bir değişken olan kristal yüzey şarjının, kristalizasyon mekanizmasına etkisi, borik asit için incelenmiştir. Çalışmada, üretilen veya aşırı kristali olarak kullanılan borik asitin, yüzey şarjını değiştirmek amacı ile, yüksek molekül ağırlığına sahip anyonik, noniyonik ve katyonik polielektrolitler, katkı maddesi olarak seçilmiştir. Deneylerde, günümüz kristalizasyon çalışmalarında, kristal büyüme ve çözünme hızlarının belirlenmesinde, temel ölçüm teknikleri olarak kabul edilen akışkan yatak hücresi, MSMPR tipi kristalizör ve tek kristal hücresinden faydalanılmıştır.

Polielektrolitlerin, borik asit kristalizasyonu üzerine olan gerçek etkisini belirlemek açısından, birer değişken olan, viskozite, pH, zeta potansiyeli değişimleri incelenmiştir. Yukarıda ifade edilen temel ölçüm sistemlerinden olan, akışkan yatak büyüme hücresinde yapılan deneylerde, kristal yüzey kalitesinin ve polielektrolitlerin, büyüme ve çözünme hızı üzerinde olan etkileri gösterilmiştir. Akışkan yatak sisteminde elde edilen sonuçlar doğrultusunda, MSMPR kristalizasyonunda sadece noniyonik ve katyonik polielektrolitler esas alınmıştır. Söz konusu bu deneylerde, ortalama tane boyutunun, nükleasyon ve görünür büyüme hızının kristal yüzey şarjına olan bağımlılığı belirlenmiştir. Ayrıca, polielektrolitlerin kristal ürünün şekline olan etkileri fotoğraflanarak değerlendirilmiştir. Öte yandan, akışkan yatak hücresinde belli tane boyutuna sahip, aşırı kristallerinin büyüme ve çözünme davranımlarını, MSMPR sisteminde de nüklei kademesinden gelişen büyüme adımlarını daha yakından takip edebilmek amacı ile tek kristal deneyleri yapılmıştır. Söz konusu deneyler, durgun çözelti ortamında kantitatif ve kalitatif olmak üzere iki şekilde yürütülmüştür.

Çalışmanın sonucunda kristal yüzey şarjının, kristalizasyon mekanizmasını etkilediği, borik asit kristalizasyonu için ispatlanmıştır. Ayrıca, literatürde safsızlık etkisi, büyümede saçılma, tercihli adsorbsiyon olarak geçen kavramların yüzey şarjı ile açıklanabileceği gösterilmiştir.

THE EFFECT OF THE POLYELECTROLYTES ON BORIC ACID CRYSTALLIZATION

SUMMARY

The most important parameters affecting the crystal size distribution in industrial crystallization are nucleation and growth rate mechanism. The production of large and homogeneous particles is very important in many industrial application. These two mechanisms were found to be affected by the presence of impurities. Therefore, it is possible to control particle size distribution by impurities. Boric acid produced in industrial crystallizers shows very broad range of crystal size distribution (CSD), very poor washing characteristic, effective dust problem in drier, caking density and high mother liquid content of centrifuged product and therefore high level of impurities than normally expected from CSD [66]. In order to solve these problems, behavior of crystal surface in impure medium should be well known.

In this study, the effect of the polyelectrolytes in different charge densities on the growth and dissolution kinetics of boric acid was investigated. The reason of choosing the polyelectrolytes as additive is the fact that boric acid crystals show strong surface charge which is important parameter in crystal growth.

Polyelectrolytes used are selected ranging from strongly anionic to strongly cationic in order to understand the charge neutralization effect on crystal growth rates.

Polyelectrolytes are expected to interact with the charged sites of surfaces, to modify the crystal habit and to change the crystal growth rate. In this study, commercial well-known polyelectrolytes shown in Table 6-1 are used.

Polyelectrolytes are water-soluble organic compounds and they have high molecular weights. Therefore the viscosity naturally increases with increasing concentration of polyelectrolytes in solution. Since viscosity is one of the affecting parameters in diffusion phenomena, effects of the polyelectrolytes concentration on viscosity in boric acid solutions are determined. Results are presented in Fig.6-1a and Fig.6-1b.

Polyelectrolyte concentrations were determined by preliminary studies by measuring the zeta potentials of boric acid crystals in saturated solution. This value was found "-14 mV" and it was changed with the concentration of the polyelectrolytes. Changing of zeta potentials of boric acid crystal are plotted in Fig.6-5 and Fig.6-6.

The experiments were carried out in the three different measurement techniques. These were fluidized bed, Mixed Suspension Mixed Product Removal (MSMPR) type crystallizer and single crystal growth cell.

The laboratory scale fluidized bed crystallizer shown in Fig.5-1 is used. Solution was pumped by magnetic centrifugal pump was set as closely as possible to the settling velocity of the seed crystal and this was controlled by electronic rotameter. When the solution temperature become steady, chambers were changed as short time as possible. The crystals were allowed to grow or dissolve for about twelve minutes. At the end of each run the grown or dissolved crystals were removed, filtered and dried. After drying, crystals are weighed and the growth rates were calculated by known method which was described in section 5.1.1. On the other hand in order to explain real effects of the polyelectrolytes, viscosity has been considered.

In the experimental study two different type boric acid crystals were used. One of these was perfect, and the other was normal crystal. Perfect crystals were prepared in fluidization condition in the fluidized bed by dissolving the $>710\ \mu\text{m}$ particles to $-500+400\ \mu\text{m}$.

Boric acid grows in pure solution dendritically at all supersaturation levels. This behavior results from the charge distribution and from the dislocation points seen on normal crystals. Therefore, in order to see the effect of dislocation points, crystal growth rates of perfect crystals are also measured. Fig.6-9 shows that growth rates of normal and perfect boric acid crystals as a function of supersaturation. As it can be seen from this figure, perfect crystals have higher growth rates than normal crystals. This can be explained by the breaking of dendritic part of growing crystals during the operation.

Effects of polyelectrolytes on the growth and the dissolution rates of boric acid crystals are given in Appendix B. As it can be seen from these figures, each polyelectrolyte has a different effect on the growth and the dissolution rate of the boric acid. Results are given as follows:

- In the presence of anionic polyelectrolytes growth rate depressed and dissolution rate increased by increasing the concentration of polyelectrolytes. Crystals grow in strongly dendritic shape and it causes formation of secondary nuclei.

- In the presence of nonionic polyelectrolytes growth rate depressed and dissolution rate partially increased by increasing the concentration of polyelectrolytes. Dendritic growth was less when nonionic polyelectrolytes were used.

- In the presence of cationic polyelectrolytes different behaviors were observed. Cationic polyelectrolytes which have weak charge density prevent the dendritic growth.

On the other hand, solution viscosity has definite effect on growth and dissolution rates. But increasing of dissolution rate in the presence of polyelectrolytes are not explainable by viscosity effect. Therefore it is very probable that the surface charge is the most important in the growth rate of boric acid and it can be controlled by polyelectrolytes which can neutralize the surface charge.

Fluidized bed experiments show that polyelectrolytes have an important effect on the growth and dissolution kinetics of boric acid. The relationship between the zeta potential and the growth rate in a constant supersaturation are plotted in Fig.6-32. As it can be seen very clearly from this figure, the growth rate of boric acid was strongly dependent on the zeta potential. It means, growth rate can be control by using polyelectrolytes.

On the other hand, continuous crystallization experiments give the possibility to see the effect of the polyelectrolytes on the particle size distribution. For this purpose, MSMPR type crystallizer were selected. Because this distribution can be best characterized by population balance theory which is proved for Mixed Suspension Mixed Product Removal (MSMPR) type crystallizer.

Experimental set up shown in Fig.5-6 was used. The MSMPR type crystallizer was made of cylindrical plexiglas and contained three flow breakers in it. In order to keep constant the inside temperature of crystallizer, a spiral (10 cm in a diameter, 10 cm in height) made from 316 stainless steel was provided at the center of crystallizer. This spiral acts either as a heat exchanger or as a draft tube. Crystallizer temperature was controlled by a contact thermometer which was calibrated with ASTM thermometer and by control units. Feed solution was pumped from 25 l closed tank which was jacketed with steam and made from 316 stainless steel. The temperature was controlled by a contact thermometer and by a magnetic valve linked to the steam line. In spite of the continuous feeding, the suspension withdrawal is made discontinuously as usual. This ensures isokinetic withdrawal and prevent the particle classification in the outlet. For this reason 10 % increase in volume of crystallizer is permitted and this excess is sucked by using vacuum.

Boric acid solution used in experiments is prepared from GR product of Merck company. Crystallization experiments are conducted at a constant residence time and concentration. Characteristic samples were withdrawn after eight residence times and fed to a measuring flask. After measurement of volume of suspension, chemical and sieve analysis were carried out.

MSMPR experiments are made by adding the polyelectrolytes to feeding solution at three different concentrations to see the individual effects of polyelectrolytes on boric acid crystal growth rate, nucleation rate, average particle size and the crystal shape. The results are given as follows:

- There is a strong relation between the zeta potential and the growth rate, nucleation rate, average particle size (Fig.6-45,6-46,6-47)
- The average particle size of boric acid increases the vicinity of zero point of charge.
- In the range of 0+5 mV, crystals are strongly agglomerated.
- In the range of +5+15 mV crystals grow without excessive agglomeration.
- In the range of +15+25 mV the average size of crystals are decreased and growth defects are observed.
- In the presence of N100, FO4115 and CatFlocDL polyelectrolytes agglomerates are observed. This agglomeration is seen especially below 250 μ m particle size.
- EM949 emulsion type cationic polyelectrolyte have a specific effect on the boric acid crystal shape. It is found that strong dendrite formation are provided when the polyelectrolyte concentration increase from 10 ppm to 100 ppm.

In this study, single crystal measurement technique was also conducted. For this aim, apparatus shown in Fig. 5-7 was used.

In order to explain the real effect of polyelectrolytes in fluidized bed and MSMPR experiments qualitative and quantitative experiments were made in single crystal growth cell. For this purpose, N100, FO4115, WT2479 and CatFlocDL polyelectrolytes that give different behaviours in continuous crystallization were selected.

In the qualitative experiments seed crystal having 450 μ m particle size was used.

It is found that in the presence of N100 and WT2479 growth rate is increased but in the presence of FO4115 and CatFlocDL growth rate is decreased. These results do not show the real effect of the polyelectrolytes. Because the growth behaviour of crystal in the presence of polyelectrolytes is found different. In order to measure the crystal growth rate, microscopic projective area of crystal is used.

Because of measurement technique dendritic grown crystals are show higher growth rate whereas compact grown crystals show lower growth rate. Therefore results are not comparable with each other.

Qualitative experiments were carried out in the single crystal cell. For this purpose, saturated boric acid solution was filtered from 0.2 μ m membrane filter and was added to the growth cell. By controlled cooling of solution small nuclei are produced and growth behaviour was observed. The results are:

- In the pure solution starting nuclei had hexagonal shape but during the growth this shape changed and directed to strongly dendritic crystal formation.
- In the presence of FO4115 polyelectrolyte starting nuclei are in hexagonal and rod shape. During the growth new growth layers are grown parallel to first layer but in the slightly sliding shape. When the nuclei become to three dimensional crystals, faces of crystals grow in different velocity and habit of crystal changed. At the end, crystals from nuclei grown very compactly and have a prismatic shape. Dendritic growth are not observed.
- In the presence of N100 polyelectrolyte, starting nuclei are in the shapes of hexagonal and rod. In the beginning of growth, nuclei grow as in the presence of FO4115. But after a period lots of crystal defects are produced on the crystal. At the end of the experiment, crystals from nuclei grow having a defected prismatic shape. Also, agglomeration occurs.
- In the presence of WT2479 polyelectrolytes, starting nuclei are in the shapes of hexagonal and rod. During the growth, highly crystal defects are produced. As a result of these, crystal lost its prismatic shape.

There are obviously a number of different parameters effecting the crystallization mechanism. Understanding the mechanism will help us to control the crystallization operations.

As a conclusion, in this study the effect of surface charge as a parameter on the crystallization kinetics is shown and also the presence of this parameter is confirmed by using three different growth rate measurement techniques.

The suggestion reached by this work explains the impurity effect, size dependent growth and growth dispersion. It is also found that every particle has its own surface charge and there is a charge distribution in the crystal state. Although the surface charge of particles of different size can not be measured, it is believed that the surface charge distribution should be valid in all size ranges.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Borik asit, ticari olarak, boraks (tinkal), kernit, kolemanit, uleksit, probertit, hidroborasit, inderit, datolit ve aşaritten üretilmektedir. Bunların arasında, boraks ve kolemanit kullanımı en önemli olanlarıdır [1]. Bunun yanında, doğal borik asit olan sasolit mineralinden de çok az da olsa üretimi yapılmaktadır. Kullanılan hammadeler, Tablo 1-1'den de görüleceği üzere, suda çözünürlüğü yüksek mineraller olabildiği gibi, çok düşük çözünürlüğe sahip mineraller de olabilmektedir. Doğal borik asit olan sasolit hariç tüm diğer mineraller borik asitten daha kuvvetli asitlerle (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , vs.) reaksiyona sokularak borik asit oluşturulmakta ve oluşan borik asit yanındaki çözünebilir bileşenlerden kristalizasyonla ayrılmaktadır.

TABLO 1-1. Borik Asit Üretiminde Kullanılan Belli Başlı Mineraller

Mineral	Bileşim Formülü	% B_2O_3
Boraks	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36.5
Kernit	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$	50.9
Kolemanit	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$	50.8
Uleksit	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$	43.0
Probertit	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$	49.6
Hidroborasit	$CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$	50.5
İnderit	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$	37.3
Datolit	$2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	21.8
Aşarit	$2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$	41.4
Sasolit	$B(OH)_3$	56.3

Kristalizasyon ile elde edilen borik asit ürünlerinde bir çok problem görülmektedir. Söz konusu bu problemlerin başında, üründe inklüzyonun (çözeltinin kristal yapısı

içinde hapsedilmesi) yüksek olması, dentritik büyüme ve ona bağlı ikincil nükleasyon, kristallerin aglomerasyona yatkınlığı, kekleşme eğiliminin yüksek olması ve yüksek oranda safsızlık içermesi sayılabilir. Bu problemlerin ana kaynağı, kristalizörde büyüyen kristallerin büyüme şeklinin kontrol edilememesi ve bunun sonucu olarak gelişigüzel büyümeleridir.

Genellikle tabakalar halinde büyüyen borik asit değişik nedenlerle bu yapıyı terk ederek dallanma eğilimi göstermekte, bu dalların birbirini kapatması sırasında, kristalize olduğu ortamdaki ana çözeltiyi yapısında hapsedmektedir. Kristalin iç kısmında hapsedilen bu çözelti kristal saflığını önemli ölçüde etkilemektedir. Aynı zamanda, kuruma sırasında sıvı hacmindeki değişiklikler nedeni ile, kristaller yeniden kırabilmekte ve ürünün ortalama tane boyutunu önemli ölçüde düşürürken tozlaşma nedeniyle de önemli baca kayıplarına neden olmaktadır. Ayrıca depolama ve nakliye sırasındaki kırılmalar nedeniyle, kristallerin iç kısmında hapsedilmiş olan ana çözelti dışarıya akmakta ve ürünün kekleşmesine neden olmaktadır. Bu problemleri azaltmak için mevcut kristallerin ortalama tane boyutunu düşürmek bazı hallerde bir çözüm olarak görülebilmektedir. Ancak, bu çözüm beraberinde pek çok sakıncayı taşımasından dolayı elverişli bir yöntem olmamaktadır.

Endüstriyel üretimde karşılaşılan, bu problemleri ortadan kaldıracı için, borik asitin kristal büyüme şeklinin kontrol edilebilmesi ya da daha mükemmel büyüme şekline sokulması gereklidir.

Borik asit, birçok kristalde görülmeyen değişik özelliklere sahiptir. Bunların arasında, doğal hidrofobluğunun olması, kristal yüzeylerinin elektriksel şarj taşınması ve bu nedenle birçok metal yüzeyine kolaylıkla tutunması, aynı zamanda elektriksel şarjını kendi doygun çözeltisinde göstermesi sayılabilir.

Daha önce borik asit üzerine yapılan bir çalışmada [2] kristal büyümesinin, kristal yüzeyinin belli noktalarından gerçekleştiği, doymun çözeltisinde büyütölüp tekrar eski boyutuna gelecek şekilde çözölmüş kristallerin, ikinci kez büyütölmelerinde dahi dentritik şekilde büyümelerinin aynı noktalardan gerçekleştiği ve tüm aşırı doymunluklarda dentritik büyümenin geçerli olduğu gösterilmiştir. Bu sonuçlar, kristal büyümesinin önemli ölçüde yüzeyin elektriksel yükü ile kontrol edildiği görüşünü ortaya çıkarmaktadır.

Kristallerin yüzey şarjı taşıması, sadece borik asite özgü bir davranış değildir. Bugüne kadar birçok kristalin yüzey şarjı taşıdığı bilinmekle birlikte, kristalizasyonla ilgili çalışmalarda bu konu göz ardı edilmiştir.

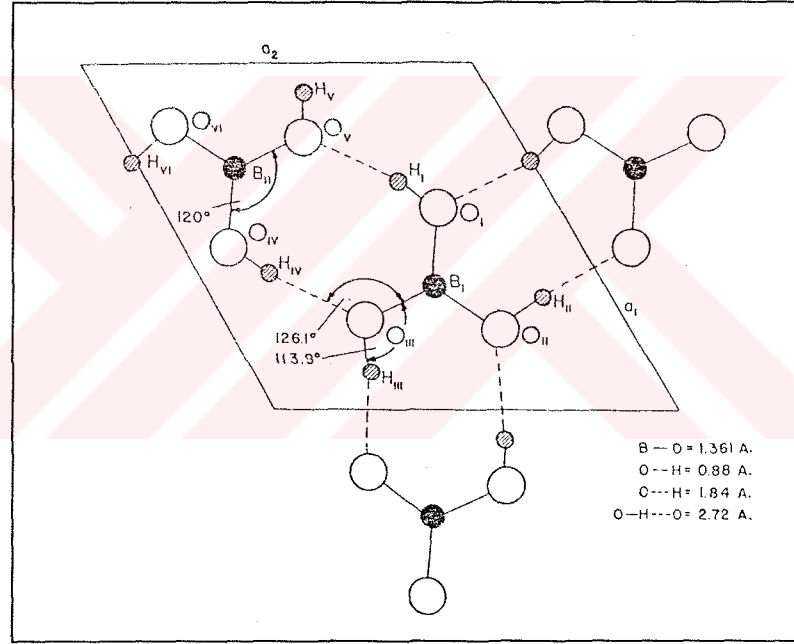
Bu çalışmanın temel amacı, yüzey şarjını değıştirici maddeler kullanılması halinde, borik asitin kristal büyüme kinetiğinin ne yönde değıştiğinin incelenmesi ve etki mekanizmasının açıklığa kavuşturulmasıdır.

Yüzey şarjını değıştirici maddeler çok değışik yapılarda olabilmektedir. Ancak küçük moleküllu maddelerin safsızlık etkisi gibi özel etkiler yaratması nedeniyle kullanımları sınırlı olmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, çok yüksek moleküllu, benzer yapılı, farklı şarj yoğunluklarına sahip polielektrolitler kullanılarak diğere etki mekanizmaları iyice azaltılmış veya tamamem ortadan kaldırılmıştır.

BÖLÜM 2. BORİK ASİT VE POLİELEKTROLİTLER ÜZERİNE GENEL BİLGİLER

2.1. Borik Asitin Molekül Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Moleküler yapısı Şekil 2-1'de verilmiş olan borik asitin birim hücresi triklinik olup dört tane $B(OH)_3$ molekülü içerir. Boyutları $a_1=7.039^\circ A.$, $a_2=7.053^\circ A.$, $a_3=6.578^\circ A.$, $\alpha_1=92.58^\circ$, $\alpha_2=101.17^\circ$, $\alpha_3=119.83^\circ$ dir.



Şekil 2-1. Borik Asitin Moleküler Yapısı [3]

Şekil 2-1'den de görüleceği gibi borik asit kristali, eş düzlemlı BO_3 tabakalarından meydana gelmiştir. Her bir tabaka içersindeki atomik düzenlenme aynı olmasına karşın, tabakalar birbirlerine göre rastgele yerleşmiş bir durumdadır. Üst üste bulunan iki tabaka arasındaki uzaklık $3.81^\circ A$ olup tabakalar birbirlerine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır.

Bu yapı, borik asidin pulsu bir görünümüne sahip olmasını sağlar [3,4]. Borik asitin moleküler yapısı incelendiğinde oksijen atomunun, bir taraftan bor atomuna diğer taraftan da iki hidrojen atomuna bağlandığı görülür. Borik asitin moleküler yapısının aydınlatılması ile ilgili olarak Zachariasen [5], Kakiuchi [6] yaptıkları çalışmalarda hidrojen atomlarının oksijen atomları arasında düz bir çizgi üzerinde yer almadığını, paralel hidrojen bağındaki hidrojen atomuna doğru hafifçe yer değiştirmiş durumda olduğunu tespit etmişlerdir. Aynı zamanda Zachariasen [5] düzlemin mükemmel olmadığını, OV_1 atomunun düzleme göre $0.11^\circ A$ luk sapma gösterdiğini belirlemiştir. Aynı kaynak, büyüyen borik asit kristallerinin hekzagonal görünümlü ve genellikle ikizlenme eğiliminde olduğunu da ayrıca işaret etmektedir.

Yukarıda kısaca moleküler yapısı özetlenmeye çalışılan borik asitin fiziksel özellikleri Tablo 1-2'de verilmiştir [1].

TABLO 2-1. Borik Asitin Fiziksel Özellikleri

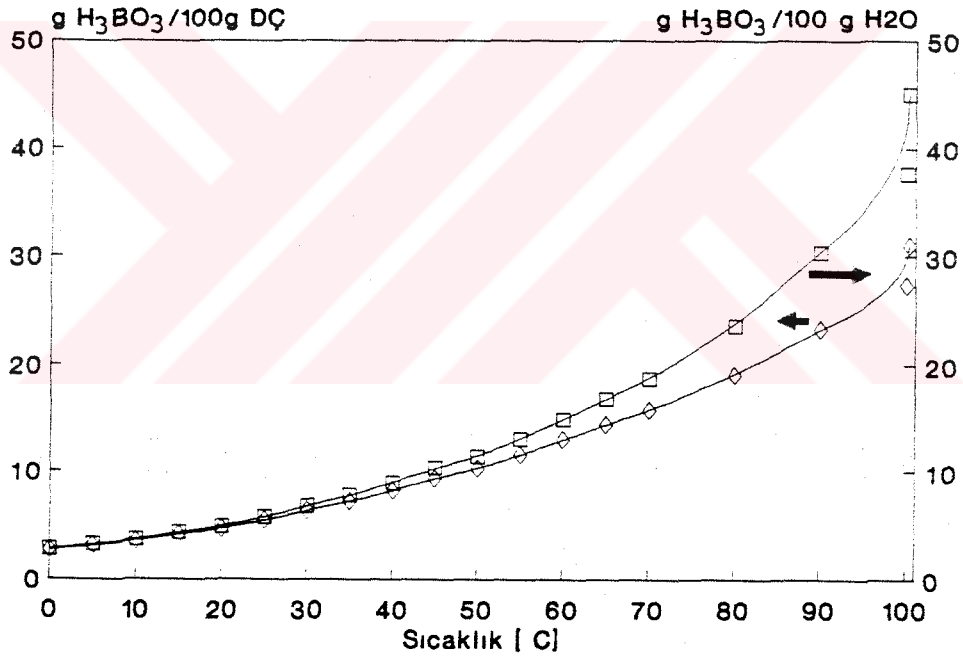
Molekül Ağırlığı	(g/mol g)	61.83
Özgül Ağırlığı	(g/cm ₃)	1.44
Oluşum Isısı	(kj/mol)	-1094.30
Çözünme Isısı	(kj/mol)	22.20
Erime Noktası	(°C)	169.0
B ₂ O ₃ İçeriği	(%)	56.30

Borik asit fiziksel özelliği itibariyle aynı zamanda doğal hidrofob yapıllı bir maddedir [7] ve doygun çözeltisi içersinde -14 mV 'luk bir zeta potansiyeline sahiptir [8].

Tablo 2-2 ve Şekil 2-2'den de görüldüğü gibi borik asitin su içindeki çözünürlüğü, sıcaklık yükseldikçe önemli miktarda artmaktadır [9].

Tablo 2-2. Borik Asitin Sudaki Çözünürlüğü [9]

Sıcaklık °C	Çözünürlük g/100g DÇ	Sıcaklık °C	Çözünürlük g/100g DÇ
0	2.7	50	10.23
5	3.14	55	11.54
10	3.52	60	12.96
15	4.17	65	14.42
20	4.65	70	15.75
25	5.43	75	17,78
30	6.34	80	19.08
35	7.19	90	23.27
40	8.17	100	27.32
45	9.32	100.3	31.00



Şekil 2-2. Borik Asitin Sudaki Çözünürlüğünün Sıcaklıkla Değişimi

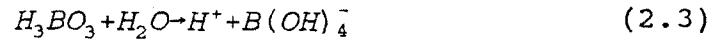
Endüstride bu sıcaklık-çözünürlük ilişkisinden yararlanılarak, borik asit 80 °C' deki sıcak doymuş çözeltisinin 40 °C ye soğutulması ile üretilir.

Borik asitin buhar basıncı yüksek olduğundan, ısıtma ile kolaylıkla suyunu kaybederek önce metaborik asidin modifikasyonlarına (I,II,III), daha sonra da susuz borik asite dönüşür [10,11].

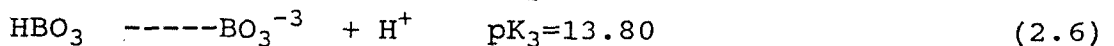
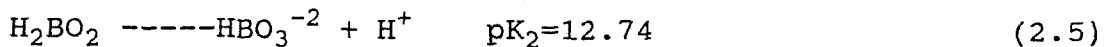
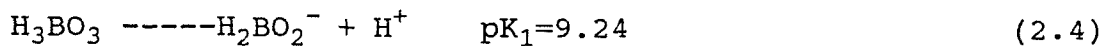


Borik asitin seyreltik çözeltileri monomerik dissosiye olmamış $B(OH)_3$ molekülleri içerir. 25 °C'de iyonizasyon sabiti $5.8 \cdot 10^{-10}$ dur. Ancak bu değer ortamda kuvvetli elektrolitlerin bulunması durumunda artar. Owen ve King [12] 0.36 M NaCl varlığında borik asitin $1.29 \cdot 10^{-9}$ olan iyonizasyon sabitinin, 3 M NaCl varlığında $1.51 \cdot 10^{-9}$ değerine yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Borik asit Bronsted-Lowry asit davranımında bulunduğunda, anyonu $H_2BO_3^-$, buna karşın Lewis asiti davranımı gösterdiğinde ise, anyonu $B(OH)_4^-$ seklindedir. Genellikle Lewis asiti şeklinde olan davranımı daha baskındır. Sulu çözeltilerinin kuvvetli bazlarla reaksiyonu sonucunda $B(OH)_4^-$ iyonu verir. Bu durum göz önüne alındığında Lewis asiti ile baz arasında olası iki reaksiyon mekanizmasının var olduğu görülür. Bunlardan biri hidroksit iyonun borik aside eklenmesi diğeri ise suyun borik asite eklenmesidir. Her iki katılma olayında da bir proton uzaklaşması söz konusudur.



Öte yandan borik asit tribazik bir asid olup, asit sabitleri aşağıda verilmiştir:



2.2 Polielektrolitlerin Yapısı ve İşlevi

Polielektrolitler mikroskobik boyuta sahip, çok uzun moleküler zincirlerden oluşmuş sentetik organik bileşiklerdir. Molekül ağırlıkları 10^4 ile $2.5 \cdot 10^7$ g/mol arasında değişen değerler gösterir. Tablo 2-3'de polielektrolitlerin molekül ağırlıklarına göre sınıflanması görülmektedir.

Tablo 2-3 Polielektrolitlerin Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırılması

Sınıfı	Molekül Ağırlığı g/mol
Düşük	10^4-10^5
Orta	10^5-10^6
Yüksek	$1 \cdot 10^6-5 \cdot 10^6$
Çok yüksek	$5 \cdot 10^6-2.5 \cdot 10^7$

Polielektrolitler çoğunlukla suda iyonize olabilen fonksiyonel gruplar içerirler. Suda çözünen polimerler içerdikleri fonksiyonel gruplarına bağlı olarak anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç temel gruba ayrılırlar.

Anyonik polielektrolitler; fonksiyonel gruplarının iyonizasyonu ile negatif şarj veren poliasitler, katyonik polielektrolitler; fonksiyonel gruplarının iyonizasyonu ile pozitif şarj veren polibazlar ve noniyonikler ise; herhangi bir şarja sahip olmayan polielektrolitlerdir [13,14].

Polielektrolitlerin işlevleri fonksiyonel grubunun sulu çözeltideki iyonizasyon derecesine, şarj yoğunluğuna ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Bu polielektrolitler sabit şarjlı homo polimerler olabildiği gibi, iki farklı yapının kopolimerizasyonu ile de değişik şarjlara sahip olabilmektedir.

Ticari olarak üretilmiş polielektrolitler katı, sıvı veya emülsiyon halinde bulunurlar. Katı olanları granüle, pelet veya boncuk şeklinde olup ağırlıkça %75-95 aktif polimer içerirler. Sıvı ve emülsiyon tipi olanlarda ise aktif polimer içeriği ağırlıkça %25-30 dur.

Polielektrolitleri kendilerini oluşturan esas yapılarına bağlı olarak üç temel gruba ayırabilirler.

- i) Poliakrilamid esaslı polielektrolitler
- ii) Kuaternize amonyum esaslı polielektrolitler
- iii) Poliamin esaslı polielektrolitler

2.2.1 Poliakrilamid Esaslı Polielektrolitler:

Sentetik polielektrolitlerin yarısından fazlası poliakrilamid esaslıdır. Aynı zamanda bütün yüksek ve ultra yüksek molekül ağırlığına sahip ve kopolimerizasyon neticesinde üretilen polielektrolitlerin monomerlerinin birisini de poliakrilamid oluşturur. Akrilamid esaslı polielektrolitlerin %43.8'i anyonik olup büyük bir kısmını sodyum akrilat - akrilamid kopolimerleri oluşturur. Bu kopolimer poliakrilamidin kısmı hidrolizlenmesi veya iki monomerin direkt kopolimerizasyonu ile üretilir. Bu polielektrolitlerin hidrolizlenme derecesi de şarj yoğunluğunu gösterir. Katyonik polielektrolitlerin de %48.8'i poliakrilamid esaslı olup akrilamidin, amin veya kuaternize amin içeren monomerlerle kopolimerizasyonu sonucunda oluşurlar. Öte yandan poliakrilamid ile formaldehit ve dimetilaminin Mannich reaksiyonu sonucunda da katyonik polielektrolitler üretilebilmektedir.

2.2.2 Kuaternize Amonyum Esaslı Polielektrolitler

Düşük molekül ağırlığına sahip olan bu katyonik polielektrolitler % 100 şarj yoğunluğuna sahiptir. Bu grup içersinde en önemli üyesi dialil dimetilamonyum klorür olan DADMAC oluşturur.

2.2.3 Poliamin Esaslı Polielektrolitler

Poliamin esaslı polielektrolitler düşük ve orta molekül ağırlıklı katyonik polielektrolitler olup epiklorhidrin veya etilen diklorür ile aminlerden üretilirler. Ticari bakımdan en önemli olanı dimetilamin ile epiklorhidrin arasındaki polimerizasyon neticesinde üretilen ve EPI-DMA olarak adlandırılan polielektrolittir. Bu cins polielektrolitler genellikle yüksek molekül ağırlığına sahiptirler.

Tablo 2-4'de farklı şarj yoğunluğuna sahip belli başlı polielektrolitlerin yapıları verilmiştir.

Polielektrolitlerin çok bilinen bir özelliği ppm seviyelerinde kullanılmalarında dahi mevcut fonksiyonel grupları ile katı yüzeyi arasında ortak bağ oluşturmalarıdır. Bu bağın oluşumu, polielektrolitleri oluşturan her bir polimer zincirindeki binlerce iyonik olarak şarjlı gruplar üzerinden gerçekleşir. Bu iyonik gruplar kolloidal taneciklerin yüzeyi ile polielektrolit arasında şarj nötralizasyonu, hidrojen köprüleri ve van der Waals kuvvetleri yardımıyla bağlantı kurarlar [15,16].

Doğada yer alan mineraller ve onların işlenmesi sonucunda elde edilen kristal ürünler belli bir elektrostatik yüke sahiptirler. Bu elektrostatik yükün derecesi kristallerin tipine ve elektrolit ortamına bağlı olarak değişiklik gösterir. Şarjlı taneciklerin birbirlerini elektrostatik olarak itmesi veya çekmesi çözelti içerisinde yer alan iyon ve çözücü tarafından modifiye edilebilir. Polielektrolitlerin kullanıldığı durumda bu modifikasyon, mevcut polimer segmentinin sadece çok küçük bir kısmının tanecik yüzeyine adsorbe olması ile gerçekleşebilir. Tanecik yüzeyine olan bu adsorpsiyon söz konusu yüzeyin negatif, pozitif veya nötral şarja sahip olmasını sağlar.

Tablo 2-4 Belli Başlı Polielektrolitler ve Kimyasal Yapıları

Anyonik Polielektrolitler	Noniyonik Polielektrolitler	Katyonik Polielektrolitler
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{COO}^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_n$ Sodyum Poliakrilat	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$ Poliakrilamid	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{N}^+ \quad \text{Cl}^- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ PolyDADMAC
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3^-\text{Na}^+ \end{array} \right]_n$ Sodyum Polistrien Sülfonat	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \right]_n$ Polietilen Oksit	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Cl}^- \end{array}$ MAPTAC
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ AMPS	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$ Polivinil Alkol	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$ Poliamin
		$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \\ \text{C=O} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$ AMPAM
		$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$ EPI-DMA
		$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^- \end{array} \right]_n$ METAC

BÖLÜM 3. KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI ÜZERİNE TANIMLAR

3.1 Doygun Çözelti- Çözünürlük-Aşırı Doygunluk

Katı bir madde kendi çözeltisi ile yeterli bir süre temasta bırakılırsa, söz konusu çözelti çözünmüş halde bulunan katıya göre doymun bir duruma erişir. Bu şekilde katı fazı ile dengede bulunan bir çözeltiye doymun çözelti adı verilir.

Çözünürlük, az olmakla beraber her ne kadar tane büyüklüğüne ve basıncına bağılı olarak değişse de esas olarak sıcaklığa bağılıdır. Özellikle ilk iki faktörün etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. Dolayısıyla mevcut şartlar altında sıcaklıkta herhangi bir değişim olmadığı müddetçe katı ile sıvı faz arasında bir kütle aktarımı gerçekleşmez. Sıvı fazdan katı faza bir kütle aktarımının gerçekleşebilmesi için bir itici güce gereksinim vardır. Buda, çözelti konsantrasyonunun kristal yüzeyinin sınırındaki doymun çözeltiden daha derişik olması, yani aşırı doymun olmasıdır [17].

Bir sistemde kristallenecek maddenin faz çözünürlük ilişkileri aşırı doymunluğun yaratılma şeklini belirler. Bunları aşağıda ifade edildiği üzere, temel başlıklar altında toplamak mümkündür.

- Doymun bir çözeltinin sıcaklığının, doymunluk sıcaklığının altına indirilmesi
- Doymun bir çözeltinin buharlaştırılması
- Doymun bir çözeltinin, adyabatik olarak soğutulması
- Ortak iyonlu madde ilavesiyle çözünürlüğün düşürülmesi
- İkinci bir çözücü ilavesiyle çözünürlüğün düşürülmesi
- Kimyasal bir reaksiyon sonucu, ile aşırı doymunluk yaratılabilir.

Aşırı doymunluk farklı şekillerde ifade edilebilmektedir. Çözelti kristalizasyonu işlemlerinde aşırı doymunluğun ifadesi en çok kullanılan tanımlar şunlardır [18]

i) İtici konsantrasyon farkı:

$$\Delta C = C - C_0 \quad (3.1)$$

ii) Aşırı doymunluk oranı :

$$S = \frac{C}{C_0} \quad (3.2)$$

iii) Bağlı aşırı doymunluk :

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C_0} = S - 1 \quad (3.3)$$

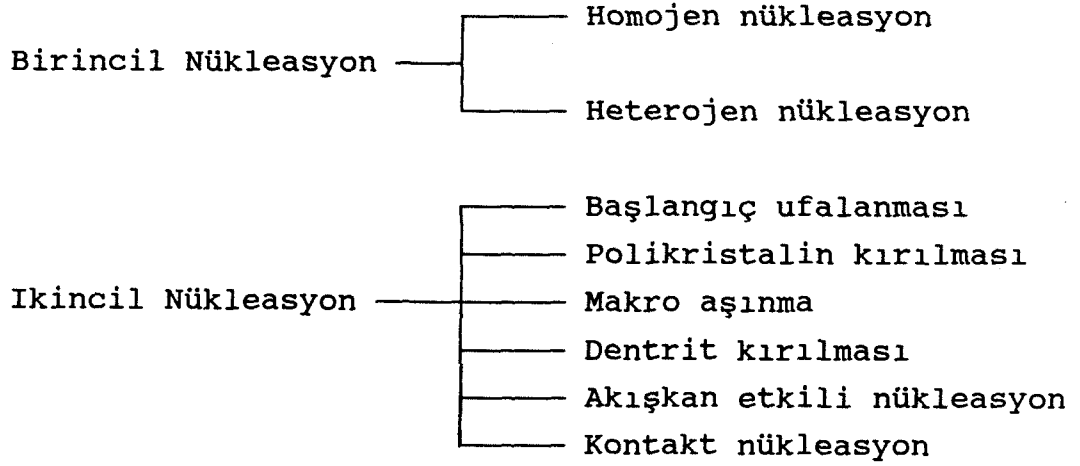
Aşırı doymun çözelti dengede olan bir çözelti olmadığından söz konusu çözeltinin denge durumuna erişmesi ancak kristalizasyon ile mümkündür.

Aşırı doymun çözeltilerden kristalizasyon iki adımda oluşan bir prosestir. Birinci adım nükleasyon yani yeni kristallerin doğumu, ve ikinci adım ise bu kristallerin büyüme kademeleridir. Bu iki adım arasındaki ilişkinin derecesi, bir kristalizör içindeki kristal ürünün boyutunu ve tane dağılımını belirler.

3.2 Nükleasyon

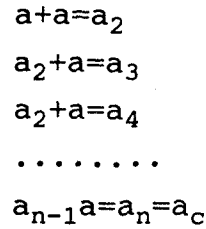
Aşırı doymun bir çözelti içinde kristal nüvelerinin oluşması olayına nükleasyon adı verilir. Aşırı doymun çözeltilerden nükleasyon oluşumu kendiliğinden veya magnetik alan, X ısınları, γ ışınları, ultrasonik ses gibi dış etkenlere bağlı olarak gerçekleşir. Ancak bu dış etkenlerin etkisi endüstriyel boyuttaki kristalizörler için pek geçerli değildir.

Nükleasyon mekanizmaları temelde iki ana grupta toplanabilir. Bu mekanizmalar aşağıda topluca şematik olarak gösterilmiştir [19].



3.2.1 Homojen Nükleasyon

Aşırı doygun çözeltilerde nüklei oluşumunun kendi kendine yani moleküllerin biraraya gelmesiyle oluşan nükleasyon biçimidir. Ancak bu olay gerçekleşmesi oldukça zor bir prosestir. Zira birkaç molekül, nüklei oluşturmak için biraya gelebilmekte ise de bunlar tekrardan çözünerek çözeltiliye geçebilmektedir. Ancak bin veya birkaç bin molekülün bir arada bulunması kararlı bir nüklei oluşumuna neden olur. Bu olayı aşağıdaki şekilde şematik olarak gösterebilmek mümkündür:



Bu ardışık durum kritik tane boyutuna (a_c) ulaşıncaya kadar devam eder. Bimoleküler katılma ile kritik nüklei boyutuna ulaşan tanecikler homojen nükleasyon olayının başlangıcını oluşturur.

Nüklei oluşum hızı birim zamanda, birim hacimde oluşan nüklei adedi olarak tanımlanır ve Arrhenius reaksiyon hız denklemi ile aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$B_0 = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \quad (3.4)$$

Nükleileri oluşturan yığınların büyümesi ise Gibbs-Thomson eşitliği ile verilebilir.

$$\ln \frac{C}{C^*} = \ln S = -\frac{2\sigma v}{kTr} \quad (3.5)$$

Normal olarak küçük yığınlar çözünür buna karşın büyük yığınlar ise kritik nükleî çapına erişinceye kadar büyür ve yeni bir faz oluşturur. Bu koşullar altında kritik nükleî oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi

$$\Delta G_{kr} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2} \quad (3.6)$$

olacaktır. Nükleasyon hızı bu koşullar altında viskozite etkisi de göz önüne alınarak düzenlenecek olursa

$$B_0 = A \cdot \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} + \frac{\Delta G_{viz}}{kT}\right] \quad (3.7)$$

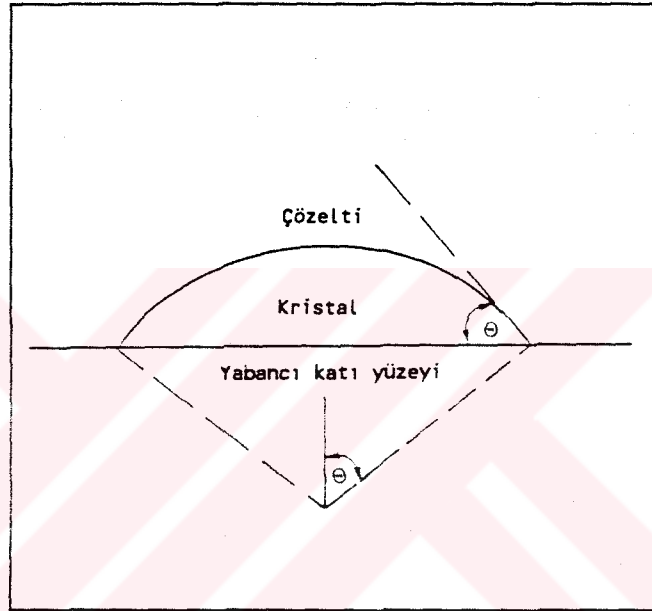
ifadesi ele geçer. Eşitlik (3.7)'den de görüleceği üzere nükleasyon hızı aşırı doymunluğun ve sıcaklığın artmasıyla artar, buna karşılık yüzey enerjisinin artmasıyla ise düşer. Homojen nükleasyonun pratikte gözlenmesi pek mümkün değildir. [19,20]

3.2.2 Heterojen Nükleasyon

Aşırı doymun çözeltilerden kristalizasyonda, ortamda yabancı maddelerin varlığı nükleasyon oluşumu için gerekli enerji bariyerini düşürür. Bu durumda nükleasyon, homojen sistemlerle karşılaştırıldığında daha düşük aşırı doymunluklarda gerçekleşir. Ancak, nükleasyonun gerçekleşebilmesi için ortamda yer alan taneciklerin boyutunun 10 nm'den daha büyük olması gerekir [17].

Bu koşullar altında yeni nükleiler yabancı maddelerin üzerinde oluşur. Öte yandan, ortamda yer alan ve katalizör görevi gören yabancı madde taneciklerinin yüzey kaliteside ayrıca önemlidir. Zira poroz yapıya sahip yüzeylerde nüklei oluşumu daha kolaydır.

Volmer'e [21] göre nükleasyon için serbest enerji değişimindeki azalma, kristal ile yabancı madde yüzeyi arasındaki açığa bağlıdır.



Şekil 3-1 Kristal-Yabancı Madde Ara Yüzeyini Şematik Gösterimi

Bu görüş aşağıdaki şekilde formüle edilmiştir:

$$\Delta G_{hom} = \phi \Delta G_{het} \quad (3.8)$$

$$\phi = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \quad (3.9)$$

Bu denklemden de görüleceği üzere eğer temas açısı sıfır ise herhangi bir aktivasyon enerjisine gerek yoktur. Ancak bu durum pratikte pek karşılaşılan bir durum değildir.

3.2.3 İkincil Nükleasyon

İkincil nükleasyon, bir kristalizör içinde nükleasyon neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni nüvelerin oluşumu olarak tanımlanır [19,22,23,24].

İkincil nükleasyon mekanizmasını açıklamak için pek çok teoriler ortaya koyulmuştur. Bu teoriler genel olarak iki kategoride toplanabilir.

3.2.3.1 Ana Kristal Orjinli İkincil Nükleasyon.

Bu tip nükleasyon aşağıda kısaca açıklanan şekillerde ortaya çıkar.

- Başlangıç ufalanması: Ana kristalin üzerinde ana çözeltinin kuruması veya taşıma sırasında kırılmalarla oluşmuş zayıf kristallerin, ayrılması neticesinde oluşur. Kritik nüklei çapından daha büyük olan bu tanecikler kristalizör içersinde bağımsız birer nüklei olarak, davranım gösterirler.
- İğne kırılması: Yüksek aşırı doymunluklarda kristal yüzeyindeki büyümenin iğne veya dentritik olması şeklinde ortaya çıkar. Oldukça zayıf olan bu kristaller kırılarak kristalizör içersinde nükleasyon birimleri oluşururlar. Çok daha yüksek aşırı doymunluklarda ise polikristal agregatları oluşur. Bunlarda benzer şekilde kırılarak nükleasyon için aktif merkezler oluştururlar.
- Çarpışma ufalanması: Yüksek karıştırma hızlarında büyümekte olan kristallerin özellikle kenarlarından ve zayıf noktalarından kırılarak aşınmaya uğramasıdır. Bu olayın neticesinde kristaller genellikle yuvarlak bir yapı kazanırlar. Ancak, bu tip ufalanmanın derecesi mevcut kristalin sertliğine, sistemin aşırı doymunluğuna ve kristalizör içinde kalma süresine bağlıdır. Bu ufalanma neticesinde oluşan ve boyutları 1 ile 4 μm arasında olan nükleiler aşırı doymunluktan etkilenmezler. Bu durum, kristalizör içersinde iki farklı büyüme karakteristiğinin ortaya çıkmasına neden olur [25,26].

- Kontakt nükleasyon: Bir kristalizör içinde olabilecek ikincil nükleasyonun esas kaynağını oluşturur. Kristalizör içinde yer alan kristallerin birbirleriyle, karıştırma elemanı ve kristalizör çeperleri ile çarpışması neticesinde oluşur. Ancak karıştırıcı elemanı ile kristal arasındaki çarpışmadan meydana gelen ufalanmanın derecesi diğerleri ile karşılaştırıldığında oldukça fazladır. Bu ufalanma neticesinde açığa çıkan ikincil nükleiler, boyuta bağlı büyüme ve büyüme saçılması gösterirler. Aynı zamanda belli bir boyutun altında olan nükleilerde ya hiç büyümeyebilirler veya çok yavaş büyürler [27,28,29].

3.2.3.2 Sıvı Faz İçinde Yer Alan Katı Orjinli İkincil Nükleasyon

- Safsızlık konsantrasyon gradyenti: Bu teoriye göre bir akışkan içersinde yer alan bir kristalin yakınında yerel aşırı doymunluk oluşur buda yeni kristal nükleilerinin oluşumuna sebep teşkil eder.

Çözeltide yer alan çözünmemiş safsızlıkların bu nükleasyon hızını azalttığı bilinmektedir [30,31,32,33]. Bazı safsızlıklar ise kristal yüzeyine bağlanır ve böylece nükleasyon olasılığını artıran bir konsantrasyon gradyenti oluşur. Söz konusu teori ile ilgili olarak deneysel kanıtlar, Pb^{+2} safsızlığı varlığında KCl nükleasyonu için ortaya koyulmuştur. Çözeltinin karıştırılması safsızlık gradyentinin ortadan kalkmasına ve nükleasyon hızının düşmesine sebep olur.

- Akışkan etkili nükleasyon: Aşırı doymunluğun yüksek, dolayısıyla dentritik büyümenin etkin olduğu sistemlerde akışkanın kristal yüzeyinde kayması sırasında oluşan gerilmelerin etkisi ile söz konusu dentritleri kristal yüzeyinden koparması şeklinde ortaya çıkan bir durumdur. Kırılma neticesinde oluşan bu taneciklerde ikincil nükleasyonun temelini oluşturur [34,35].

3.3 Kristal Büyümesi

Kristal büyümesi ile ilgili olarak ortaya koyulmuş teorilerin belli başlıları aşağıda verilmiştir [36,37,38]

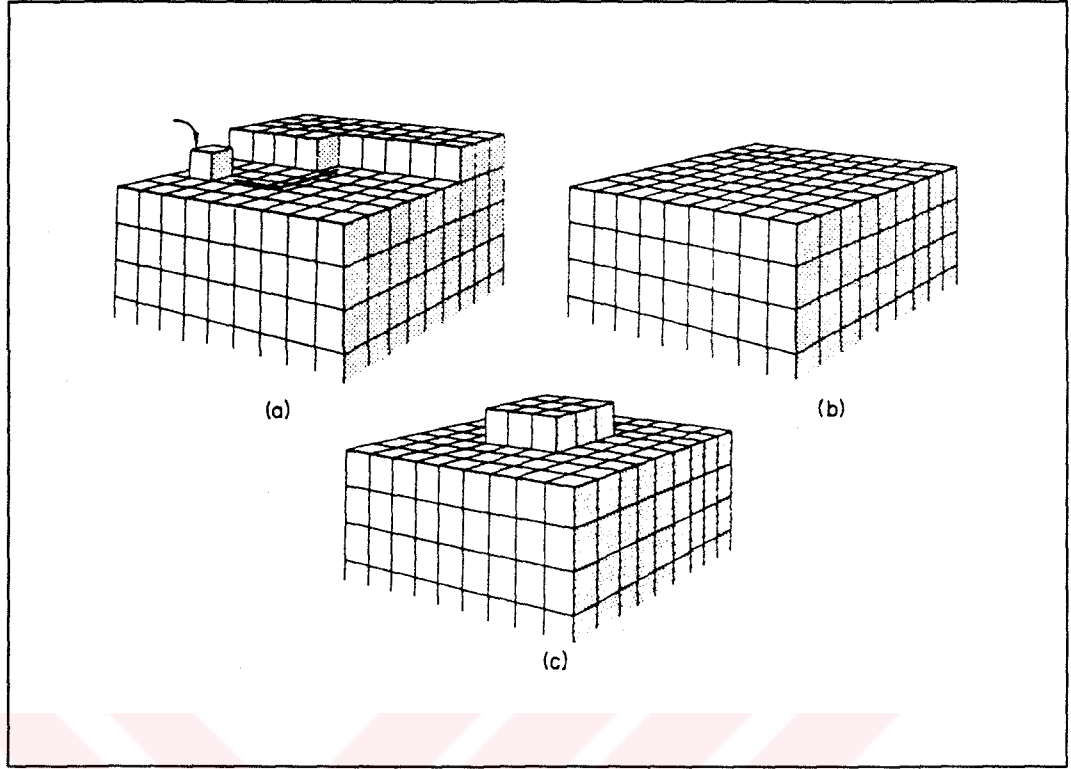
3.3.1 Yüzey Enerji Teorisi

Gibbs tarafından ortaya konulmuş olan bu teori, kristal büyümesini açıklamak için ortaya atılmış teorilerin ilklerindendir. Aşırı doymun bir çözeltiden kristalin minimum yüzey enerjisine sahip olacak şekilde büyüdüklerini ifade eder. Her ne kadar kristallerin farklı yüzeylerinin farklı hızlarda büyümesini açıklayabilmekte ise de sayısal hesaplama uygun olmadığından pek fazla kullanım alanı bulmamaktadır.

3.3.2 Adsorbsiyon Tabakası Teorisi

Bu teori yüzey enerjisi teorisi gibi termodinamik temele dayanmaktadır. Gibbs-Volmer teorisine göre, kristallenecek katı madde birimleri kristal yüzeyine vardıklarında derhal kristal kafesine yerleşmezler buna karşılık serbestlik derecelerinden birini kaybeder ve kristal yüzeyi üzerinde serbestçe göç ederler. Böylelikle çözelti ile yüzeydeki tabaka arasında dinamik bir denge oluşur. 1 °A ile 10 °A arasında bir kalınlığa sahip olan bu adsorbsiyon tabakası veya diğer adıyla üçüncü faz kristal büyümesi ve ikincil nükleasyonda oldukça önemli bir rol oynar.

Atomlar, iyonlar ve moleküller kristal kafesi üzerindeki çekim kuvvetinin en fazla olduğu aktif merkezlerden yapıya bağlanırlar. İdeal koşullarda bu yapı oluşturunca adımlar tüm yüzeyi kaplayıncaya kadar devam eder (Şekil 3-2).



Şekil 3-2 Bir Kristalin Hatasız Büyüme Şekli
 (a) İstenilen pozisyonda hareket, (b)
 Tamamlanmış bir katman, (c) Yüzey nükleasyonu

Bir kristalin büyüme hızı, adsorbsiyon tabakasının oluşum hızına ve katı madde birimlerinin kristal kafesi tarafından yakalanma hızına bağlıdır. Buna göre a alanına ve v hacmine sahip bir nüklei için serbest enerji değişimi

$$\Delta G = a\gamma + v\Delta G_v \quad (3.10)$$

olarak verilebilir. Bu nükleinin h yüksekliğinde ve r yarıçapında dairesel bir disk olduğu varsayılırsa

$$\Delta G = 2\pi r h \gamma + Q\pi r^2 h \Delta G_v \quad (3.11)$$

olacaktır. Kritik nüklei çapı

$$r_c = -\frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.12)$$

$$r_c = -\frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.12)$$

olması durumunda

$$\Delta G_{krit} = -\frac{\pi h \gamma^2}{\Delta G_v} = \frac{\pi h \gamma^2 v}{kT \ln S} \quad (3.13)$$

ve büyüme hızı ise

$$J = B \cdot \exp\left[-\frac{\pi h \gamma^2 v}{k^2 T^2 \ln S}\right] \quad (3.14)$$

olacaktır.

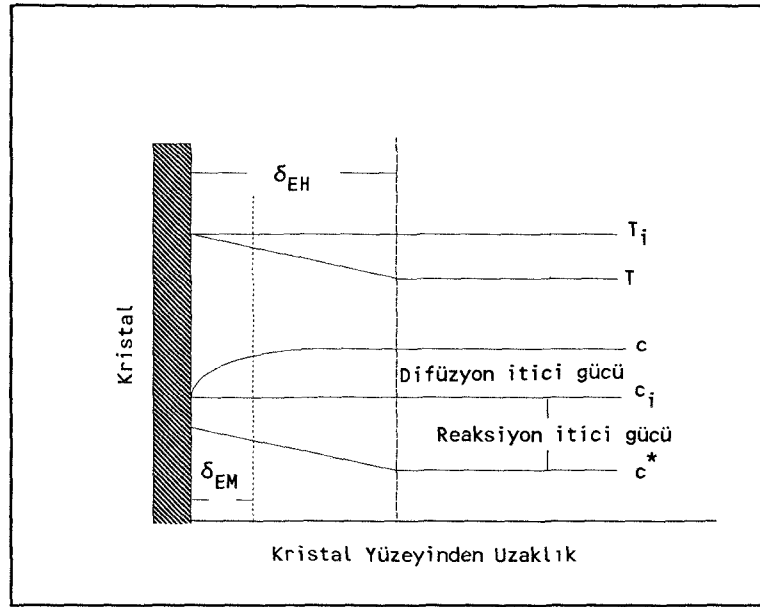
3.3.3 Difüzyon Teorisi

Noyes ve Whitney tarafından ortaya konulmuş olan bu teori, herhangi bir kristal yüzeyine olan madde birikimini difüzyon prosesi olarak tanımlar. Aynı zamanda kristalizasyonu çözünmenin tersi olarak görerek her iki prosesin hızlarının katı madde yüzeyi ile çözelti arasındaki konsantrasyon farkı tarafından belirlendiğini kabul eder.

$$\frac{dm}{dt} = k_m A (c - c^*) \quad (3.15)$$

Bu teori Berthoult [39] ve Valetton [40] tarafından kısmen değiştirilmiştir. Buna göre söz konusu kütle birikiminin, katı madde moleküllerinin sıvı fazdan kristal yüzeyine olan transferini bir difüzyon prosesi ile, ve bu moleküllerin kristal kafesinde bir yer bulup yerleşmelerinin ise birinci dereceden bir reaksiyon ile gerçekleştiğini ifade ederler. Daha sonraki çalışmalar reaksiyon kademesinin birinci dereceden farklı olduğunu göstermiştir.

Şekil 3.3'de aşırı doymun çözeltide bulunan bir kristalin yüzeyinde oluşan ısı transferi ve kütle transferi sınır tabakalarıyla, bu tabakalardaki sıcaklık ve konsantrasyon değişimleri görülmektedir.



Şekil 3-3 Kristal Yüzeyindeki Sıcaklık ve konsantrasyon Değişimleri

Yukarıda bahsi edilen difüzyon ve reaksiyon kademeleri aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (c - c_i) \quad (3.16)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (c_i - c^*)^r \quad (3.17)$$

Bu olay sonucunda ortaya çıkan ısı, yüzeyde bir ısı transferi sınır tabakası oluşturmakta, sıcaklık değişiminden dolayı da doyumluk konsantrasyonu az da olsa etkilenmektedir. Ancak, fazlar arasındaki yüzey konsantrasyonunun ölçülmesi çok zor olduğundan, toplam kristal büyüme hız ifadesi aşağıdaki hali ile kullanılması tercih edilmektedir.

$$R_G = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = K_G (c - c^*)^g \quad (3.18)$$

Buradan da görüleceği üzere $g=1$ olduğu durumda büyüme hızı difüzyon kontrollü ve $g>1$ olduğu durumda ise büyüme hızı reaksiyon kontrollüdür.

Eşitlik (3.16)'de gösterilen difüzyon kademesi aşağıdaki genel eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\frac{k_d \cdot L}{\rho_s D} = Sh = A \cdot Re^a Sc^b \quad (3.19)$$

Burada Sh, Sherwood sayısını, Re, Reynold sayısını ve Sc ise Schmidt sayısını ifade etmekte olup

$$Re = \frac{u \cdot L_x}{\nu} \quad (3.20)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_k} \quad (3.21)$$

eşitlik (3.18)'de verilen K_G , iki farklı işlemin sonucunda oluşup, tam olarak bilinmemesine rağmen difüzyon sabiti k_d ile aynı değişkenlere bağlı olduğu kabul edilir. Yukarıda verilen eşitliklerden de açıkça görüleceği üzere, kütle transfer katsayısı viskozitenin bir fonksiyonudur.

Öte yandan kristal büyümesini, difüzyon ve yüzey reaksiyonunun her ikisi de etkilemektedir. Ayrıca karıştırma hızının da kristal büyümesi üzerinde önemli bir etkisi mevcuttur.

Karıştırma hızının artırılmasıyla kristal yüzeyindeki kütle transferi sınır tabakasının inceltilmesi ve dolayısıyla, difüzyonun kristal büyüme hızına etkisinin azaltılması mümkündür. Sitrik asit kristalizasyonuna karıştırma hızının etkisi üzerine yapılan bir çalışmada [41], düşük karıştırma hızlarında kristal büyümesinin, difüzyon ve yüzey reaksiyon kademelerinin ortak etkisi altında, buna karşın yüksek hızlarda ise yüzey reaksiyonu kademesinin etkisi altında meydana geldiği gösterilmiştir. Öte yandan, sıcaklık da kristal büyüme hızını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Konu ile ilgili olarak ortaya koyulan bazı proseslerde, düşük sıcaklıklarda kristal büyüme hızını yüzey reaksiyonu, yüksek sıcaklıklarda ise difüzyon kademesinin kontrol ettiği saptanmıştır [42].

3.4 Habit Modifikasyonu

Bir kristalin iç yapısı, yani periyodik kafes sistemindeki atomların ve moleküllerin yerleşimi, kristalin dış görünümünü belirlemesi açısından önemlidir. Kristalin sahip olduğu görünüm, veya yapısal değişikliklere göre alacağı görünüm, kristal habitı olarak isimlendirilir.

Kristal habitı aşırı doygunluk, sıcaklık, pH, safsızlık gibi dış etkenlere ve kristal hataları gibi iç etkenlere bağlı olarak modifikasyona uğrar veya uğratılabilir. Bu etkenlerin varlığında oluşacak habit, söz konusu kristalin sahip olduğu farklı kristalografik yüzeylerin büyüme hızlarının bir sonucu olarak ortaya çıkar.

Öte yandan bir kristalin büyümesini belirleyen yüzeyler bir polariteye sahip olabilir. Bu durumda kristali oluşturan yüzeylerin, dolayısıyla moleküllerin polariteleri, söz konusu kristalin büyümesi sırasında alacağı şekilli etkiler. Örneğin suksinik asit molekülünde hem kuvvetli hem de zayıf polar gruplar yer alır. Bunlardan kuvvetli polar gruplar olan hidroksikarboksilik gruplar {001} yüzeyine bağlanırken, hidrokarbon zincirleri ise {100} ve {010} yüzeyine bağlanır. Böylelikle kristal farklı polariteye sahip yüzeyler tarafından sınırlandırılmış olur [43].

Habit modifikasyonda, aşırı doygunluk, pH ve safsızlık gibi birden fazla değişkenin bir arada olması durumunda ise kombine etki söz konusudur.

Aşağıda kristalizasyon ortamında yer alabilecek katkıların etkisine, ve kristallenen maddenin kristal hatalarına bağlı olarak ortaya çıkabilecek habit üzerinde kısaca durulmuştur.

3.4.1 Katkı ve Safsızlık Etkisine Bağlı Habit Oluşumu

Kristalizasyon proseslerinde ortamda safsızlıkların yer alması, kristalizasyonu ve kristal yapısını önemli şekilde etkilemektedir. Bunların bazıları büyümeyi engellemekte, bazıları ise hızlandırmaktadır. Bir kısım safsızlıklarda, söz konusu kristalin belirli kristalografik yüzeylerini etkileyerek, kristal şeklinin değişmesine sebep olmaktadır [44,45,46,47].

Safsızlıklar kristal büyümesini çeşitli şekillerde etkileyebilmektedirler. Özellikle, kristal-çözelti ara yüzeyinde adsorblanmış tabakanın karakteristiklerini değiştirmek suretiyle büyüme ünitelerinin yüzeyle birleşmelerini de kontrol edebilirler. Bir kısım safsızlıklar da kristalin belirli yüzeylerine adsorblanarak o yüzeyi bloke edebilir ve yüzeydeki iki-boyutlu büyüme tabakalarının hareketini engelleyebilirler. Kafes yapıları mevcut kristalle benzer olan safsızlıklar kristal yüzeyine yapışarak birikebilir, veya kimyasal bir etkileşme ile kristallerin değişik yüzeylerinin enerjilerini değiştirebilirler [48].

Kristalizasyon ortamında yer alan safsızlıklar organik veya inorganik kökenli olabilir. Bunların cins ve konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı habit oluşumları gözlenir. Özellikle organik boyarmaddelerin inorganik tuzların habit oluşumunda önemli etkileri uzun zamandan beri bilinmektedir. Buckley [49] çok sayıda tuz için istenilen habit değişimlerini oluşturmak üzere, gerekli olan katkıların cins ve konsantrasyonlarını yaptığı çalışmalarında özetlemiştir.

Organik yüzey aktif maddeler kristal habitlerini değiştirmek için sıkça kullanılan maddeler arasındadır. Bu söz konusu yüzey aktif maddeler anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç değişik yapıda yer alırlar. Çok bilinen anyonik yüzey aktif maddeler alkil sülfatlar,

alkan sülfatlar ve aril sülfonatlarıdır. Katyonik yüzey aktif maddeler ise genellikle kuaterner amonyum tuzu esaslı maddelerdir. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler başlı başına habit oluşumuna sebep olurken, non iyonik yüzey aktif maddeler ise sadece habit modifiye edici olarak iş görürler.

Öte yandan polivinil alkol, poliakrilatlar, poliglutamatlar, polistiren sülfonatlar, aljinatlar, poliakrilamidler gibi polimerik maddelerle, sodyum karboksimetilselüloz, jelatin ve fosfoprotein gibi uzun zincirli proteine benzer maddeler de uygulama sahası bulan katkılardır. Sodyum trifosfat, sodyum pirofosfat, fosforik asidin organik türevleri, sitrik, suksinik, tartarik asit gibi düşük molekül ağırlıklı organik asit ve bunların türevleri de kullanışlı habit oluşturmuculardır [20].

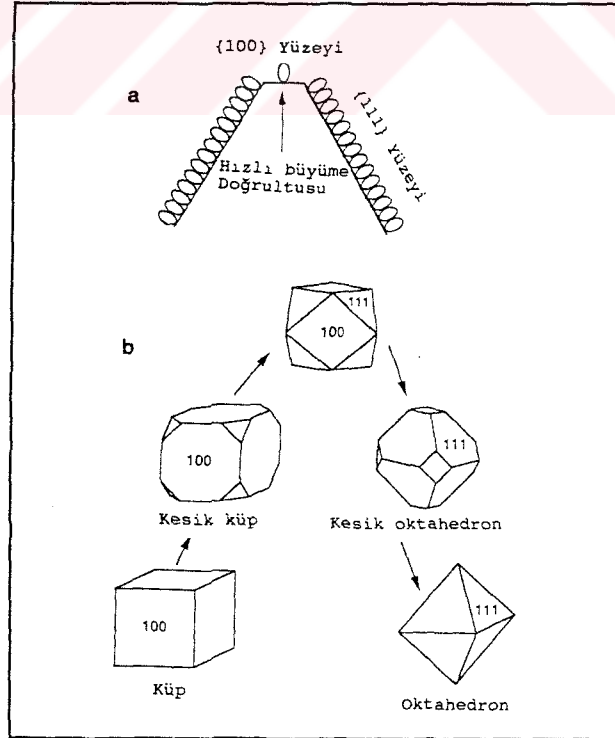
Kristalizasyon ortamında, eser miktarda yabancı katyonların ve anyonların bulunması, inorganik tuzların kristal habitleri üzerinde önemli etkileri vardır. Bunların bir kısmı benzer iyonik çaplar ve yüklerin bir sonucu olarak, latiste basit yer değiştirme mekanizması ile etki ederler. Kalsiyum tuzlarında Ca^{+2} için Cd^{+2} veya magnezyum tuzlarında Mg^{+2} için Ca^{+2} bunun tipik örneğini oluşturur. Üç değerlikli katyonlar, özellikle Cr^{+3} ve Fe^{+3} , amonyum ve potasyum dihidrojenfosfat gibi tuzların morfolojisi üzerinde kuvvetli etkileri olduğu tespit edilmiştir [50,51,52]. $Fe(CN)_6^{-4}$ gibi kompleks katyonlarında, sodyum klorür üzerinde olduğu gibi inorganik tuzlar üzerinde önemli bir etkisi vardır. Örneğin 1 ppm den daha düşük konsantrasyonlarda bile kübik kristal yapı yerine şiddetli dentritik yapı meydana getirirler.

Tablo 3-1'de çeşitli tuzlar üzerine değişik katkıların etkisi gösterilmiştir [48].

Tablo 3-1 Kristallerin Büyüme Hızına Etki Eden Bir Kısım Katkıları

Kristal	Katkı Maddesi
AgCl	NH_3 , HgCl_2 , pridin, boyarmadde
BaCl ₂	Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Na^+
CaSO ₄	H_3PO_4 , Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3} , SiO_2 , Mn^{+2}
H_3BO_3	KMnO_4 , jelatin, kazein
LiCl	Mn^{+2} , Cd^{+2} , Sn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2}
MgSO_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_3BO_3 , Na_2HPO_4
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Cr^{+3} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+2}
PbCl ₂	Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Na^+ , dekstrin
$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$	Cr^{+3} , benzoik asit
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$	Cu^{+2} , boyarmadde

Öte yandan kristalizasyon ortamında yer alabilecek organik veya inorganik katkıları yukarıda da bahsedildiği üzere kristal yüzeyine seçimli olarak adsorblanabilir. Bu durumda kristalin belli yüzeyleri daha hızlı veya daha yavaş büyür ve sonuçta kristal çok farklı bir görünüm kazanır. Şekil 3-4'de su moleküllerinin AgI'nin {111} yüzeyine tercihli olarak adsorblanması neticesinde kübik yapıdan oktahedron yapısına dönüşümü gösterilmiştir [53].



Şekil 3-4 Su Moleküllerinin AgI Kristalinin {111} Yüzeyine Spesifik Adsorbsiyonu

3.4.2 Kristal Hatalarına Bağlı Habit Oluşumu

Kristal hatalarından kaynaklanan habit oluşumu da en az katkı maddelerinin ki kadar önemlidir. Zira, kristal hataları termodinamik bakımdan kararlı olan yapılar değildirler. Bunların varlığı kristalin serbest enerjisinin artmasına neden olur.

Kristal hataları, yapıdan tamamen yok edilmeleri olanaksız olduğundan genellikle yarı kararlı konumları alma eğilimi gösterirler. Buda, kristal görünümünün farklılık kazanmasına neden olur.

Genel olarak bir kristal kafesinde nokta, çizgi ve sınır hataları olmak üzere üç değişik tipte kristal hatasına rastlanır. Aşağıda bu tip hataların oluşum nedenleri üzerinde kısaca durulmuştur.

3.4.2.1. Nokta Hataları

Kristal kafesinde atom boşluğu, atom yer değiştirmesi veya fazla atom bulunması durumunda ortaya çıkan hatalardır. Bunlar ortaya çıkış şekillerine göre değişik şekillerde adlandırılırlar:

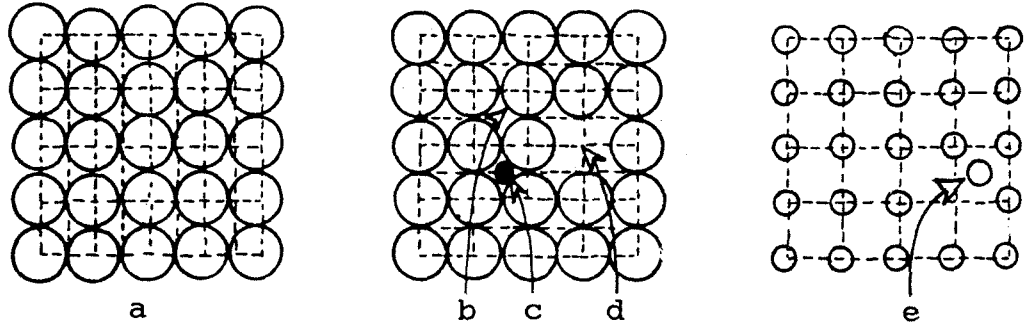
-Boşluk Hataları: Kristal kafesinde yerinde bulunmayan atom veya atomlardan kaynaklanan hatadır. Bu durum genellikle atomların hatalı olarak yığılması esnasında ortaya çıkar.

-Schottky hataları: Boşluk hatalarına çok benzemekle birlikte elektrik yük dengesi nedeniyle birleşik olarak bulunurlar. Ayrı işaretli iki iyon boşluğu şeklindedir.

-Arayer Hataları: Atom yığın katsayılarının düşük olduğu kristal yapılarında, fazladan bir atomun bu yapıya girmesi ile ortaya çıkar. Eğer arayer atomu, kristali oluşturan atomlardan daha küçük değilse o zaman kristalin şeklinin bozulması neden olur.

-Frenkel Hataları: Kristal kafesinde yer alan bir iyonun yerinden çıkıp bir arayer atomu geçmesi ile ortaya çıkar.

Yukarıda kısaca açıklanmaya çalışılan belli başlı nokta hataları Şekil 3-5'te gösterilmiştir.

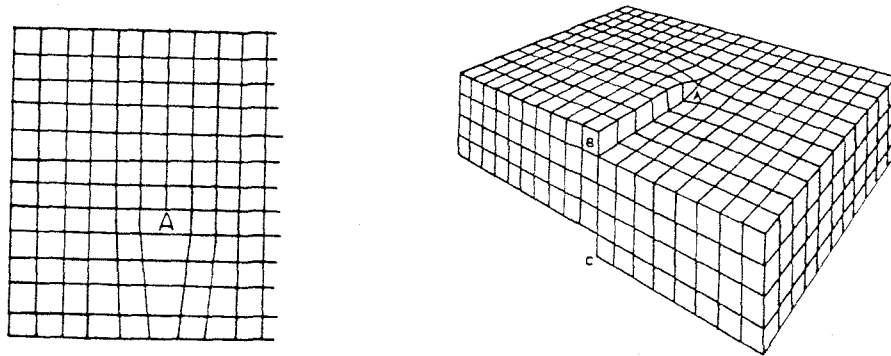


Şekil 3-5 Belli Başlı Nokta Hatalarının Şematik Gösterimi
a) Mükemmel Kristal, b) Yer değiştirmiş safsızlık, c) Arayer atomu, d) Scottky Hatası, e) Frenkel Hatası

3.4.2.2. Çizgi ve Sınır Hataları

Çizgi hataları kristal yapısının oluşumu esnasında iki atom düzlemi arasına herhangi bir uygunsuzluk nedeniyle fazladan atom düzleminin girmesi sonucunda oluşan hatalardır. Bu tip hatalar kristallerde en çok rastlanan hata olup kenar ve vida dislokasyonu şeklinde ortaya çıkar.

Dislokasyon çizgisi ya kristal yüzeyinde sona erer veya kristal içinde kendi üzerine kapanır. Şekil 3-6'da çizgi hatalarından sıkça karşılaşılanlar örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3-6 Çizgi Hatalarının Şematik Gösterimi

BÖLÜM 4. ÇALIŞMANIN TEORİK PRENSİPLERİ

Kristal büyüme teorilerinde genellikle ihmal edilen önemli değişkenlerden biri, kristal yüzeyinde yer alan elektriksel potansiyel olarak ifade edilen şarjdır. Bu şarjin değişimine bağlı olarak kristal etrafında oluşan elektriksel çift tabaka, kristalin nükleasyon, büyüme, kristal şekli, aglomerasyon özellikleri gibi teknolojik olarak önemli olan birçok kademesini etkiler.

Borik asit kristalleri kendi doymuş çözeltisi içerisinde ortalama -14 mV'luk zeta potansiyel değerine sahiptir. Ancak, yapılan zeta potansiyeli ölçümleri sırasında mevcut kristallerden bazılarının çok daha yüksek zeta potansiyeli değerine sahip oldukları da gözlenmiştir. Bu durum, bir kristal topluluğu içerisinde yer alan farklı kristallerin yüzeylerinde birbirinden farklı elektriksel bir yük dağılımının olduğunu göstermektedir. Bu etki, en basit şekliyle bir cam veya kağıt üzerine dökülen borik asit kristallerinin bazılarının şiddetle sıçraması şeklinde görsel olarak görülebilmektedir. Deneysel olarak gözlenen elektriksel yük dağılımının, tane boyutuna ne derece bağlı olduğunu bu kademede söylemek pek mümkün değildir. Ölçümlerin yapıldığı ortalama 15 μ m'luk borik asit kristallerinde tespit edilen bu şarj dağılımı, oluşum nedenine bağlı olarak tane boyutu ile artabilir veya azalabilir. Ancak gerçek olan tek nokta, tüm kristallerin aynı yüzey şarjı işaretine sahip olmalarıdır.

Yukarıda kısaca açıklanmaya çalışılan bu etkinin kristalizasyon mekanizmasını ne yönde etkileyebileceği her bir kademe göz önüne alınarak aşağıda incelenmiştir.

4.1. Yüzey Şarjının Nükleasyon Üzerine Olan Etkisi

Aşırı doymuş bir çözeltide nükleasyon olayının olabilmesi için belli bir boyutun altındaki moleküler oryantasyonların giderek büyümleri ve kritik nükleî çapı denilen bir boyuta gelmeleri gerekmektedir. Bu olayın fiziksel temelleri Bölüm 3.2'de ve literatürde detaylı olarak açıklanmıştır [20,21,54,55,56].

Yüzey şarjının nükleî oluşumu üzerindeki etkileri ile ilgili olarak, tarafımızdan ortaya koyulan görüşleri iki temel başlık altında toplamak mümkündür.

- Eğer nükleî altı boyutuna sahip taneciklerde yüzey şarjı mevcutsa, stabil nükleî olarak kabul edilen kritik nükleî çapına erişilmesi için gerekli moleküler oryantasyonlara karşı bir direnç oluşacaktır. Diğer bir deyişle, aynı elektriksel yüke sahip doğum halindeki iki nükleî nüvesi birbirini elektriksel olarak iterek büyümeyi engelleyecektir. Bu durum gözönüne alındığında, istatistik olarak mevcut nüvelerin kritik nükleî boyutuna erişmeleri güçleşecek yada diğer bir deyişle daha yüksek aşırı doymuşluklara gereksinim olacaktır.

- Diğer bir görüş şekli ise, buna tam aksi yöndedir. Buna göre, polar yapıllı bi molekül büyürken, oryantasyonlar tek yönlü olursa nüve üzerinde bu yönlenme dolayısıyla oluşan elektriksel şarj, molekülün aksî şarjlı grupları daha hızlı çekmesine sebep olacaktır. Bunun sonucu olarak da, önceki düşüncenin aksine kritik nükleî boyutuna ulaşılması daha erken olacaktır.

Yukarıda ifade edildiği üzere, birinci görüş nükleasyonun yavaşlayacağını varsaymasına karşılık ikinci görüş nükleasyonun hızlanacağını göstermektedir. Borik asit için hangi görüşün geçerli olacağını söylemek kolay değildir. Ancak metastabil bölge genişliğinin 1°C civarında olması nükleasyonun hızlı olduğunu göstermektedir.

Metastabil bölgesi dar olan tuzlar genellikle kübik sistemde kristalize olan susuz yapıda, tek değerli NaCl, KCl, NH₄Cl, NaNO₃ gibi tuzlardır [57].

Triklinik sistemde kristalize olan borik asitin, diğer tuzlarda sık karşılaşılmayan yüksek şarjına karşılık düşük metastabil bölge genişliği göstermesi, ikinci varsayımın doğru olabileceğini işaret etmektedir. Öte yandan borik asitin molekül yapısının incelenmesinden de görüleceği üzere dışa doğru yönelmiş -OH grupları ve bu tabakaya bir üstteki tabakanın Cowley [58] tarafından açıklandığı gibi nisbeten zayıf B-O birleşmesiyle bağlanması bu mevcut görüşü destekler durumdadır.

Birçok polielektrolit son yıllarda farklı kristallerin ve amorf yapıdaki maddelerin büyümesini ve nükleasyonunu engellemek üzere kullanılmıştır [59]. Fonksiyonel gruplarıyla kristallenen yüzeylere bağlanan bu maddeler çoğunlukla nükleasyonu geciktirme etkisi yaratmaktadır [60]. Nükleasyonun hızlı olmasının, kristalizasyon sonunda elde edilecek ürünün tane boyutunu azalttığı bilinmektedir. Bu durum göz önüne alındığında, borik asitin yüzey şarjının anyonik polielektrolitlerle artırılması, katyonik polielektrolitlerle azaltması veya ters şarj verilmesi suretiyle nükleasyonun kontrol edilebileceği görüşü ortaya çıkmaktadır. Burada kontrol parametresi olarak ön görülen durum, nükleasyonun yavaşlatılması gibi yükseltilmeside olabilir.

Konu ile ilgili olarak kristallenen maddelerde benzer başka çalışmaya rastlanmamasına rağmen çöktürme olaylarında bu mekanizma çok az sayıda da olsa bazı maddeler için incelenmiştir [61,62]. Van der Leeden BaSO₄ çöktürülmesinde ortama yüzeyin zeta potansiyelini değiştirmek üzere ilave edilen ve ortalama molekül ağırlığı 1000 ile 3500 arasında değişen polifosfonatların nükleasyonu geciktirdiğini göstermiştir [62,63]. Aynı zamanda Leeden ve çalışma arkadaşları, daha yüksek molekül ağırlığına sahip

polielektrolit kullanılması durumunda, kristal yüzeyindeki adsorbsiyonun gelişi güzel olacağını ve büyümenin ancak aktif gruplar civarında olacağını savunmaktadırlar. Ancak bu fikrin ne derece doğru henüz ispatlanmış değildir.

4.2. Yüzey Şarjının Kristal Büyümesi Üzerine Etkisi

Borik asit, daha önce birçok araştırmacı tarafından gösterildiği gibi [6,58] tabakalı bir yapıda büyümektedir. Ancak bu tabakalı yapı Zachariasen [5] tarafından da açıklandığı gibi mükemmel olmayıp (Şekil 2.1 da verilen moleküler yapı göz önüne alınarak) Ovi atomu 0.11 °Å kadar düzlem dışına kaymaktadır. Bu kayma kristal büyümesi sırasında giderek önem kazanmakta ve bir alt tabakadaki bor atomuna bağlanacak oksijen atomları için sterik engellenme oluşturmaktadır. Bu nedenle başlangıçta düzgün büyüyen kristaller bir müddet sonra mevcut düzgün yapıyı terk ederek farklı doğrultularda büyümeye başlamaktadır. Kristal yapısında görülen bu farklılaşma neticesinde, büyük bir olasılıkla, kristalin dış kısmında yer alan -OH grupları tarafından desteklenen bir yüzey şarjı oluşmaktadır. Sterik engelleme dolayısıyla oluşan bu yüzey şarjı, kristalin ancak belli noktalarından büyümesine izin vermekte ve kristal yüzeyine dik doğrultuda gelişen dentritlerin oluşmasına neden olmaktadır. Gerçektende daha önceki çalışmalar borik asitin her türlü aşırı doygunlukta dentritik büyüdüğünü göstermiştir [2,64,65]. Dentritik büyümenin en önemli sakıncası, sürekli kristalizasyon ortamında ikincil nükleasyona yol açması ve buna bağlı olarak da görünür tane boyutunun küçülmesidir. Yine bu dentritik büyüme sırasında sterik engellemenin etkisiz olduğu mesafede, dentrit yüzeyinden başka doğrultularda, yeni dentritler oluşmakta ve bunların, içlerinde çözelti hapsedilecek şekilde (inklüzyon) kendi kendini kapatması ile yeni oluşumlar ortaya çıkmaktadır. Bu olay ise kristalin depolama ve nakliye sırasındaki kekleşme eğilimini artırmaktadır.

Birçok araştırmacı [66,67] nedenini çok açık olarak ortaya koymamalarına rağmen, yüzey aktif maddelerin kullanılmasıyla inklüzyonun engellenebileceğini göstermişlerdir. Bu sonuçlar borik asit için tarafımızdan da benzer şekilde ortaya konulmuş olup, söz konusu kristal büyüme şekli, yüzey elektriksel yüklerin etkisiyle açıklanmaya çalışılmıştır [8]. Yukarıda açıklanan varsayımlar doğru olduğu takdirde, sterik engellemeler dolayısıyla oluşan yüzey şarjı polielektrolitlerle bloke edilecek ve büyümenin daha düzgün bir yapıda olması gerekecektir. Bu çalışmanın temel amacı da, yüzey şarjı etkisinin yoğun olarak görüldüğü borik asitte bu varsayımların geçerliliğinin araştırılmasıdır.

4.3 Yüzey Şarjının Kristal Şekli (Habit) Üzerine Etkisi

Kristal habitü üzerine yüzey aktif maddelerinin etkisi uzun zamandan beri bilinmektedir. Kristal yüzeylerine tercihlili adsorbsiyon veya daha genel olarak safsızlık etkisi olarak göz önüne alınan bu etki, aslında sistemin yüzey şarjında meydana gelen değişimle yani, elektriksel yüklerin nötrale edilmesi veya yön değiştirilmesi ile çok daha kolay açıklanabilmektedir. Önceki kısımda ifade edildiği üzere, kristal büyümesi, yüzey şarjının etkisine bağlı olarak belli merkezlerden ilerlemesi durumunda gelişigüzel yapıllı kristaller elde edilmektedir. Ancak, yüzey şarjının her iki yönde değiştirilmesi ile büyüme şekli ve bunun sonucunda da oluşan kristallerin dış görünüşleri farklılaştırılması mümkün olabilmektedir. Örneğin alkil aril sülfonatlardan Na-2-propil-2-butil sülfonat ve 2-n-heptil naftalen sülfonat varlığında yapılan fosforik üretiminde elde edilen jips kristallerinin, alifatik zincirin uzamasıyla kristallerin boyca büyümesinin engellendiği bulunmuştur [68]. Gene aynı konu üzerine yapılan diğer bir çalışmada da [69] alkil benzen sulfonik asit kullanılmasıyla elde edilen jips kristallerinin iğne görünümlü bir yapıdan pelet görünümlü bir yapıya dönüştüğü saptanmıştır.

4.4. Aglomerasyon Üzerine Yüzey Şarjının Etkisi

Benzer elektriksel yüke sahip taneciklerin aglomerasyon eğilimlerinin az olması beklenen bir durumdur. İki tanecigin birleşerek aglomere yapıyı oluşturması, söz konusu iki taneciğin çarpışması sırasında tanecikleri birbirine çeken Van der Waals kuvvetleri ile birbirini iten Coulomb kuvvetleri arasındaki dengeye bağlı olarak oluşur. Elektriksel itme kuvvetlerinin olmaması veya çok düşük seviyelerde olması aglomerasyon eğilimini artırmaktadır. Bu durum özellikle küçük tane boyutlarında daha etkin hale gelmektedir. Söz konusu eğilim kullanılarak, kolloid sistemler için mevcut yüzeyin zeta potansiyeline bağlı olarak sınıflandırılması yapılabilmektedir [70].

Bu çalışmada uygulandığı gibi, kristalizasyon kinetiğini etkileyebilmek için seçilen polielektrolitlerin kullanılması durumunda, etki çok daha açık olarak ortaya çıkacaktır. Borik asit kristalizasyonunun, anyonik polielektrolitler varlığında yapılması durumunda, kristal yüzey şarjının daha da negatif bir değer almasıyla aglomerasyon eğilimi azalacaktır. Buna karşılık katyonik polielektrolitler varlığında yapılan kristalizasyonda, yüzey şarjının, polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak giderek azalacağı ve ters şarja geçebileceği göz önüne alınırsa, aglomerasyon eğiliminde artma beklenecektir. Ancak etkinin hangi yüzey şarjına karşı gelen değerde ortaya çıkacağı ise ancak deneylerle görülebilecektir. Bu nedenlerle yandan kristalizasyonun işlemlerinin polielektrolitlerle kontrol edilmesi durumunda karşılaşılabilecek en sakıncalı yönün aglomerasyon olacağı düşünülmektedir.

4.5. Yüzey Şarjının Kabuk Oluşumu Üzerine Etkisi

Endüstriyel kristalizasyonda, her türlü kristalize olan madde kristalizasyon esnasında kristalizör cidarına yapışarak bu noktadan büyümeye devam etmekte ve kısaca

kabuk oluşumu olarak açıklanan teknolojik problemi doğurmaktadır. Çözünürlük davranışı ters olan maddelerde sıcak yüzeylerde veya çözünürlüğü sıcaklıkla artan maddelerde soğuk yüzeylerde kabuk oluşumu, çözünürlüğün değişimine bağlı olarak açıklanabilir. Bir çok durumda ise böyle bir açıklama mümkün değildir. Örneğin sodyum klorürün, evaporator soğutma boruları üzerinde kabuk oluşturmaları çözünürlük değişimi açısından tam ters yöndedir. Benzer olarak ortam sıcaklığının altında kristalize edilen sodyum perboratın kristalizör cidarında kristalize olması da bu mekanizma ile açıklanamaz.

Borik asit, oldukça hızlı kabuk oluşturan maddelerden bir tanesidir. Oluşan kabuk, kristalizasyon ortamının hidrodinamik koşullarını değiştirdiği için sık sık temizlenmesi gerekmektedir. Bu kabuk oluşumu, dış cidarlarda olduğu kadar örneğin bir Oslo kristalizöründe olduğu gibi çözelti içindeki düşme borusunda da oluşabilmektedir. Endüstriyel olarak " borlu maddeler metal yüzeyleri sever " şeklinde özetlenen bu etkinin temel nedeni yüzey elektrik yükleridir. Bu yüklerin azaltılması ile kabuk oluşumu kontrol edilebilecektir.

BÖLÜM 5. KULLANILAN DENEYSEL TEKNİKLER VE TEORİK ESASLARI

Borik asitin kristalizasyon kinetiğine polielektrolitlerin etkisini belirlemek açısından, aşağıda teorileri kısaca özetlenen ölçüm tekniklerinden faydalanılmıştır.

5.1 Akışkan Yataklı Kristal Büyüme Hücresindeki Ölçüm Yöntemleri

Akışkan yatak büyüme hücresinde büyüme hızı iki farklı şekilde ölçülebilmektedir:

5.1.1. Diferansiyel Yöntem

En yaygın kullanılan ölçüm yöntemidir. Bu yöntem ile kristal büyüme hızının saptanmasında aşağıdaki kabuller söz konusudur.

- Sistemde nükleasyon yoktur
- Yatağa koyulan ve yataktan alınan kristallerin adedi aynıdır
- Bütün kristaller aynı boyuta ve hacim şekil faktörüne sahiptir.
- Bütün kristaller aynı oranda büyür ve çözünürler.

Bu kabuller dahilinde, söz konusu yatağa konulan N adet kristalin miktarı ve tane boyutu m_1 , L_1 , ve yataktan alınan N adet kristalin miktarı ve tane boyutu m_2 , L_2 olarak gösterilecek olursa kristal büyüme hızı aşağıdaki şekilde hesaplanır [71].

Büyüme hücresine koyulan kristal miktarı

$$m_1 = \alpha \rho L_1^3 \quad (5.1)$$

Büyüme hücrelerinden alınan kristal miktarı

$$m_2 = \alpha \rho L_2^3 \quad (5.2)$$

olmak üzere

$$\frac{L_1}{L_2} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.3)$$

$$L_2 = L_1 \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.4)$$

$$L_2 - L_1 = L_1 \left[\left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (5.5)$$

$$G = - \frac{\Delta L}{t} \quad (5.6)$$

$$G = \frac{L_1}{t} \left[\left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (5.7)$$

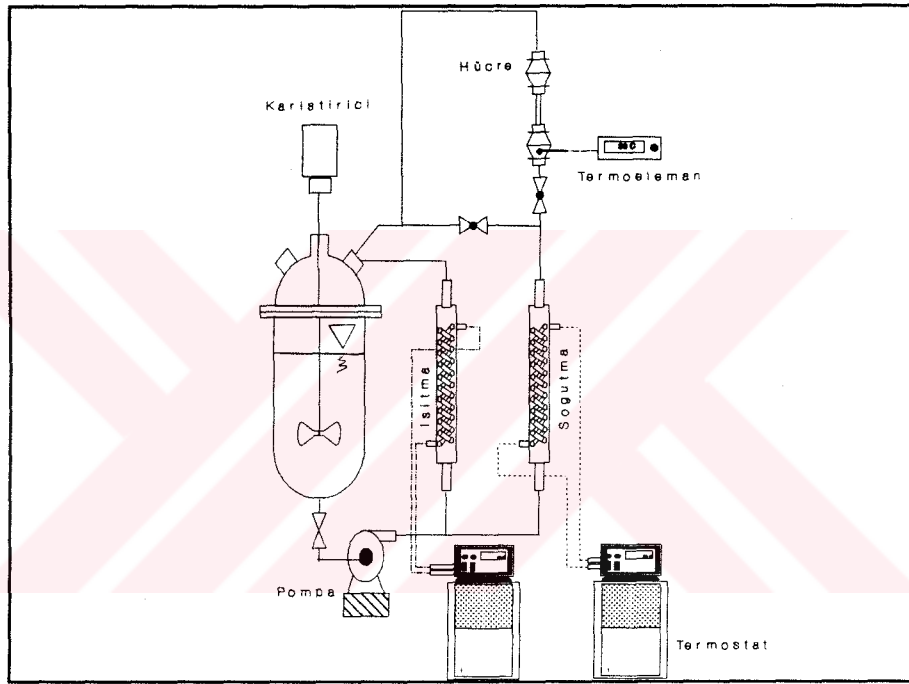
Büyüme hızı ifadesi ele geçer ki, bu aynı zamanda çözünme hızı içinde geçerlidir.

5.1.2. Entegral Yöntem

Hızlı bir yöntemdir. Kullanılan aşı kristali miktarı diferansiyel yöntemde kullanılan aşı kristali miktarının 10 ile 30 katıdır. Bu durumda, aşırı doymunluğun değişimi söz konusu olduğu için, aşırı doymunluğun sürekli takip edilmesi halinde tek bir deneyle belli bir partikülün çeşitli aşırı doymunluklardaki büyüme hızları ölçülebilmektedir [72,73]. Gerek aşırı doymunluğun sürekli olarak hasas bir şekilde ölçülememesi, gerekse bir çok değişkenin hesaplanabilir olmaktan çıkması, bu yöntemin kullanılabilirliğini zorlaştırmaktadır.

5.1.3 Deneylerde Kullanılan Akışkan Yatak Sistemi

Deneylerde Şekil 5.1'de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Söz konusu deney sistemi, tamamen camdan imal edilmiş olup toplam çözelti kapasitesi yaklaşık olarak 30 litre civarındadır. 25 litre civarında bir depolama tankı mevcut olup bir karıştırıcı vasıtası ile karıştırılmıştır. Söz konusu deney düzeneğinde biri tek yataklı diğeri ise çift yataklı olarak iki değişik tipte akışkanlaştırma yatağı kullanılmıştır.



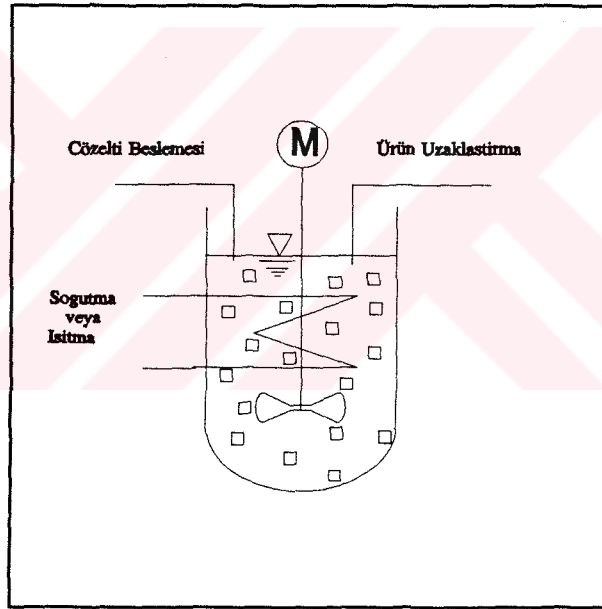
Şekil 5.1 Deneylerde Kullanılan Akışkan Yatak Sistemi

Her bir deney için yatak içerisine $3 \text{ g} \pm 10 \text{ mg}$ incelenecek elek fraksiyonuna sahip borik asit kristalleri koyularak sabit bir akışkanlaştırma hızında deneyler yürütülmüştür. Yatakta aşırı doygunluğun yaratılması soğutucuya bağlı soğutmalı termostat aracılığı ile sağlanmıştır. Deneyler 12 dakika sürdürülmüş ve bu süre içerisinde her 1 dakikada yatak sıcaklığı $0.05 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hassasiyetli termometreden okunarak kaydedilmiş ve bu sıcaklıkların ortalama değeri hesaplamalarda esas alınmıştır.

5.2. Sayı Yoğunluğu Teorisi ve MSMPR Kristalizasyonuna Uygulanışı

Bir kristalizördeki kristal tane dağılımı, nükleasyon ve büyüme hızlarına bağlı olduğu kadar kırılma, aglomerasyon ve bunun gibi doğum ve ölüm fonksiyonlarının da bağlıdır. Tüm bu fonksiyonları, kararlı ve kararsız hal operasyonu için, aşağıda açıklanan sayı yoğunluğu teorisi ile incelemek mümkündür.

Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulaması MSMPR tipi kristalizörler geliştirilmiştir. Aşağıda basit bir şekilde şematize edilen sürekli beslemeli ve sürekli ürün çekili V hacimli bir kristalizör gösterilmiştir.



Şekil 5.2. MSMPR Tipi Kristalizörün Prensipleri

Tane boyutundan bağımsız büyümenin olduğu yani McCabe'in ΔL kanununun geçerli olduğu durumda aşağıdaki varsayımlar geçerli olacaktır [74]:

- Kristalizör içinde mükemmel bir karışım söz konusudur. Bunun anlamı kristalizör hacminin keyfi olarak seçilen herhangi bir bölgesinde tane dağılımı süreklidir.
- Kristalizörden ürün çekiminde tane sınıflanması yoktur.

- Kristalizör içerisinde kristal kırılması ve aşınması ihmal edilebilecek seviyededir.
- Kristalizör içindeki hidrodinamik koşullar gereği kristal aşınmalarından oluşabilecek nüklei boyutundaki tanecikler, esas kristal boyutunda ölçülemeyecek bir değişim oluşturur.

Bu varsayımlar altında tane yoğunluğu fonksiyonu, verilen bir tane boyutu bölgesindeki kristal sayısını ifade etmek için aşağıdaki şekilde tanımlanır [75]:

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} \frac{dN}{dL} = 0 \quad (5.8)$$

Burada N , sistemin birim hacminde yer alan ve L_1 ve L_2 ($L_2 - L_1 = \Delta L$) tane boyutu bölgesindeki tanecik sayısıdır. Kararlı çalışan bir kristalizör göz önüne alındığında, verilen bir tane boyutu bölgesinde kristal sayısı korunacaktır. Bunun anlamı, seçilen tane boyutu aralığına giren ve çıkan kristal sayıları eşittir.

Buna göre V hacimli bir kristalizörün keyfi olarak seçilen ΔL aralığında, L_1 ve L_2 tane boyutundaki sayı yoğunlukları n_1 ve n_2 , kristal büyüme hızları ise G_1 ve G_2 olması durumunda:

t süresince seçilen bölgeye,

büyüme ile giren kristal sayısı:

$$V_1 n_1 G_1 \Delta t \quad (5.9)$$

büyüme ile terk eden kristal sayısı:

$$V_2 n_2 G_2 \Delta t \quad (5.10)$$

kristalizörden ürün çekimindeki sayı ise

$$Q_n \Delta L \Delta t \quad (5.11)$$

olacaktır. Kararlı halde sayı dengesi ifadesi oluşturulduğunda

$$V_1 n_1 G_1 \Delta t - V_2 n_2 G_2 \Delta t - Q n \Delta L \Delta t = 0 \quad (5.12)$$

$$V(G_2 n_2 - G_1 n_1) = Q \cdot n \cdot \Delta L \quad (5.13)$$

ΔL sıfıra giderken n_1 ve n_2 nin ortalama değeri aynı olur ve denklem aşağıdaki şekli alır:

$$V \frac{d(nG)}{dL} = -Qn \quad (5.14)$$

Bu diferansiyel eşitlik McCabe'in ΔL kanununun geçerli olduğu koşulda ve $V/Q = \tau$ olarak alındığı durumda çözülürse

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (5.15)$$

ifadesi ele geçer ki, bu sayı yoğunluğu ifadesinin kararlı çalışan bir kristalizördeki genel bir sonucudur. Burada n_0 , sıfır tane boyutundaki tane yoğunluğudur. Yukarıda verilen eşitlikte G büyüme hızını ifade eder ve aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$G = \frac{dL}{dt} = k_g \Delta C^g \quad (5.16)$$

Eşitlik (5.16)'da nükleasyon hızı doğrudan doğruya verilmemiş olmasına rağmen

$$\frac{dN^0}{dt} = \frac{dN}{dt} \Big|_{L=0} = \frac{dN}{dL} \Big|_{L=0} \cdot \frac{dL}{dt} \quad (5.17)$$

bağıntısından nükleasyon hızı

$$\frac{dN^0}{dt} = n^0 G = k_n \Delta C^l \quad (5.18)$$

olarak bulunur. Eşitlik (5.16) kullanılarak denklem yeniden düzenlenirse

$$n^0 = k \cdot G^{\frac{1}{g}-1} \quad (5.19)$$

ifadesi ele geçer. Sekonder nükleasyon ifadesi göz önüne alındığında ise

$$\frac{dN^o}{dt} = k_n M_T^j \Delta C^1 \quad (5.20)$$

ifadesi kullanılır. Buradan da

$$B^o = \frac{dN^o}{dt} = k_n M_T^j G^i \quad (5.21)$$

ifadesi elde edilir ki bu bağıntıdan, farklı süspansiyon yoğunluklarındaki çalışmalarda yararlanılır [76]. Bu koşullar altında $\ln B^o - \ln G$ arasında çizilecek grafiğinin eğimi, kinetik mertebe olarak tanımlanan i 'yi verecektir.

Sürekli çalışan laboratuvar tipi MSMPR kristalizörü bekleme süresinin 8-10 katı sürede çalıştırılıp dengeye getirildikten sonra alınan kristal süspansiyonu filtre edilip, kristallerin elek analizi yapılır. Elek analizinde bir elekten geçip diğer elekte tutulan taneler için ΔL , iki elek arasındaki açıklık farkıdır. L_{ort} ise, ortalama elek açıklığıdır. Bir eleme işlemi sonundaki kümülatif elek fraksiyonu ΔW ve süspansiyon yoğunluğu M_T olarak alınırsa sayı yoğunluğu ifadesi aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$n = \frac{\Delta W}{\Delta L} \frac{M_T L^3}{\alpha \rho_s} \quad (5.22)$$

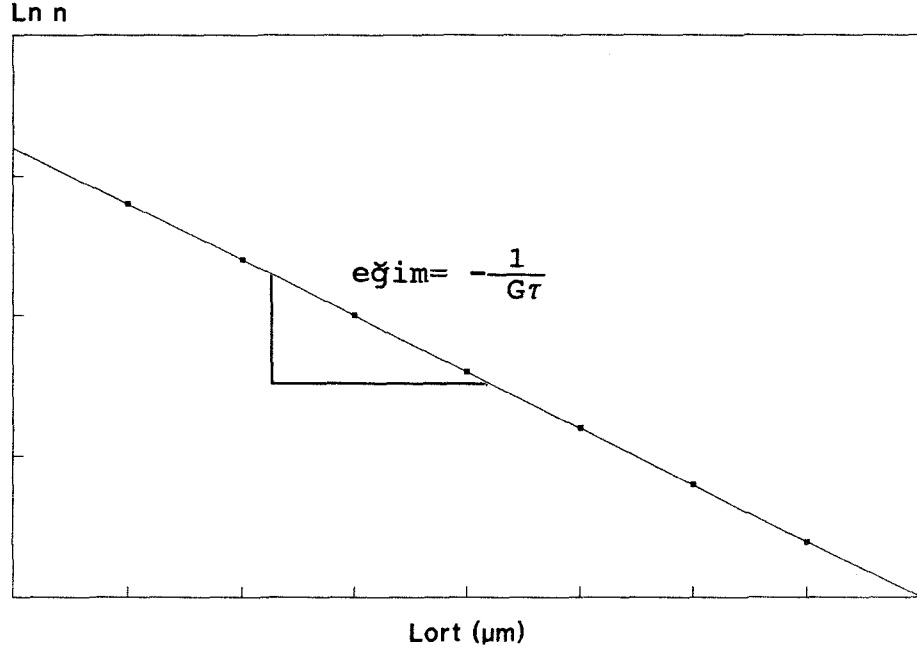
Burada α , hacim şekil faktörüdür.

Şekil 5.3'den de görüldüğü gibi deneysel olarak elde edilen değerlerden $\ln n - L_{ort}$ grafiği oluşturulursa esitlik (5.15) gereği, eğimi $-1/G\tau$ ve kayımı $\ln n^o$ olan bir doğru verecektir.

Tane sayısı-tane boyutu dağılımını ifade eden (5.15) eşitliğinin üçüncü momenti alınacak olursa

$$M_T = 6\alpha \rho n^o (G\tau)^4 \quad (5.23)$$

ifadesi ele geçer ki buda teorik süspansiyon yoğunluğuna karşı gelmektedir.



Şekil 5.3. Sayı Dengesi Teorisinin Uygulanışı

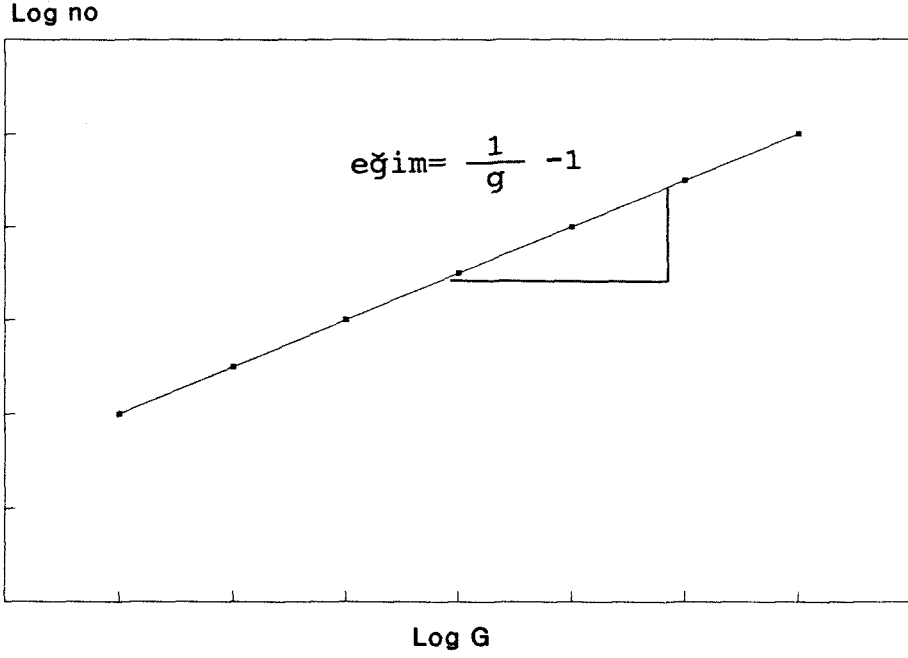
Tane sayısı-tane boyutu dağılımını ifade eden (5.15) eşitliğinin üçüncü momenti alınacak olursa

$$M_3 = 6\alpha p n^0 (G\tau)^4 \quad (5.23)$$

ifadesi ele geçer ki buda teorik süspansiyon yoğunluğuna karşı gelmektedir. Öte yandan süspansiyon yoğunluğu bağımsız deneylerle tayin edilebilmekte ve bulunan n_0 ve G değerlerinden eşitlik (5.19) sağlama şartı aranmaktadır. Şekil 5.3'den bulunan büyüme hızından yararlanılarak kristalizördeki ortalama tane boyutu eşitlik (5.24)'den hesaplanabilir.

$$L_D = 3.67 G\tau \quad (5.24)$$

Değişik besleme hızları için yapılacak bir seri deneylerden ele geçecek olan n^0 ve G değerlerinden faydalanılarak $\log n^0 - \log G$ grafiği oluşturulursa söz konusu grafik bir doğru verecek ve doğrunun eğimi de $1/g - 1$ 'e eşit olacaktır (Şekil 5.4). Bütün bunların neticesinde kısaca i ile gösterilen $1/g$ değeri bulunur. Aynı zamanda kinetik mertebe de denilen bu değer, verilen şartlardaki nükleasyon ve büyüme hız oranını temsil eder.



Şekil 5.4. Kinetik Parametrelerin Deneysel Tespiti

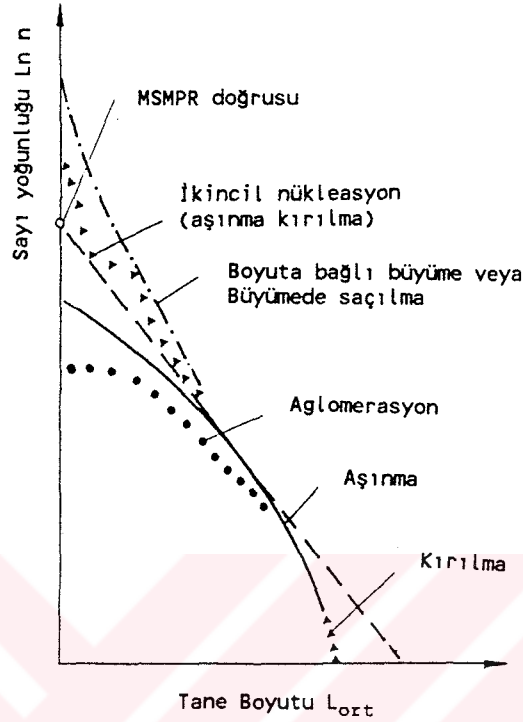
Bu çalışmada MSMPR tipi kristalizöründe kararlı halde çalışıldığından, kararsız hal operasyonları ile ilgili bilgilere yer verilmemiştir. Ancak konunun detayları literatürde mevcuttur [19,75].

5.2.1 Sayı Yoğunluğu Teorisinde Görülen Sapmalar

İdeal sayı yoğunluğu teorisi Mc Cabe'in ΔL kanununun geçerli olduğu durum göz önüne alınarak ortaya koyulmuştur. Ancak literatürde verilen bazı tuzların kristalizasyon kinetiklerinin, bu varsayımdan çeşitli nedenlere bağlı olarak saptığı görülmektedir. Bu sapmalar aşağıda sıralanan nedenlerle ortaya çıkabilmektedir [77,78,79].

- Kararsız hal operasyonu
- Diferansiyel çözünme
- Sınıflanma etkisi
- Kristal kırılması
- Eleme hataları
- Tane boyutuna bağlı büyüme
- Kristallerin aglomerasyonu
- Kristal büyümesinde saçılma

Şekil 5-5'te ideal sayı yoğunluğu teorisinden sapmalara neden olan çeşitli etkiler, sayı yoğunluğu grafiğini üzerinde gösterilmiştir [18].

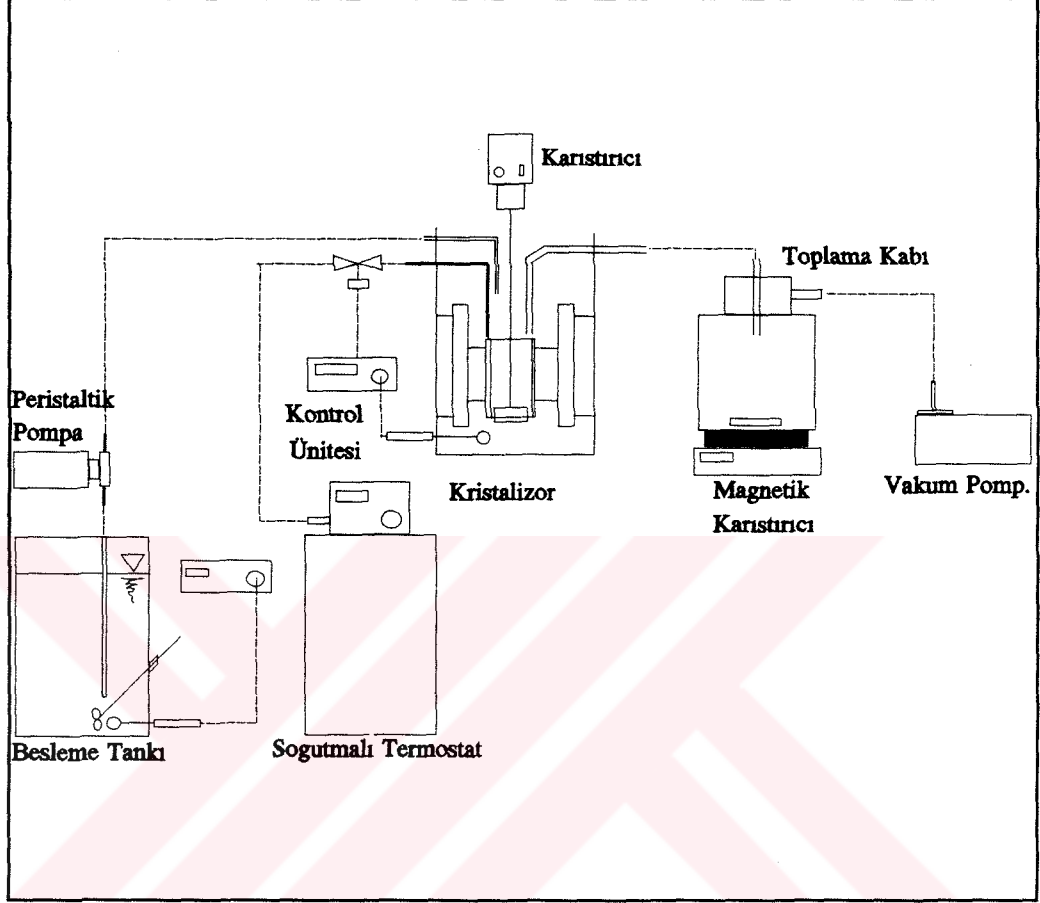


Şekil 5-5 İdeal MSMPR Modelinden Sapmaların Sayı Yoğunluğu Grafiğine Etkisi

5.2.2 Deneylerde Kullanılan MSMPR Tipi Kristalizör

Çalışmada Şekil 5-6'da gösterilen deney düzeneği ile kararlı halde çalışılmıştır. MSMPR tipi kristalizasyonun gerçekleştirildiği söz konusu kristalizör silindirik pleksiglastan yapılmış olup, içinde üç adet akım kırıcı bulunmaktadır. Kristalizör iç sıcaklığı 10 cm çapında ve yüksekliğinde paslanmaz çelik borudan yapılmış ve termostata bağlanmış spiral şeklindeki draft tüp ile ayarlanmıştır. Bu arada MSMPR teorisine uygun olarak mükemmel bir karıştırmanın sağlanabilmesi için draft tüp ve karıştırıcının birbirlerine göre olan konumları deneyler öncesi yapılan ön çalışmalarla tespit edilmiştir. Kristalizörün iç sıcaklığının kontrolü ASTM termometre ile kalibre edilmiş kontakt termometre ve ona bağlı ünitelerle

sağlanmıştır. Kontakt termometre aldığı sinyallere bağlı olarak yukarıda açıklanan spirale soğutma suyu gönderilmesine izin vermiş yada IR ısıtıcı lambasını devreye sokmuştur.



Şekil 5-6 Deneylerde Kullanılan MSMPR Tipi Kristalizör

Besleme çözeltisi, 316 kalite paslanmaz çelikten imal edilmiş, buhar ceketli, 25 l hacimli karıştırılmalı bir tanktan kristalizöre pompalanmıştır. Söz konusu tankın iç sıcaklığı, kontakt termometre vasıtası ile ölçülen sıcaklığın bir buhar hattına bağlı selenoid valfe kumandası ile kontrol edilmiştir. Kristalizöre çözelti beslenmesinde debisi ayarlanabilir peristaltik pompa kullanılmıştır. Bu arada, beslemenin sürekli olması ürün çekimininde sürekli olmasını gerektirmiş olmasına rağmen laboratuvar tipi çalışmalarda kullanılan kristalizörün küçüklüğü göz önüne alındığında numune borusundaki akım hızının oldukça

düşük tutulması gerekecektir. Fakat bu durumda tane sınıflanması meydana geleceğinden alınan numune kristalizör içeriğini karakterize etmeyecektir. Bu sebebler göz önünde tutularak ürün çekimler kesikli olarak yapılmıştır.

Öte yandan sistemin dengeye gelme süresi daha önceden yapılan ön deneylerle belirlenmiş ve bu değerin yaklaşık olarak bekleme süresinin sekiz katı olduğu görülmüştür. Bu durum esas alınarak en son analiz numunesi belirtilen süre sonunda kristalizörden alınmıştır.

Kristalizörden çekilen süspansiyon filtre edilmiş ve süzülen ana çözeltinin hacmi okunduktan sonra kimyasal analizler yapılmıştır. Bu arada, kristaller bekletilmeden borik asitçe doymuş eter ile yıkanarak üzerinde kalan doymuş çözelti uzaklaştırılmış ve 24 saat boyunca havada kurumaya terk edilmiştir. Tamamen kurumuş numunede elek analizi yapılmıştır.

5.3. Tek Kristal Büyüme Hücresindeki Ölçüm Prensipleri

Belirli bir aşırı doymulukta bir kristalin farklı yüzeyleri, değişik büyüme hızlarına sahip olabilmektedir. Bu durum temelde kristal yüzeyindeki moleküllerin yerleşiminin düzensizliğinden kaynaklanmaktadır. Ancak bu etki, aynı zamanda kristalizasyon ortamının hidrodinamik koşulları ile ortamda yer alan safsızlıkların miktar ve bileşimi ile de yakından ilgilidir. Öte yandan ortamada yer alan safsızlıklar mevcut kristalin değişik yüzeylerine adsorbe olarak farklı büyüme mekanizmalarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu mekanizmanın anlaşılması ve kontrolü, istenilen dış görünüme sahip kristallerin üretimine imkan vermesi açısından özellikle dikkat çekicidir.

Bu olayın açıklamasında MSMR, akışkan yatak ve disk metodundan farklı olarak tek bir kristalin davranımının

incelenmesi, ortaya konulacak mekanizmanın aydınlatılması açısından ayrıca büyük bir öneme sahiptir.

Geçmişten günümüze uzanan süreç içerisinde tek bir kristalin büyüme hızının ölçülmesi ile ilgili olarak pek çok yöntem ortaya konulmuştur. Konunun detayları literatürde verilmiştir [80,81,82]. Aşağıda bu yöntemlerden sadece deneysel çalışmada yararlanılan ve tamamıyla yeni teknoloji ile desteklenmiş olanına kısaca yer verilmiştir.

5.3.1. Durgun Çözelti Ortamında Tek Kristal Ölçüm Yöntemi

Bu yöntemde Şekil 5-7'de gösterilen deney düzeneği kullanılır. Söz konusu yöntemde tek bir kristal, durgun ortam büyüme hücresinde belirli bir aşırı doygunlukta büyütülür. Söz konusu kristalin ortalama büyüme hızı, mikroskop ve ona kombine edilmiş görüntü analizörü, TV monitörü, video kamera ve kaydediciden oluşan bir ekipman ile belirlenen projektif alandan faydalanılarak hesaplanır. Bu yöntemde, kullanılan kristal tanelerinin farklı hacim şekil faktörlerine sahip olmaları nedeniyle görüntü analizörünün vermiş olduğu projektif alan direkt olarak kullanılamamaktadır. Bu yüzden görüntü analizöründen elde edilen projektif alan ifadesinden faydalanılarak, bir kürenin projeksiyon alanı olan dairenin eşdeğer çapına geçilir.

$$A_p = \frac{\pi}{4} L_i^2 \quad (5.25)$$

Ortalama lineer büyüme hızı tarifine göre de büyüme hızı

$$G = \frac{L_i - L_o}{\Delta t} \quad (5.26)$$

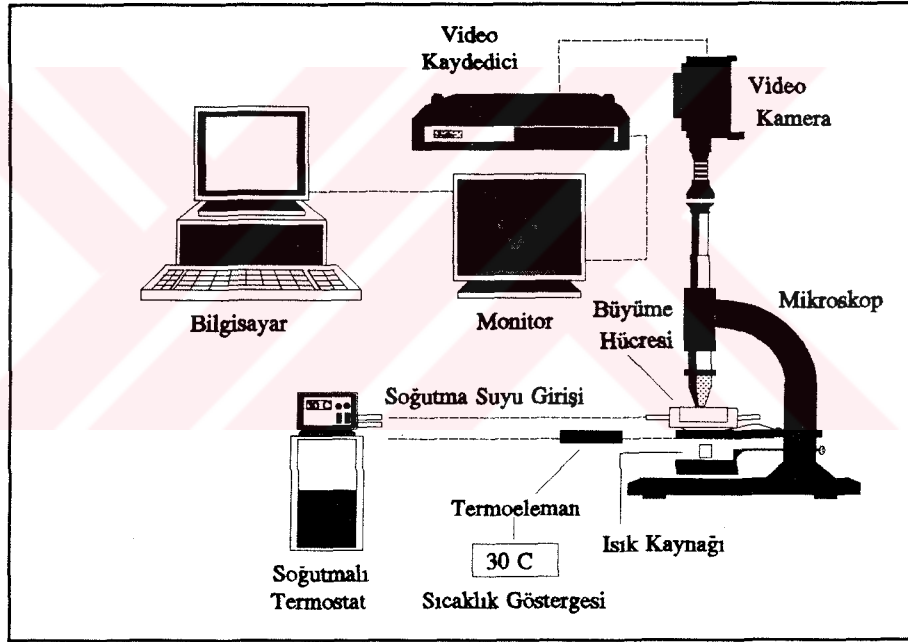
ifadesine göre hesaplanır. Burada

L_o , $t=0$ anındaki tanecik eşdeğer çapı,

L_i , $t=t$ anındaki tanecik eşdeğer çapı

5.3.2 Deneylerde Kullanılan Durgun Ortamda Tek Kristal Ölçüm Sistemi

Deneylerde Şekil 5-7'de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Şekilden de görüleceği gibi, sistem temelde mikroskop ve ona bağlı video kamera, görüntü kaydedici, görüntü analizörü, bilgisayar ve monitörden oluşan komple bir settir. Öte yandan tek kristal büyüme ve çözünme deneylerinin gerçekleştirildiği ceketli hücre pleksi-glastan yapılmış olup soğutmalı termostat ile ceket sıcaklığı, dolayısıyla hücre içi sıcaklığı kontrol edilmiştir.



Şekil 5-7. Deneylerde Kullanılan Tek Kristal Ölçüm Sistemi

Deneylerde kullanılan kristaller mikroskop altında hemen hemen aynı görünüme ve yüzey kalitesine sahip olacak şekilde tek tek özenle seçilmiştir. Seçilen bir kristal yukarıda bahsi edilen ceketli hücrenin merkezine gelecek şekilde yerleştirilmiş daha sonra da bir termostatta muhafaza edilen çözeltinin yeteri miktarının hücreye

ilavesi sağlanmıştır. Hücre derhal bir saat camı ile örtülerek çözeltinin hava ile teması engellenmiş dolayısıyla çözeltinin yüzeyden soğumasının önüne geçilmiştir. Daha önceden hücrenin ceket sıcaklığı ayarlanmış olduğundan, seçilen sıcaklık değerine bağlı olarak hücre içinde tek kristalin büyümesi veya çözünmesi sağlanmıştır. Deneyler 20 ve 40 dakika olmak üzere iki farklı sürede yürütülmüştür. Bu süre zarfında deneyin tamamı video kamera yardımı ile görüntü kaydediciye kaydedilmiştir. Aynı zamanda deneyin başlangıcından itibaren her 10 dakikada bir, bilgisayar ve ona bağlı görüntü analizörü yardımı ile kristalin projektif alan değişimi tespit edilmiş ve Bölüm 5.3.1'de açıklandığı üzere gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

5.4. Tane Boyut Ölçümü ve Tane Karakterizasyonu

Bir kristalizasyon işlemi sırasında kristalizörden çekilen ürün çok çeşitli tane boyutundaki kristalleri bünyesinde içerir.

Bu kristal tanelerinin boyutlarının saptanması, söz konusu karışım içindeki dağılımın bulunması açısından son derece önemlidir. Taneciklerin boyutları ile boyutlarına göre dağılım ve spesifik yüzeyi, en basit şekliyle, değişik ilmek açıklıklarına sahip eleklerle yapılan elek analiziyle saptanır. Elek analizi neticesinde ele geçen sonuçlara göre de Rosin-Rammbler-Sperling (RRS) fonksiyonu kullanılarak dağılım tanımlanabilir.

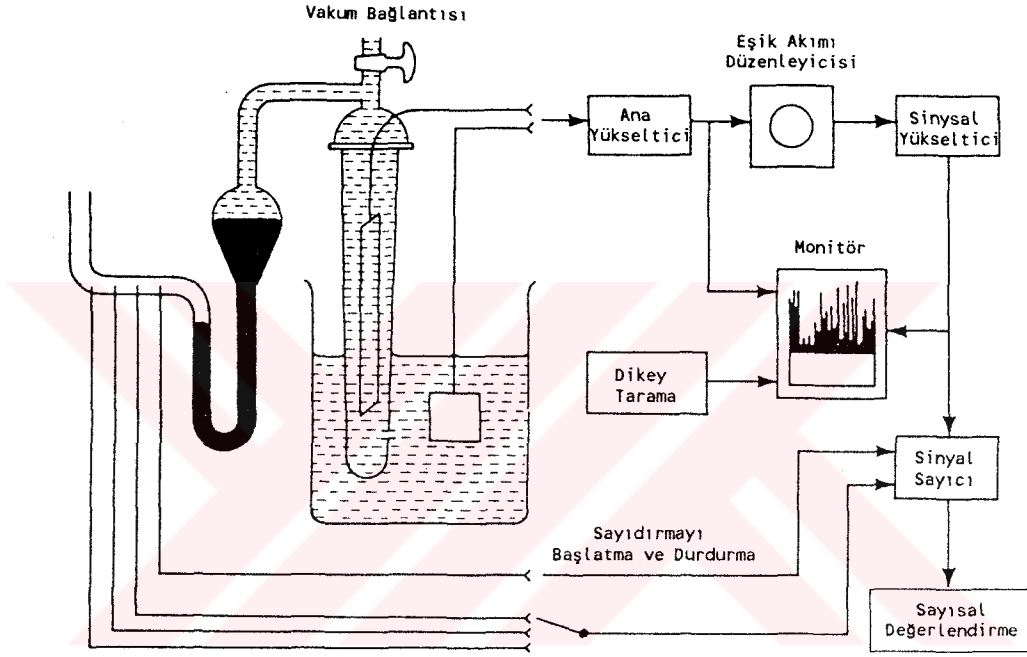
RRS dağılımı eşitlik (5.27)'de gösterildiği üzere, kümülatif elek yüzdesi R ile tane büyüklüğü d arasındaki bağıntı ile tanımlar.

$$R=100.\exp\left(-\frac{d}{d'}\right)^n \quad (5.27)$$

$R=36.79$ için $d=d'$ değerini alır.

Bu dağılımı tanımlayabilmek için d' ve n değerlerini vermek yeterlidir. Buna göre $\text{Log}(\text{Log } R)$ ile $\text{Log } d$ arasında çizilecek grafik bir doğru verecektir.

Bunun dışında tane boyutunun ve dağılımının saptanmasında diğer önemli bir ölçüm yöntemi de Coulter-Counter yöntemidir [83]. Şekil 5-8'de yöntemin basit bir şeması verilmiştir.



Şekil 5.8 Coulter-Counter Yönteminin Prensibi

Bu yöntemde, bir elektrolit ortamında yer alan tanelerin boyutu ve adedi, elektrolit ortamına daldırılmış özel bir elektrodun küçük orifizinden geçen tanelerin boyutları ile orantılı olarak oluşturdukları elektriksel potansiyel darbelerinden faydalanılarak tespit edilir. Bu yöntem, özellikle kristalizasyon işlemlerinde elek analizi ile tesbiti mümkün olmayan düşük tane boyutundaki kristallerin davranımlarının incelenmesinde yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır [84,85,86]. Öte yandan bu yöntemin diğer önemli bir üstünlüğünde direkt olarak

kristalizasyon ortamında kullanılabilmesi ile sürekli ölçüme imkan tanınmasıdır [87,88,89].

Bu çalışmada elektrolit olarak NH_4SCN içeren doygun borik asit çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan ön deneyler sonucunda bu çözeltide borik asitin ölçüm süresince hissedilebilir bir boyut değişimine uğramadığı ayrıca belirlenmiştir.

Tane boyutunun tespit edilmesi ile ilgili olarak kullanılan diğer bir yöntemde mikroskop ve ona bağlı görüntü analizörü içeren ve Bölüm 5.3.1'de geniş açıklaması yapılmış yöntemdir. Bu yöntemin diğer yöntemlerden en önemli farkı tanelerin tek tek boyutlarının saptanmasıdır.

Bu çalışmada tane boyutunun karakterizasyonu için yukarıda kısaca özetlenmeye çalışılan üç yöntemden de faydalanılmıştır. Elek analizlerinde $4\sqrt{2}$ serisi (Retsch Marka) elek takımı, Coulter analizlerinde Coulter Firmasına ait Coulter Multisizer II ölçüm seti ve mikroskopik analiz için ise Olympus marka mikroskop kullanılmıştır.

5.5. Zeta Potansiyeli ve Ölçüm Metodu

Polar bir ortamda yer alan herhangi bir katı taneciğinin yüzeyi, bulunduğu mevcut ortamdaki iyonizasyonuna, iyon adsorbsiyonuna ve iyon ayrılmasına bağlı olarak belirli bir elektrik yükü kazanır. Bu söz konusu yükün işareti ve mutlak değeri öncelikle taneciğin kristal yapısında yer alan bazı iyonların çözeltiye geçmesine veya çözelti içerisinde yer alabilen bazı iyonların katı taneciğin yüzeyine adsorbe olması ile negatif veya pozitif bir değer alır [90,91].

Coulomb yasası gereği katı yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar, katı tanecik yüzeyi tarafından çekilir ve yüzey elektrik yükünü dengeleyecek şekilde yüzey civarında toplanmaları sağlanır. Bu şekilde katı-sıvı ara yüzeyinde

toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar adı verilirken, denge iyonlarının yüzeye karşı ilgisi olanlarına ise yüzey aktif denge iyonları adı verilir.

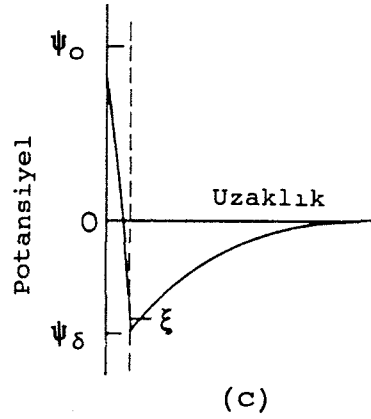
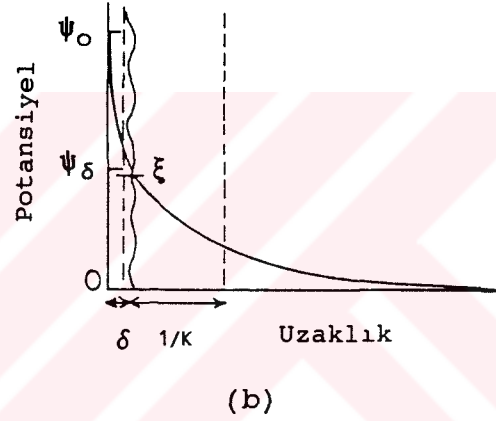
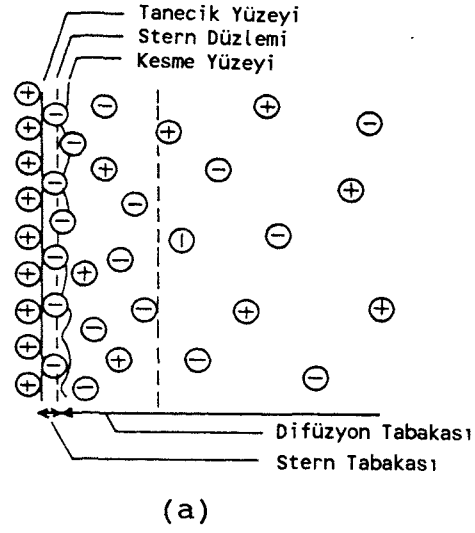
Dengeleyici iyonların yüzey civarında artan konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye erişildiğinde katı yüzeyindeki elektrik yükü (σ_K), dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü (σ_D) ile dengelenmiş olacak yani sifıra erişecektir.

Katı-sıvı ara yüzeyindeki elektrokinetik durum elektriksel çift tabaka modeli ile açıklanmaya çalışılmıştır. Konu ile ilgili olarak Helmholtz, Gouy, Chapman ve Stern tarafından ortaya konulmuş değişik görüşler mevcuttur [74,75,76]. Bu görüşler içerisinde günümüzde en uygunu olarak kabul edilen Stern tarafından açıklanan ve kendi adıyla anılan "Stern Modeli" dir. Stern modeline göre katı yüzeyi ile kesme düzlemi arasındaki mesafe hemen hemen bir molekül kalınlığı kadar olup Stern düzlemi adı ile anılır. Şekil 5-9'da Stern'in elektriksel çift tabaka modeli gösterilmiştir.

Elektriksel çift tabakanın kalınlığı ise, yüzey potansiyelinin nötrale olduğu kadardır. Bu kalınlık ($1/K$) Debye-Hückel formülü ile hesaplanan iyon atmosferi kalınlığı kadardır [92].

$$\frac{1}{K} = \sqrt{\frac{KTD}{4\pi} \left(\frac{1}{\sum Z_i^2 e^2 c_i} \right)} \quad (5.28)$$

Eşitlik 5.28'den görüleceği gibi çift tabaka kalınlığı değerlikle ve konsantrasyonun kare kökü ile ters orantılıdır. Bunun anlamı dengeleyici iyonların konsantrasyonunun artışı ve yüksek değerlikli iyonları içermesi çift tabaka kalınlığını hızla azaltır.



Şekil 5.9 Elektriksel Çift Tabaka Modeli

- a) Şarjlı yüzeydeki dengeleyici iyonların dağılımı
- b) Şarjlı yüzeyden uzaklaşılması ile elektriksel potansiyelin değişimi
- c) Yüzey aktif veya çok değerlikli dengeleyici iyonların adsorbsiyonu ile şarj değişimi

Elektriksel çift tabaka içinde herhangi bir noktadaki iyon konsantrasyonu Boltzmann dağılımı uygulanarak aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$n=n_0 e^{\left(\frac{-ze\psi}{KT}\right)} \quad (5.29)$$

Elektrostatikğin temel prensiplerine göre, bir düzlem üzerine yayılmış elektrik yükü, potansiyel-mesafe eğrisinin eğimi ile orantılıdır.

$$\sigma_k = -\frac{D}{4\pi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \quad (5.30)$$

$$\sigma_k = -\frac{D}{4\pi} \left(\frac{\psi_0 - \zeta}{d} \right) \quad (5.31)$$

$$\sigma_k + \sigma_D = 0 \quad (5.32)$$

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{D} \quad (5.33)$$

σ_k =Katı yüzeyi elektrik yükü

σ_D =Dağılmış bölgede elektrik yükü

Elektriksel yük taşıyan bir yüzeyin, yükünün tespit edilmesi için elektroforez cihazı, çok bilinen adıyla zetametre kullanılır. Yöntemin temel prensibi, dengeli bir süspansiyon içinde yer alan katı taneciklerin belirli bir elektrik alan şiddetinin uygulandığı elektroforetik hücrede anoda veya katoda doğru hareket etme hızından faydalanılarak, yüzey elektrik yükünün mutlak değer ve işaretinin saptanmasıdır. Doğru ve güvenilir sonuçların elde edilmesi uygulanan elektrik alan şiddetine dolayısıyla tanecik hızına bağlıdır. Tanecik hızının fazla olması, sürenin belirlenmesinde sorun olurken, az olması ise Brownian hareketlerine sebep olur. Bu durumlar göz önüne alınarak ve ölçüm tekniğine uygun olarak hazırlanan numune elektroforetik hücre içine koyulduktan sonra mikroskobun görüş

alanı içerisine yerleştirilir. Platin-Molibden elektrotlara uygulanan gerilime, dolayısıyla elektrik alanına bağlı olarak yüklü tanecikler, anoda veya katoda doğru hareket ederler. Hareket halindeki taneciklerin hızı, mikroskop okleri içinde bulunan derecelendirilmiş skalaya bağlı olarak cihaz tarafından tespit edilir ve uygulanan potansiyel farkına göre zeta potansiyel değeri cihazdan doğrudan okunur.

Öte yandan yüksek molekül ağırlılığına sahip sıvı katkıların kullanıldığı zeta potansiyeli ölçümlerinde polar sıvının viskozitesinde meydana gelen değişimler önem kazanır [93]. Bu durumda Eşitlik 5.33'n viskozite etkisinin de göz önüne alacak şekilde düzenlenmesi gerekir. Bu koşullar altında zeta potansiyeli

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{Dv} \quad (5.34)$$

şeklini alır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL KISIM

Polielektrolitlerin borik asitin kristalizasyon kinetiğine etkisini belirlemek için, değişik şarj yoğunluğuna sahip anyonik, katyonik ve noniyonik yapıdaki polielektrolitler kullanılmıştır. Değişik üretici firmalardan sağlanan ve deneylerde kullanılan polielektrolitlerin özellikleri Tablo 6-1'de ve IR spektrumları ise Şekil G.1 ile G.9 arasında verilmiştir.

Tablo 6-1 Deneylerde Kullanılan Ticari Polielektrolitler ve Özellikleri

Ticari Adı	Üretici Firma	İyonik Cinsi	Şarj Yoğunluğu	Molekül Ağır.	Formu	Kimyasal Yapısı	Aktif Madde İçeriği
Superfloc A-150	Cyanamid	Anyonik	- %60	Yüksek	Granüle	SPAc-PAA kopolimeri	%100
Superfloc A-130	Cyanamid	Anyonik	- %40	Yüksek	Granüle	SPAc-PAA kopolimeri	%100
Superfloc N-100	Cyanamid	Noniyonik	-	Yüksek	Granüle	PAA homopolimeri	%100
FO-4115	SNF	Katyonik	%2	Yüksek	Granüle	Metac+PAA	%100
WT2439	Calgon	Katyonik	- %30	Yüksek	Granüle	PAA-METAC kopolimeri	%100
WT2479	Calgon	Katyonik	- %80	Yüksek	Granüle	PAA-METAC kopolimeri	%100
FL.18-30	SNF	Katyonik	%100	Düşük	Sıvı	EPI-DMA	%40
CatFlocDL	Calgon	Katyonik	%100	Düşük	Sıvı	DADMAC homopolimeri	%40
CatFlocTL	Calgon	Katyonik	%100	Düşük	Sıvı	DADMAC homopolimeri	- %20
PRP6923	SNF	Katyonik	%100	Yüksek	Sulu Çözelti	AMPAM	%1.4-1.9
EM949	SNF	Katyonik	%100	Yüksek	Emüls.	METAC	%41.5

Deneylerde kullanılan tüm polielektrolitlerin borik asit çözeltilerinin viskozitesine, pH'ına ve kristal yüzey şarjına olan etkileri saptanmıştır.

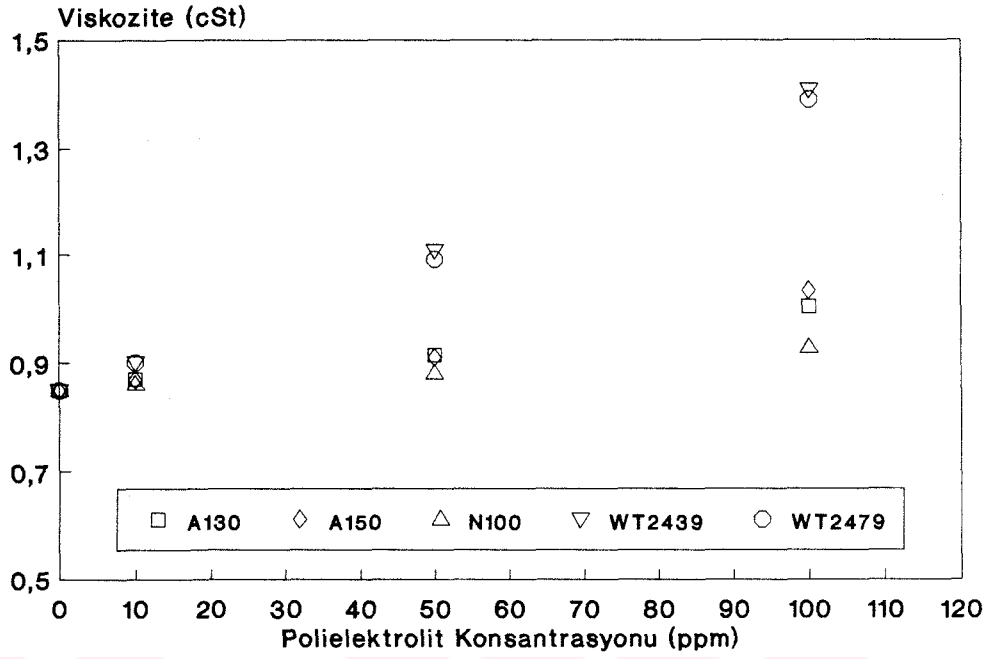
Kristalizasyon deneyleri, akışkan yataklı kristal büyüme hücresinde, MSMPR tipi sürekli beslemeli ve sürekli ürün çekişli kristalizöründe ve tek kristal büyüme hücresinde olmak üzere üç farklı yönteme dayalı olarak yürütülmüştür. Birbirinden bağımsız bu ölçümlerin sonuçları kullanılarak belirli bir yüzey yükü gösteren borik asit kristallerinin, oluşumuna ve büyümesine polielektrolitlerin etkisi sistematik olarak incelenmiş ve etki mekanizması açıklanmıştır.

6.1. Polielektrolitlerin Borik Asit Çözeltilerinin Viskozitesine Etkisi

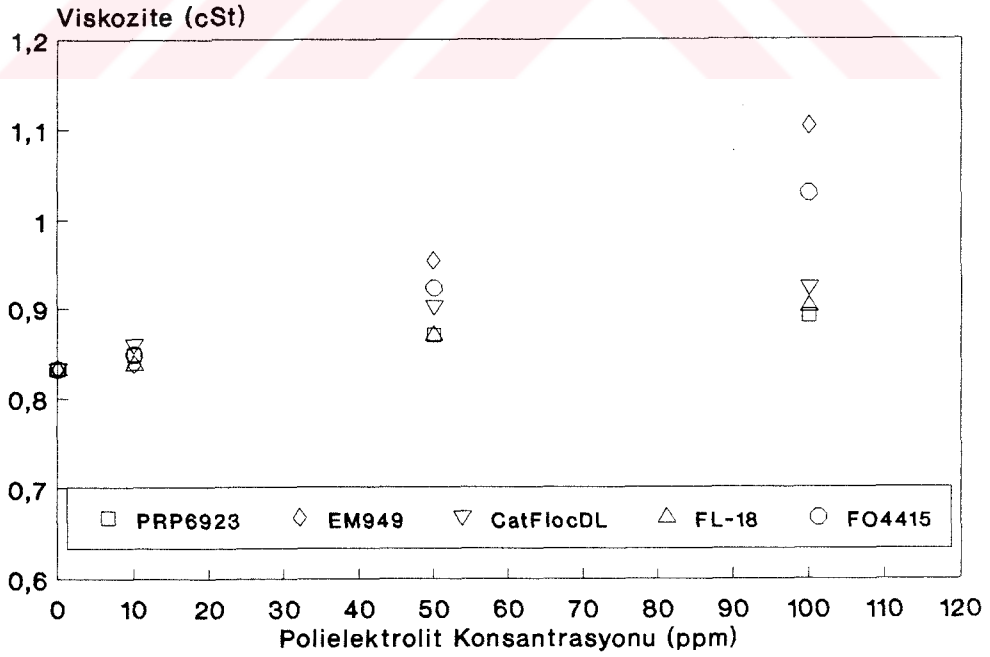
Polielektrolitler çok yüksek molekül ağırlığına sahip organik polimerler olup kristalizasyon ortamında kullanılmaları durumunda ortamın viskozitesinin değişmesine neden olurlar. Bu yüzden kristalizasyon ortamında kullanılan katkıların özel etkileri yanında difüzyon üzerine olabilecek etkileri açıklayabilmek açısından, söz konusu çözeltilerin değişen viskozitelerinin bilinmesi gerekmektedir. Bunun yanında, elektroforez hücresinde ölçülen tane hızlarından yararlanarak zeta potansiyelinin hesaplanmasında ortamın viskozitesinin de Eşitlik 5.34'te gösterildiği üzere göz önüne alınması gerekmektedir. Dolayısı ile ölçülen zeta potansiyel değerlerinin viskozite ölçümlerine göre yeniden hesaplanması gerekir.

Bütün bunlar göz önüne alınarak deneylerde, borik asitin yüzey potansiyelini değiştirmek üzere seçilen polielektrolitlerin viskoziteleri, 30 °C'de doymuş borik asit çözeltisi içersinde ölçülmüştür (Şekil 6-1a ve b).

Şekil 6-1a ve Şekil 6-b'den de görüleceği gibi polielektrolitlerin viskoziteleri aynı moleküler yapıya sahip seriler içersinde, molekül ağırlığının artmasıyla yükselmektedir.



Şekil 6-1a Deneylerde Kullanılan Polielektrolitlerin Borik Asit Çözeltisinin Viskozitesine Olan Etkisi



Şekil 6-1b Deneylerde Kullanılan Polielektrolitlerin Borik Asit Çözeltisinin Viskozitesine Olan Etkisi

6.2. Polielektrolitlerin Borik Asit Çözeltisinin pH'sına Etkisi

Deneylerde kullanılan polielektrolitlerin sulu çözeltilerdeki pH değerleri birbirine göre farklılıklar göstermektedir. Borik asidin, sulu çözeltilerdeki disosiyasyonunun pH ile değiştiği göz önüne alınacak olursa, polielektrolit varlığındaki borik asit çözeltilerin pH değerlerinin bilinmesi, deneysel sonuçların yorumlanmasında büyük önem arz etmektedir. Bu durum göz önüne alınarak, deneylerde kullanılan polielektrolitlerin 30 °C'de doymuş borik asit çözeltisi içindeki pH değerleri iki farklı konsantrasyon için ölçülmüştür.

Sonuçlar Tablo 6-2'de kuvvetli anyonik yapıdan kuvvetli katyonik yapıya doğru, sırası ile verilmiştir.

Tablo 6-2 Deneylerde Kullanılan Polielektrolitlerin Borik Asit Çözeltisinin pH'sına Etkisi

Polielektrolit Adı	Borik Asit Çözeltisinin pH Değerleri	
	100 ppm Polielektrolit Varlığında	1000 ppm Polielektrolit Varlığında
A150	3.93	4.63
A130	3.93	4.63
N100	3.55	3.65
FO4115	3.58	3.54
WT2439	3.51	3.46
WT2479	3.55	3.32
CatFloc TL	3.62	3.57
CatFlocDL	3.68	3.62
EM949	3.75	3.72
PRP6923	3.80	3.86
FL-18	3.60	3.58

(Saf çözeltinin pH'sı=3.72)

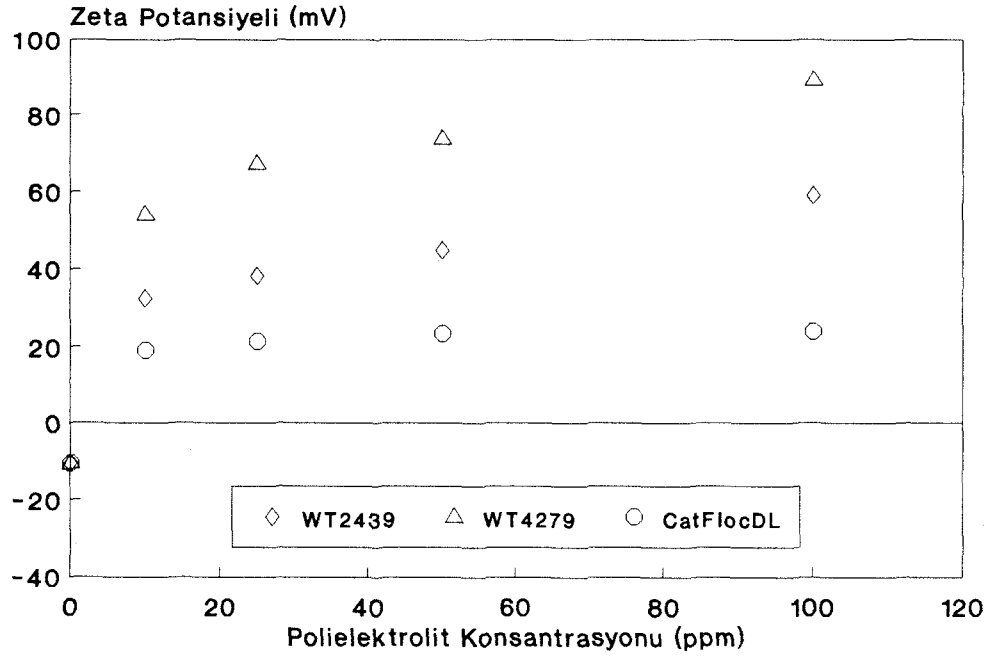
Bu sonuçlar borik asit çözeltilerinin pH'sının anyonik polielektrolitler varlığında, anyoniklik derecesinin artması ile yükseldiğini, buna karşılık katyonik polielektrolitler varlığında ise katyoniklik derecesinin artması ile etkinin azaldığını göstermektedir. Bu pH değişiminin borik asitin iyonizasyonunu, az da olsa etkileyeceği şüphesizdir.

6.3 Polielektrolitlerin Borik Asitin Yüzey Şarjına Etkisi

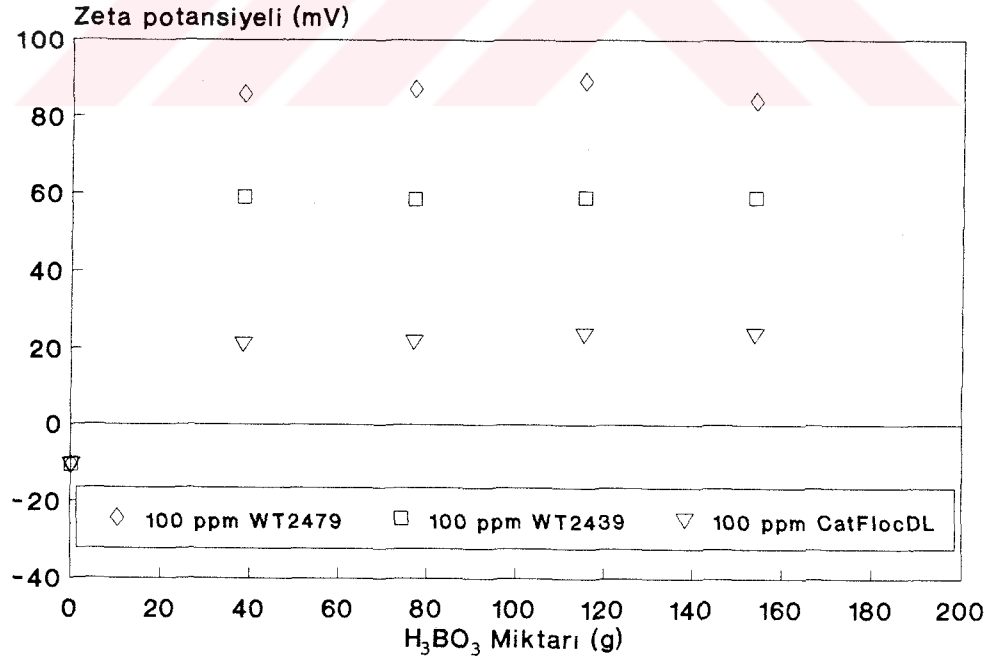
Borik asit, doğal hidrofobluğunun yanısıra oldukça fazla miktarda elektrostatik yüklenmeye müsait bir maddedir. Bu durum, borik asit kristallerinin zeta potansiyel değişimlerinin incelenmesinin gerekli olduğu ortaya koymaktadır.

Mevcut durum göz önüne alınarak, borik asitin kendi doymuş çözeltisi içerisinde olmak üzere, saf ve değişik konsantrasyonlardaki polielektrolitler varlığında zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Bu değerlerin belirlenmesinden önce çalışma konsantrasyonunun saptanmasına yönelik deneyler yapılmıştır. Bu amaçla, Merck firmasının üretmiş olduğu borik asit döner ağıt havanda öğütülerek tane boyutu 10 μm 'un altına indirilmiştir. Hazırlanan kristallerden belirli bir hacimdeki doymuş çözelti içersine ne oranda ilave edileceğinin saptanması amacı ile ön denemeler yapılmıştır. Bu amaçla 250 ml, 30 °C de doymuş borik asit çözeltisi içersinde sabit borik asit (3 g) - değişen polielektrolit konsantrasyonlarında ve sabit polielektrolit konsantrasyonu (100 ppm) - değişen borik asit miktarlarında zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 6-2 ve Şekil 6-3 de verilmiştir.

Şekil 6-2'den de görüleceği gibi aynı cins katyonik polielektrolit için katyonik şarjın artması zeta potansiyelinin artmasına neden olmaktadır.



Şekil 6-2 Sabit Borik Asit (3g/250 ml)- Değişen Polielektrolit Konsantrasyonlarında, Borik Asitin Kendi Doygun Çözeltisindeki Zeta Potansiyeli Değişimleri



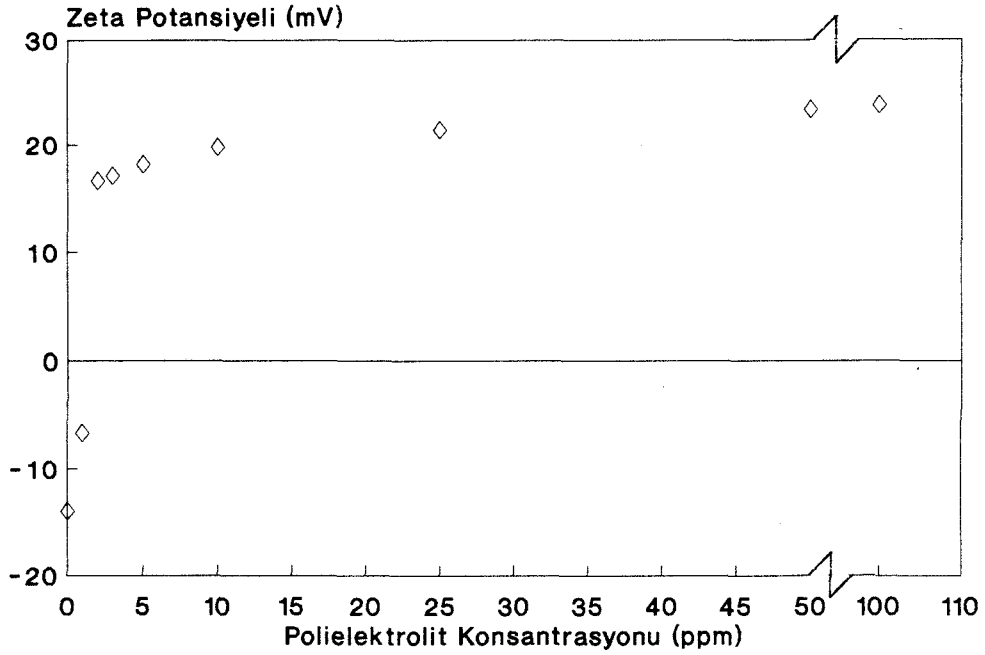
Şekil 6-3 Sabit Polielektrolit Konsantrasyonlarında, Borik Asitin Kendi Doygun Çözeltisindeki (250ml), Zeta Potansiyeli Değişimleri

%100 katyonikliğe sahip polielektrolitlerden CatFlocDL 'de daha düşük zeta potansiyeli değerlerinin elde edilmesi şarjlı grupların büyük ölçüde bloke edildiğini göstermektedir. Daha düşük katyoniklik derecesine sahip WT2479 polielektroliti için daha yüksek şarjın oluşması polielektrolit yapısındaki noniyonik amid gruplarının spesifik adsorbsiyonu veya polielektrolit yapısındaki karbon atomlarına bağlı hidrojenlerin borik asit yüzeyi ile hidrojen köprüleri oluşturması ile açıklanabilir.

Şekil 6-3'ün incelenmesinden görüleceği üzere 100 ppm sabit polielektrolit konsantrasyonuna kadar zeta potansiyeli değerinde kabul edilebilir sınırlar içersinde önemli bir değişiklik söz konusu değildir. Buradan çıkan genel sonuç, ortama ilave edilen polielektrolitin miktarının ortamda yer alan borik asit taneciklerinin zeta potansiyellerini değiştirmeye fazlasıyla yeterli olduğudur. Bu genel durum göz önünde bulundurularak çalışma konsantrasyonu olarak, en düşük 10 ppm ve en yüksek 100 ppm olarak esas alınmıştır.

Şekil 6-2'den görüleceği gibi borik asitin negatif olan, ve katyonik bir polielektrolit varlığında değişen yüzey şarjı, izo elektrik nokta olarak isimlendirilen sıfır noktasından geçmek zorundadır. Söz konusu noktaya erişmek için gerekli polielektrolit konsantrasyonunun, 1 ila 2 ppm seviyesinde olduğu görülmektedir. Özellikle MSMPR deneylerinde Şekil 6-2'de belirtilmiş olan katı madde konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda (80 g/l) çalışılması nedeniyle zeta potansiyeli değerlerinin deneyler sırasında uygunluğunu bilmek gerekmektedir.

Bu amaçla, çok düşük polielektrolit konsantrasyonlarında borik asitin zeta potansiyelinin ne yönde değişeceğinin görülebilmesi açısından, tek bir polielektrolit esas alınarak (CatFlocDL) zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır (Şekil 6-4).



Şekil 6-4 CatFlocDL polielektrolitinin Borik asitin Zeta Potansiyeline Etkisi

Şekil 6-4'dan da görüleceği gibi yaklaşık 1.5 ppm polielektrolit konsantrasyonu borik asitin zeta potansiyelini değiştirmeye yetmektedir.

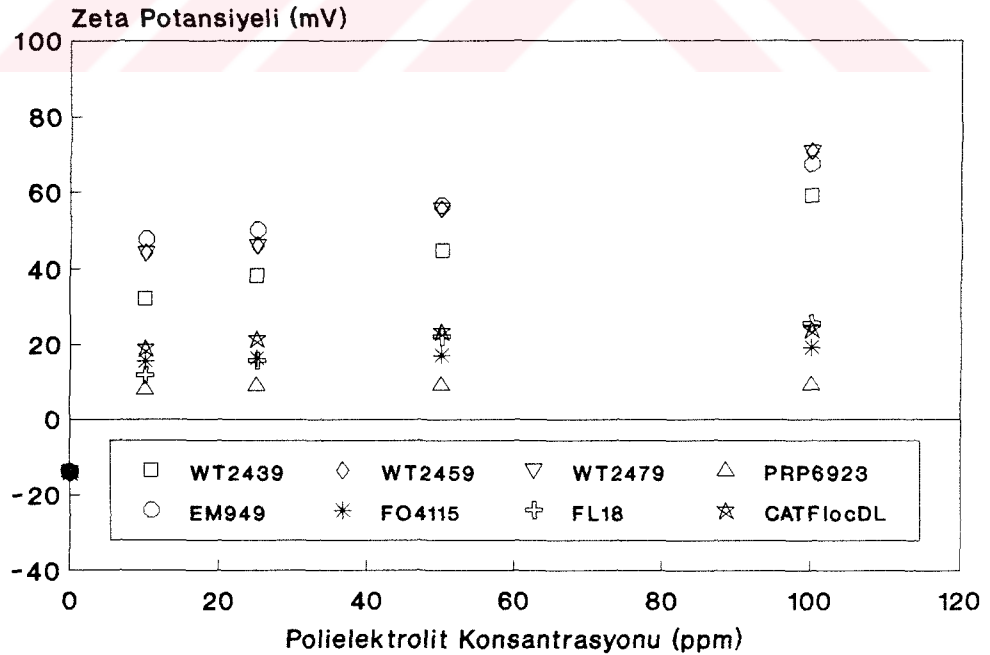
Bu sonuçlara göre, ölçümlerin yapıldığı tane boyutu bölgesindeki borik asit kristalleri için MSMR deneylerinde uygulanan 80 g/l'lik katı madde konsantrasyonu, yaklaşık 10 ppm civarındaki polielektrolitlerin sarjı nötralize etmekte kullanıldığı, daha yüksek konsantrasyonların ise zeta potansiyelini pozitif yapmaya yeterli olduğu belirlenmiştir.

Şekil 6-3 ve 6-4'ün incelenmesinden anlaşılabileceği gibi MSMR koşullarında 120 ppm'in üzerindeki polielektrolit konsantrasyonlarında borik asitin zeta potansiyelinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Akışkan yatak ve tek kristal büyüme hücrelerinde düşük katı madde konsantrasyonlarında çalışıldığı için polielektrolit harcaması pratik olarak ihmal edilebilecek seviyededir. MSMR koşullarında izo elektrik noktaya erişilmesi için daha az

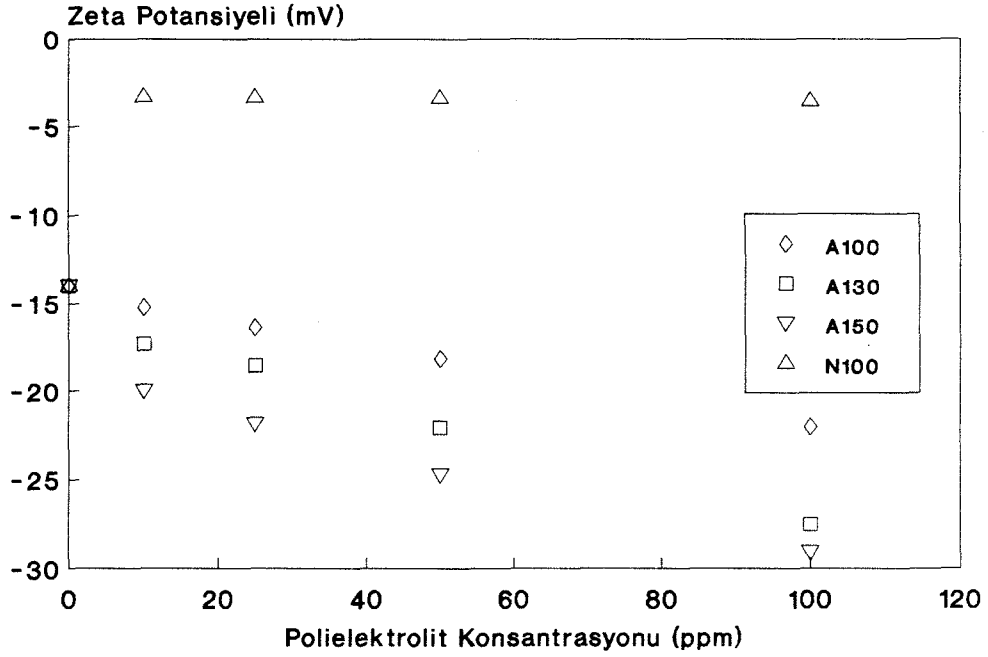
polielektrolit harcaması olacağı düşünülürse, kristalizasyon sırasında oluşan nükleilerin tane boyutunun oldukça küçük olması ve söz konusu taneciklerde adsorbsiyonun mümkün olması nedeniyle, 10 ppm civarındaki polielektrolit konsantrasyonunda belirsizlik oluşması beklenebilir. Bu durum deneyler esnasında belirlenecektir.

Zeta potansiyeli ölçümleri sırasında elde edilen en ilginç sonuç, non iyonik yapılı (gerçekte az da olsa anyonikliğe sahip) N100 polielektrolitinde ortaya çıkmıştır. Diğer poliakrilamid grubu, anyonik polielektrolitlerin tersine N100 polielektroliti borik asitin yüzey şarjını iso elektrik noktaya yaklaştırmıştır. Bu sonuç, noniyonik poliakrilamidle, borik asitin kristal yüzeyi arasında şarj nötralizasyonu dışında spesifik bir adsorbsiyonun varlığını işaret etmektedir.

Şekil 6-5 ve Şekil 6-6'da yüzey şarjın değiştirmek için seçilen polielektrolitlerin borik asitin zeta potansiyeli üzerindeki etkileri gösterilmiştir.



Şekil 6-5 Katyonik Polielektrolitlerin Borik Asitin Zeta Potansiyeline Etkisi



Şekil 6-6 Anyonik ve Noniyonik Polielektrolitlerin Borik Asitin Zeta Potansiyeline Etkisi

Buradan da görüleceği gibi katyonik, anyonik ve noniyonik polielektrolitler varlığında borik asitin zeta potansiyeli oldukça farklı değerler alabilmektedir. Aynı aktif gruba, buna karşın farklı şarj yoğunluğuna sahip polielektrolitlerden katyonik WT ve anyonik A serisi incelendiğinde, şarj yoğunluğunun artmasıyla sisteme verilebilecek şarj miktarının artacağı görülmektedir. Öte yandan, % 5 katyoniklik derecesine sahip FO4115 ile %100 katyoniklik derecesine sahip poliamin grubundan FL18 ve CatFlocDL in hemen hemen aynı potansiyel değişimini vermesi, bunların farklı mekanizmalar ile iş görebilecekleri inancını doğurmaktadır.

6.4 Akışkan Yatak Büyüme Hücresinde Yapılan Deneyler

Bölüm 1'de bahsedildiği üzere, borik asit saf çözeltilerinden bütün aşırı doygunluklarda dentritik olarak büyümektedir. Bu davranım, kristal yüzeyindeki elektriksel potansiyel dağılımının ve kristal yüzey

kalitesinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Çalışmanın bu kısmında mevcut durumu aydınlatmak üzere akışkan yatakta çeşitli deneyler yapılmıştır.

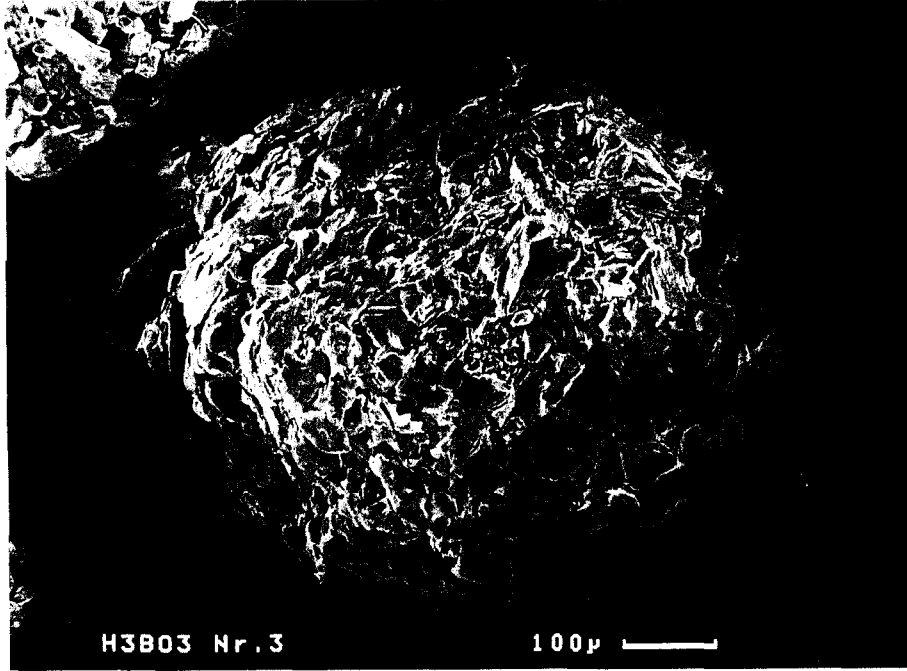
Öncelikle, kristal yüzey kalitesinin borik asitin büyümesi ve çözünmesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu maksatla, deneylerde farklı yüzey kalitesine sahip olan borik asit kristalleri kullanılmıştır. Kristallerden biri doğrudan Merck Firmasının GR kalitesine sahip borik asiti olarak seçilirken diğeri ise tarafımızdan hazırlanmıştır. Bu amaçla $+710 \mu\text{m}$ tane boyutuna sahip Merck kristaller akışkan yatak hücresinde $-500+425 \mu\text{m}$ tane aralığına gelecek şekilde çözülmüş ve yüzeyleri mikroskobik bakımdan daha düzgün hale getirilmiştir.

Şekil 6-7 ve Şekil 6-8'de normal ve mükemmel kristallerin elektron mikroskobunda çekilmiş fotoğrafları verilmiştir.

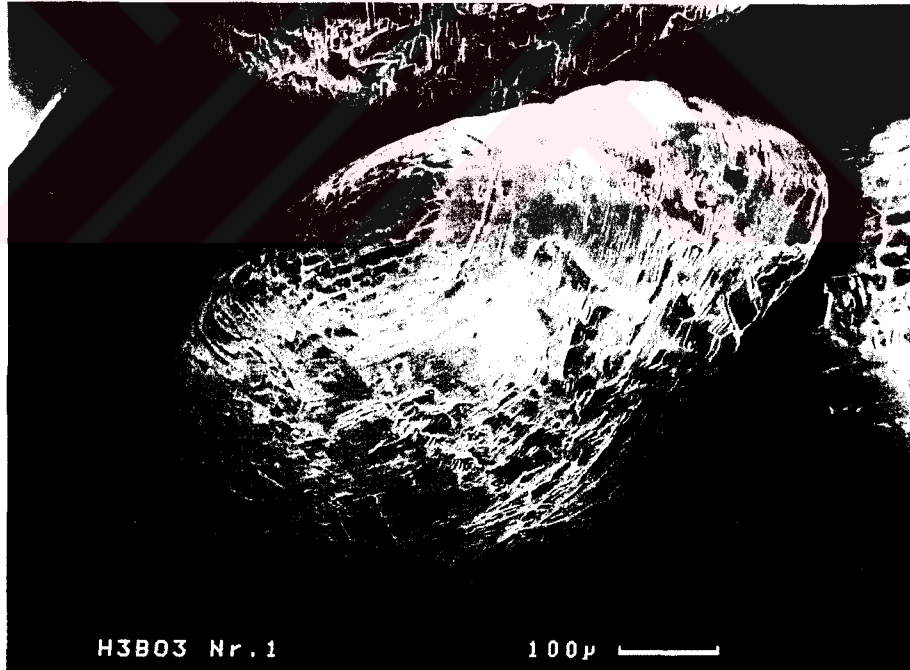
Bu fotoğraflardan da görüleceği gibi mükemmel olarak tarif edilen kristallerin yüzeyleri normal kristallere nazaran daha düzgün olmakla birlikte, yüzeylerinde çok sayıda kristal hatası bulunmaktadır. Bu hatalar, üretim koşulları sırasında oluştuğundan çözme işlemi ile tamamen ortadan kaldırılamamaktadır.

Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan, aynı boyuta aralığına ve farklı yüzey kalitesine sahip, normal ve mükemmel kristaller, aynı aşırı doygunlukta ve akışkanlaşma hızında olacak şekilde büyüme ve çözünme deneylerine tabi tutulmuştur.

Şekil 6-9'da farklı aşırı doygunluklardaki normal ve mükemmel kristallerin büyüme ve çözünme hızıları grafiği verilmiştir.

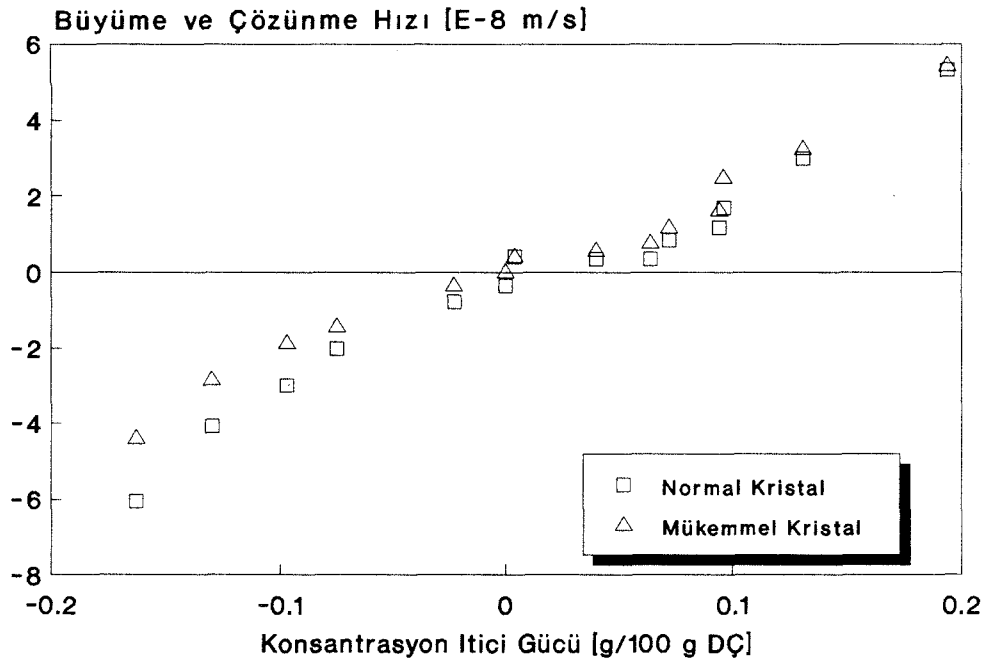


Şekil 6-7 Normal Borik Asit Kristallerin Elektron Mikroskop Fotoğrafı



Şekil 6-8 Mükemmel Borik Asit Kristallerin Elekrn Mikroskop Fotoğrafı

Şekil 6-7 ve Şekil 6-8'in detay fotoğrafları Şekil A.1 ve A.2'de verilmiştir.

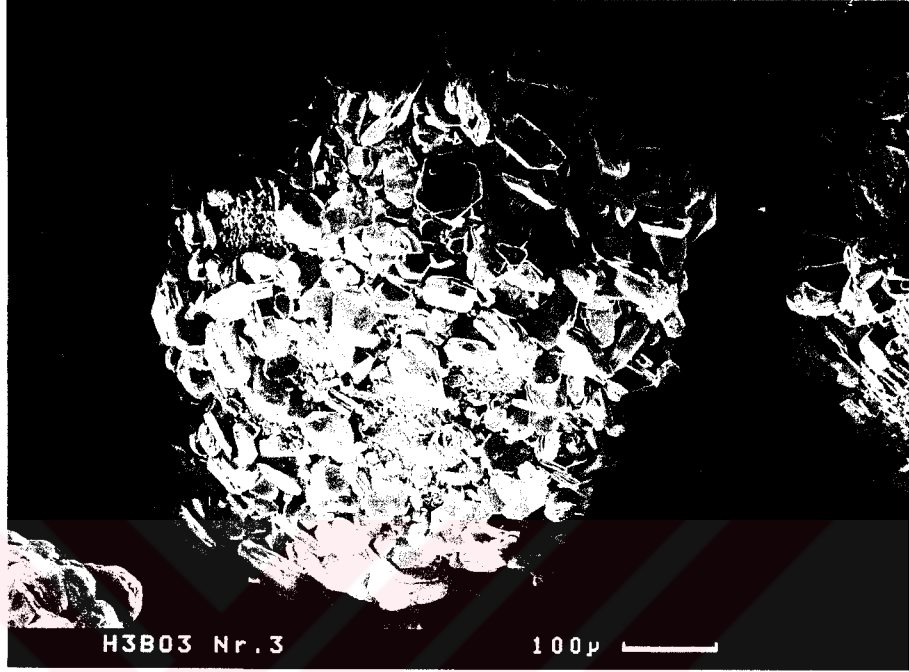


Şekil 6-9 -500+425 μm Tane Boyutuna Sahip Normal ve Mükemmel Kristallerin Büyüme ve Çözünme Hızları

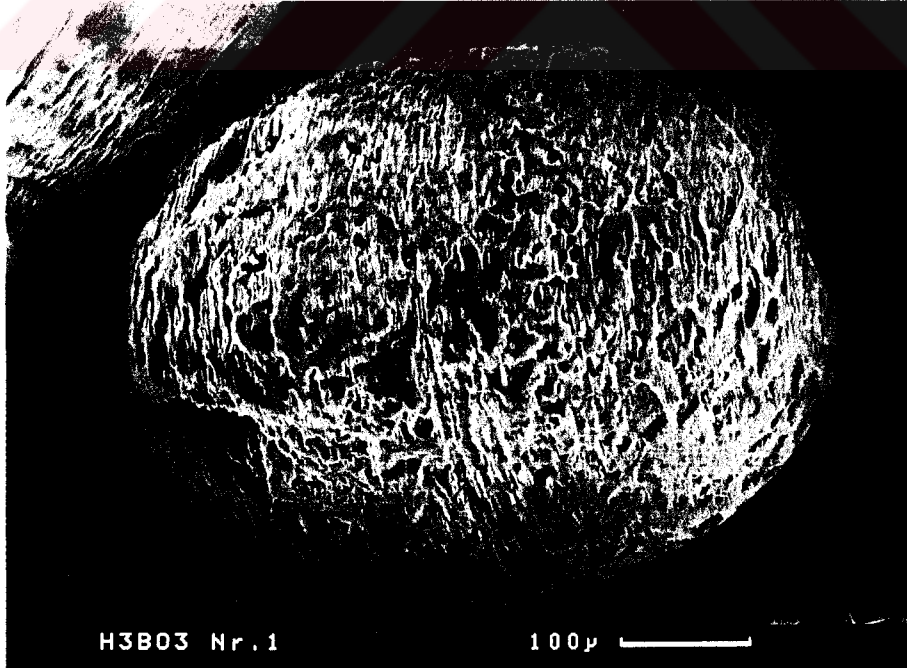
Şekil 6-9'dan da görüleceği gibi yüzey kalitesi daha iyi olan mükemmel kristallerin büyüme hızı normal kristallere nazaran daha fazladır. Bu beklenen durumun tamamen aksini işaret etmektedir. BCF teorisinin [94] yanısıra, bugüne kadar yapılan pek çok çalışmada yüzey kalitesi bozuk olan kristallerin büyüme hızının daha fazla olduğunu göstermiştir [95,96]. Ancak literatürde yüzey kalitesi daha iyi olan kristallerin, yüzey kalitesi bozuk olan kristallerin büyüme hızına nazaran daha fazla olduğunu gösteren çalışmalarda mevcuttur [97,98,99].

Borik asitin akışkan yatakta deneylerinde görülen bu durum aslında tamamen sekonder nükleasyonun bir sonucudur. Zira, yukarıda da bahsedildiği üzere borik asit her aşırı doygunlukta dentritik olarak büyümektedir. Özellikle yüzey kalitesi bozuk olan kristallerin yüzeyinde yer alan ve oldukça zayıf olan dentritler, kristallerin birbirleri ile çarpışması veya akışkan etkisiyle kırıldığından, söz konusu dentritler ölçüm ortamından uzaklaşmaktadır.

Şekil 6-10 ve Şekil 6-11'de, akışkan yatakta aynı aşırı doygunlukta büyütülmüş normal ve mükemmel borik asit kristallerinin elektron mikroskobu fotoğrafları, Şekil A.3 ve A.4'de ise detay fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 6-10 Akışkan Yatakta Büyütülmüş Normal Borik asit Kristalinin Elektron Mikroskobu Fotoğrafı



Şekil 6-11 Akışkan Yatakta Büyütülmüş Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Elektron Mikroskop Fotoğrafı

Borik asit kristallerin büyüme hızı Bölüm 5.1.1'de açıklandığı üzere kristallerin deney öncesi ve sonrası ağırlık farklarından faydalanılarak hesaplanmaktadır. Bu durum göz önüne alındığında dentritlerin kırılmasından dolayı gözlenen ağırlık kaybı direkt olarak büyüme hızına yansımakta ve daha düşük büyüme hızları elde edilmesine neden olmaktadır.

Öte yandan Keleş [2] de borik asitin tek kristal büyüme hücrelerinde yaptığı deneylerde, tek bir kristalin büyütülmesi tekrar eski boyutuna kadar çözülüp yeniden büyütülmesi sırasında dentritik büyümenin aynı noktadan ve aynı hızda olduğunu, buna karşılık büyütülmüş kristallerin orjinal büyüklüğünden daha küçük bir boyuta çözülmesinden sonra yeniden büyütülmesi sırasında tamamen farklı görünüm ve hızda büyüdüğünü göstermiştir. Bu sonuçlar, akışkan yataklı büyüme hücrelerinde elde edilen büyüme hızı farklarını açıklamakta ve mevcut yorumu desteklemektedir.

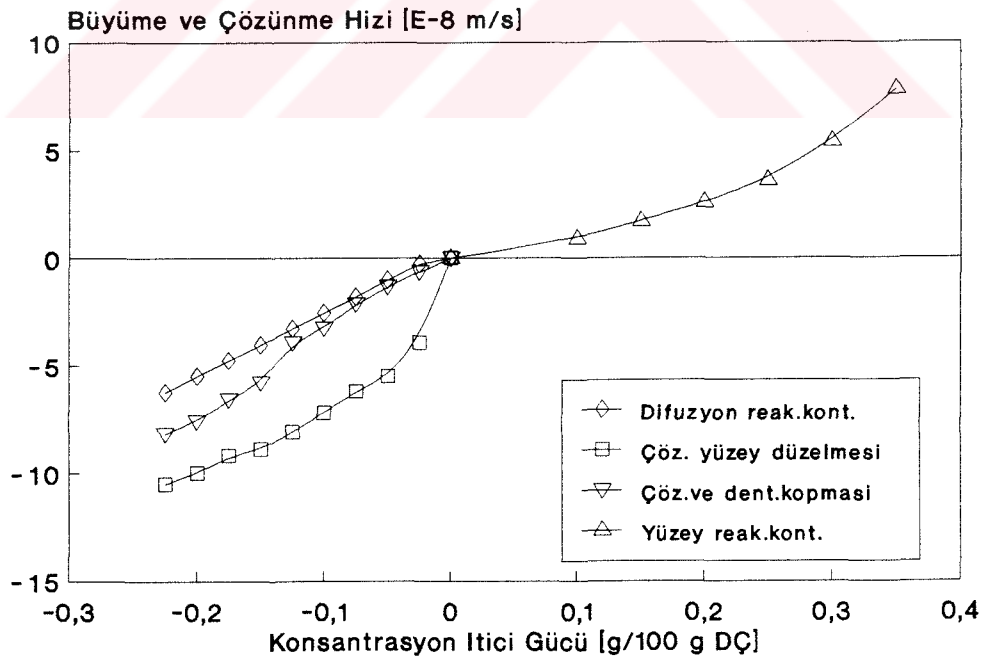
Akışkan yatakta normal ve mükemmel kristaller için yapılan karşılaştırmalı deneylerde, olay çözünme açısından incelendiğinde normal kristallerin mükemmel kristallere göre çözünme hızının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu aslında beklenen bir sonuçtur. Ancak bu bölgede asıl ilginç olan çözünmenin tamamen difüzyon kontrollü olarak yürümemesidir. Bugüne kadar çeşitli tuzların çözünmesi ile ilgili olarak yapılan pek çok çalışmada [100,101,102] çözünmenin difüzyon kontrollü olduğu savunulmuştur. Ancak deneysel sonuçlardan ortaya çıkan durum, çözünmenin başka mekanizmalar tarafından da kontrol edilebileceği düşüncesini ortaya koymaktadır. Şekil 6-9'dan da görüleceği gibi, borik asitin çözünme bölgesi için klasik görüşün geçerli olduğunu söylemek pek mümkün değildir.

Çözünme bölgesinde yer alan kristallerin yüzey kalitesi, mevcut durumu aydınlatmak bakımından oldukça büyük bir öneme sahiptir. Akışkan yataklı büyüme hücrelerinde, büyüme ve çözünme hızlarının hesaplanmasında

Eşitlik (5.7)'den faydalanılmaktadır. Bu eşitliğin türetilmesinde kristallerin aynı yüzey şekil faktörüne sahip olduğu varsayılmıştır. Gerçekte ise bu durum çalışılan maddeye ve onun üretim koşullarına bağlı olarak çok büyük farklılıklar gösterebilmektedir.

Özellikle borik asit gibi dentritik büyüyen kristallerin göz önüne alındığında, çözünmenin iki kademeli bir mekanizma ile gerçekleştiğinden bahsedilebilir. İlk kademedede ana kristalin yanında yer alan dentritlerin çözünmesi ile ortadan kalkması ve kristalin ideal bir yüzeye kavuşması, ikinci kademedede ise söz konusu kristallerin etkin difüzyon mekanizmasına bağlı olarak çözünmesidir.

Mevcut varsayım yanında, olası diğer varsayımlarda Şekil 6-12'de gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 6-12 Akışkan Yatakta Büyüme ve Çözünme Bölgelerinde Karşılaşılabilecek Olası Durumlar

Şekil 6-12'de verilen olası durumları aşağıdaki şekilde açıklamak mümkündür.

- Kristaller düzgün yapılı ise ve çözünme sırasında şekil değişikliği yoksa, çözünme üzerinde yüzey etkisi olmayacak ve olay sadece difüzyon mekanizmasıyla yürüyecektir.

- Kristal yüzeyi, zayıf dentritlere sahipse, önce dentritler normal çözünme mekanizmasıyla çözünecek, daha sonra çözünme ile zayıflayan dentritler, kristalden koparak ayrılacak ve yüksek ΔC 'lerde dentritik yapının azalmasıyla difüzyon mekanizması devreye girecektir.

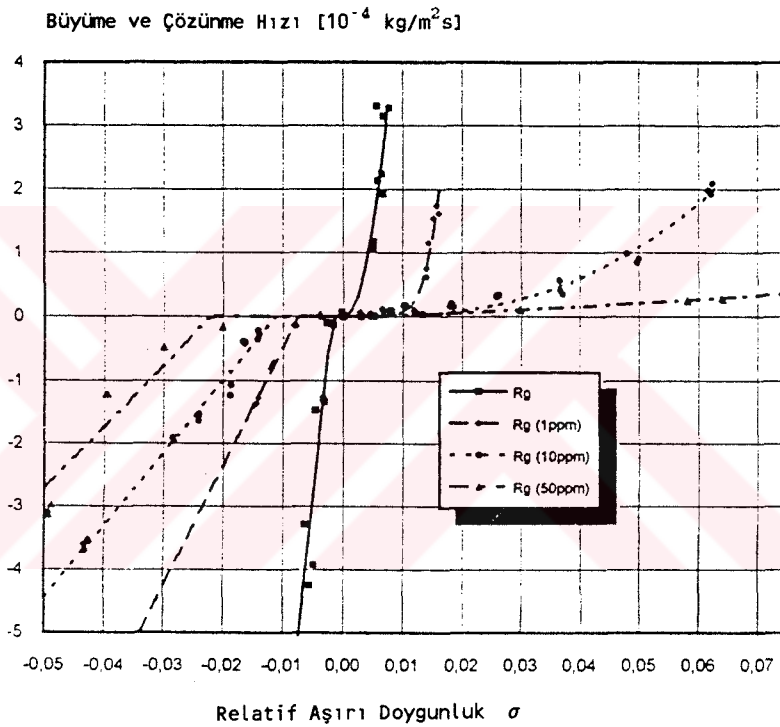
- Kristal yüzeyi sağlam dentritlerden oluşmuşsa, o zaman yüzey alanı fazla olan dentritler çözünecek, dolayısıyla Eşitlik (3.18)'de gösterilmiş olan büyüme hız ifadesindeki A büyüdüğü için çözünme hızı başlangıçta yüksek olurken daha sonra yüzeyin düzelmesi ile difüzyon kontrollü hale gelecektir.

Şekil 6-9'da verilmiş olan borik asit için deneysel çözünme verilerinin oluşturduğu eğilim, Şekil 6-12'de gösterilmiş olan eğilimlerden oldukça farklıdır. Dentritik görünümlü bir kristalin düşük ΔC 'lerde azalan, yüksek ΔC 'lerde ise giderek artan çözünme eğilimi göstermesini difüzyonal çözünme sırasındaki şekil değişikliği ile açıklanmak mümkün değildir. Bu sonuçlar, çözünme üzerinde kristal yüzeyi ile ilgili başka faktörlerin de olabileceği inancını doğurmaktadır.

Kristal büyümesi sırasında, büyümeyi etkileyen faktörlerin ve yüzey kalitesinin büyüme hızını değiştirdiği herkesçe kabul edilmektedir. Ancak, çözünme için difüzyon mekanizması dışında, ortaya atılan başka bir çözünmeyi engelleyici direncin varlığı ise, tartışmalara neden olmaktadır. Bu nedenle bazı araştırmacılar safsızlıkların çözünme hızı üzerine olan etkilerini incelerken, çözünme mekanizmasını açıklamaktan ziyade, safsızlık

oluşturan bazı iyonlarının kristal yüzeyinden ayrılıp çözünme esnasında bu ayrılmayı engelleyici bir direnç oluşturduğunu söylemekle yetinmişlerdir [103].

Şekil 6-13'de borik asit için elde edilen sonuçlara eğilimsel benzerlik göstermesi açısından KCl üzerine Pb^{+2} iyonunun etkisi örnek olarak verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi Pb^{+2} iyonu konsantrasyonu arttıkça ölçülebilir bir çözünme hızı gözlenebilmesi için daha yüksek aşırı doygunluklara gereksinim olmaktadır.



Şekil 6-13 Akışkan Yatakta Pb^{+2} iyonu Varlığında Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hızları [103]

Oysa aynı verileri aşağıda açıklandığı üzere farklı şekilde değerlendirebilmek mümkündür:

Pb^{+2} iyonları, KCl kristal şebekesindeki Cl^{-} iyonları ile çözünürlüğü çok düşük olan $PbCl_2$ oluşturarak yüzeyi kısmen örter. Ancak çözünmenin K^{+} iyonları etrafında, daha düşük hızlarda da olsa çeşitli merkezlerden oyuklar oluşturarak devam etmesi gerekir. Gerçektende mevcut deneysel veriler ortaya koyulan görüşü desteklemektedir.

NaCl, KCl gibi tuzlarda bu etki ancak safsızlıklarla yaratılabilmesine karşın borik asit için yabancı iyon olmaksızında oluşabilmektedir.

Konu ile ilgili olarak, Ulrich ve Fabian [104], K_2SO_4 ile tek kristal hücrelerinde gerçekleştirdikleri çözünme deneylerinden elde ettikleri çözünmede görülen saçılım doğrultusunda, çözünme hızının sadece difüzyon kontrollü olmadığını ve yüzey reaksiyon kademesinin de çözünmeyi etkilediğini ortaya koymuslardır.

Benzer şekilde, Bovington [105] ve Zhang [106] da, bazı çözünme proseslerinde yavaş bir reaksiyon adımının var olabileceğini ortaya koymuslardır.

Buradan çıkabilecek genel bir sonuç, tarafımızdan ortaya koyulan görüşün diğer araştırmacıların deneysel verileri ile bir uyum içersinde olduğunu göstermektedir.

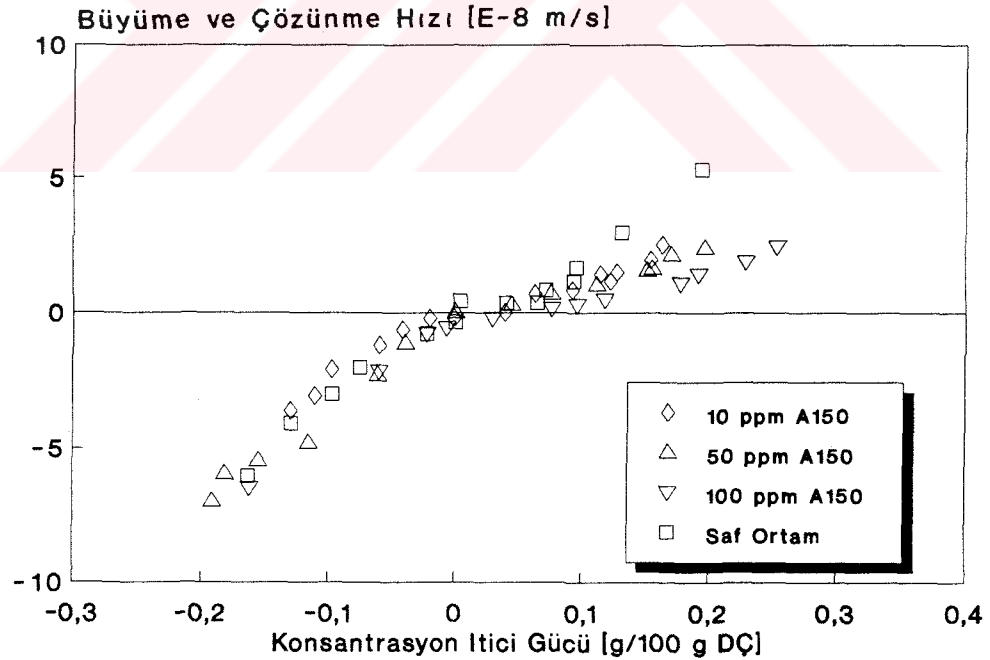
Yukarıda çeşitli varsayımlar ortaya koyularak açıklanmaya çalışılan borik asitin çözünme mekanizmasının, sadece çalışılan tane boyutuna özgü bir davranım olup olmadığının anlaşılabilmesi için aynı deneyler farklı tane boyutuna ($-355+300\mu m$) sahip kristaller için de tekrarlanmıştır. Sonuçta, söz konusu tane boyutuna sahip kristallerin de aynı eğilimsel sonuçları verdiği görülmüştür [8]. Bu durum mevcut olayın tamamen tane boyutundan bağımsız olduğunu ve yukarıda açıklanan mekanizma üzerinden yürüyebileceğini göstermektedir.

Deneylerde kullanılan, farklı şarj yoğunluğuna sahip polielektrolitlerin, normal ve mükemmel kristaller üzerine olan etkileri eğilimsel açıdan aynı olmakla birlikte büyüme ve çözünme hızları yukarıda açıklanan sebeblere bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Elde edilen çok sayıdaki grafiğin takibinin zorluğu, ve aynı zamanda benzer eğilimlerin elde edilmesi nedeniyle, mevcut olayı izah edebilmek açısından, bu kısım da sadece $-500+450\mu m$

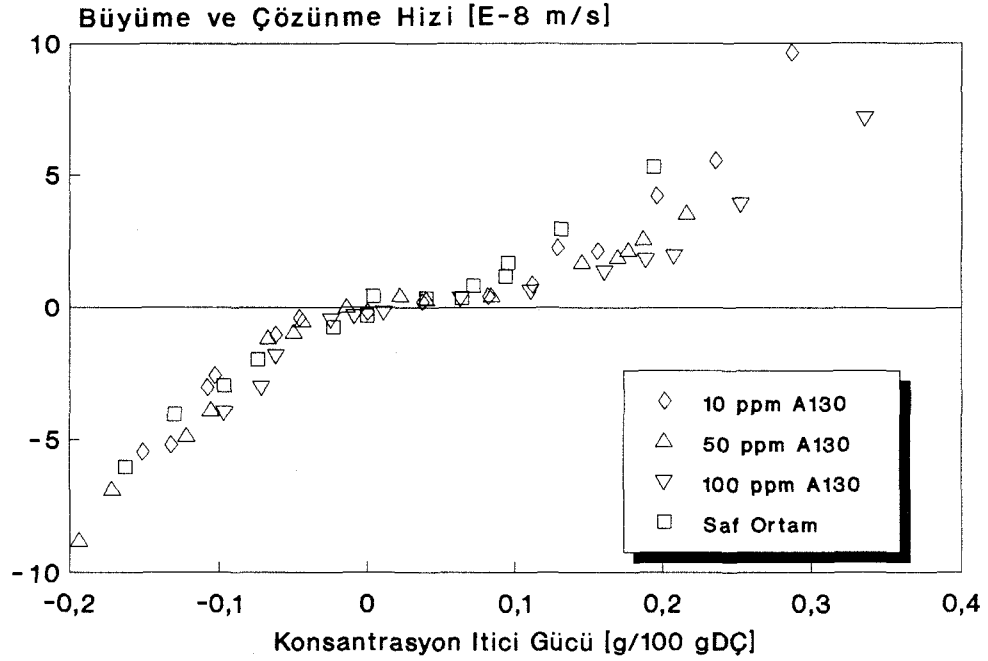
tane boyutuna sahip normal kristaller ile yapılan deneylere yer verilmiştir. Farklı tane boyutuna sahip normal ve mükemmel kristallerle yapılan diğer deneylere ait grafikler ise EK-B'de verilmiştir. Aynı zamanda, sonuçların değerlendirilmesinde takip kolaylığı sağlaması açısından polielektrolit cinsi tek tek ele alınmıştır.

6.4.1 Anyonik Polielektrolitler Varlığında Yapılan Deneyler

Poliakrilamid esaslı kuvvetli anyonik A130 ve A150 polielektrolitleri varlığında akışkan yataklı büyüme hücrelerinde yapılan deneylerde büyüme hızının polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak bastırıldığı görülmektedir. Çözünme hızında düşük konsantrasyonlarda bir etki görülmemesine rağmen, yüksek konsantrasyonlarda çözünme hızı artmaktadır (Şekil 6-14 ve Şekil 6-15).



Şekil 6-14 -500+425µm tane Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Akışkan Yatakta A150 Polielektroliti Varlığındaki Büyüme ve Çözünme Hızları



Şekil 6-15 -500+425 μ m tane Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Akışkan Yatakta A130 Polielektroliti Varlığındaki Büyüme ve Çözünme Hızları

Akışkan yataklı büyüme hücresinde borik asitin büyüme hızında görülen bastırma eğilimi temelde iki nedene bağlı olarak ortaya çıkabilmektedir.

- Bunlardan birincisi, borik asit çözeltisinin viskozitesinin artması ile difüzyon tabakasının genişlemesi, ve buna bağlı olarak da kütle transferinin yavaşlamasıdır.

- İkinci neden ise kristallerin zeta potansiyelinde meydana gelen değişmedir. Borik asit kristallerinin yüzeyinde var olan negatif şarj, anyonik polielektrolitler varlığında daha da negatif bir değer almakta, bu ise dentrit oluşumunu artırmaktadır.

Şekil 6-16'da 50 ppm A150 polielektroliti varlığında yapılan deneylerden birine ait büyütülmüş borik asit kristallerin fotoğrafı verilmiştir.



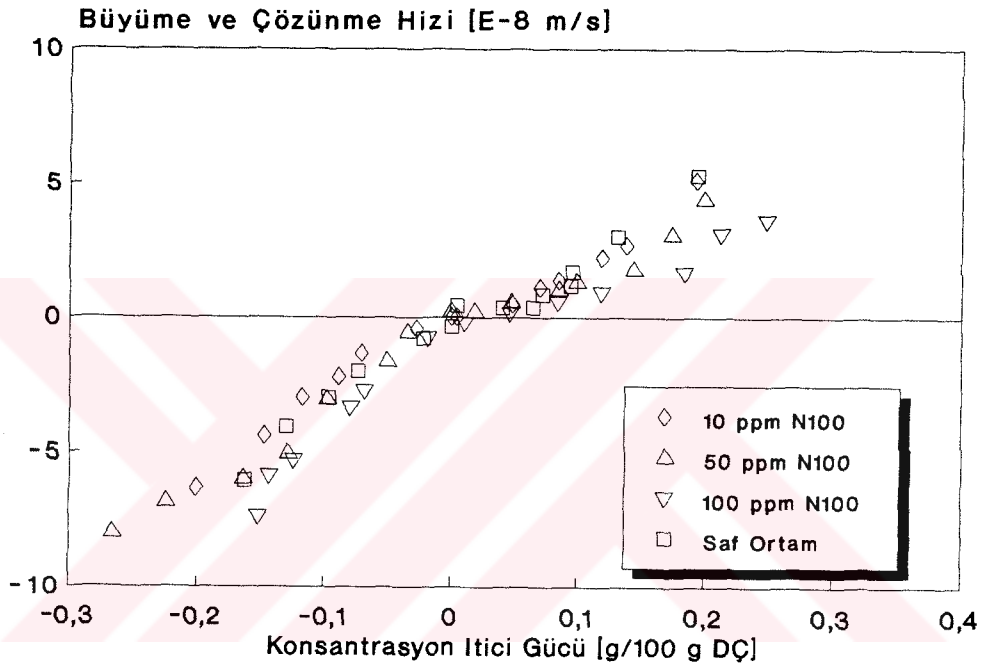
Şekil 6-16 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1762$ g $H_3BO_3/100$ g DÇ)
50 ppm Al50 Polielektroliti Varlığında
Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristalleri

Buradan da görüleceği gibi, büyüme sırasında oluşan dentritler oldukça zayıf bir yapıdadır. Bu durumu kristallerin mikroskop altına alınması sırasında kolaylıkla kırılmış olmalarından da görmek mümkündür. Ana kristalden kolaylıkla ayrılabilen bu taneciklerin ortalama tane boyutu ana kristalin tane boyutunun 1/10 dan daha küçüktür. Söz konusu bu tanecikler, akışkan yataklı ölçme sisteminde, akışkanlaşma şartlarına bağlı olarak, sistem içersinde devreden çözelti ile hücre dışına taşınabilecek bir yapıdadır. Böyle bir durumun sonucunda etki, büyüme hızının bastırılması şeklinde ortaya çıkmaktadır.

Akışkan yataklı büyüme hücresinde görülen bu olayın sürekli kristalizasyon ortamında, ikincil nükleiler olarak ortaya çıkacağı açıktır.

6.4.2 Noniyonik Polielektrolit Varlığında Yapılan Deneyler

Noniyonik polielektrolit olarak seçilen N100 varlığında yapılan deneylerde 10 ppm polielektrolit konsantrasyonunda, büyüme hızı kısmen artarken çözünme hızı bastırılmakta olduğu görülmektedir. Polielektrolit konsantrasyonun yükselmesi ile büyüme hızı bastırılmakta, çözünme hızı ise artmaktadır (Şekil 6-17).



Şekil 6-17 -500+425 μm tane Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Akışkan Yatakta N100 Polielektroliti Varlığındaki Büyüme ve Çözünme Hızları

Noniyonik N100 polielektroliti varlığında yapılan deneylerde Şekil 6-1a'dan da görüleceği gibi viskozite etkisi oldukça düşük bir seviyededir. Taneciklerin zeta potansiyeli (Şekil 6-6), izoelektrik nokta olarak isimlendirilen sıfır yüzey potansiyeli noktasına oldukça yakın olmasına rağmen yine de negatiftir. Yüzey potansiyelinin sıfıra yakın olması kristallerin daha düzgün büyümesini sağlamaktadır. Aynı zamanda, dentrit oluşumunun daha az olması ikincil nükleasyonu azaltmakta, dolayısıyla büyüme hızının artmasına neden olmaktadır.

Ancak, yüksek polielektrolit konsantrasyonlarında, kristal yüzeyi bloke edildiğinden büyüme hızı azalmaktadır.

Şekil 6-18'de, 50 ppm N100 polielektroliti varlığında yapılan deneylerden birine ait büyütülmüş borik asit kristallerinin fotoğrafı verilmiştir



Şekil 6-18 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1293$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) 50 ppm N100 Polielektroliti Varlığında Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristalleri

Fotoğraftan da görüleceği gibi, kristal yüzeyinde dentrit oluşumu var olmakla birlikte çok etkin değildir. Aynı aşırı doygunlukta yapılmış karşılaştırmalı deneylerde mükemmel kristallerin yüzeyinde dentritlerin görülmemesi (Şekil C.2), dentrit oluşumunun önlendiği anlamına gelmektedir. Zira, mükemmel kristallerde de büyüme ile birlikte önce yüzey kalitesi bozulmakta, ardından dentrit oluşumu başlamaktadır. Bu açıdan olaya bakıldığında, mevcut etki dentrit oluşum sürecinin uzaması şeklinde yorumlanabilir.

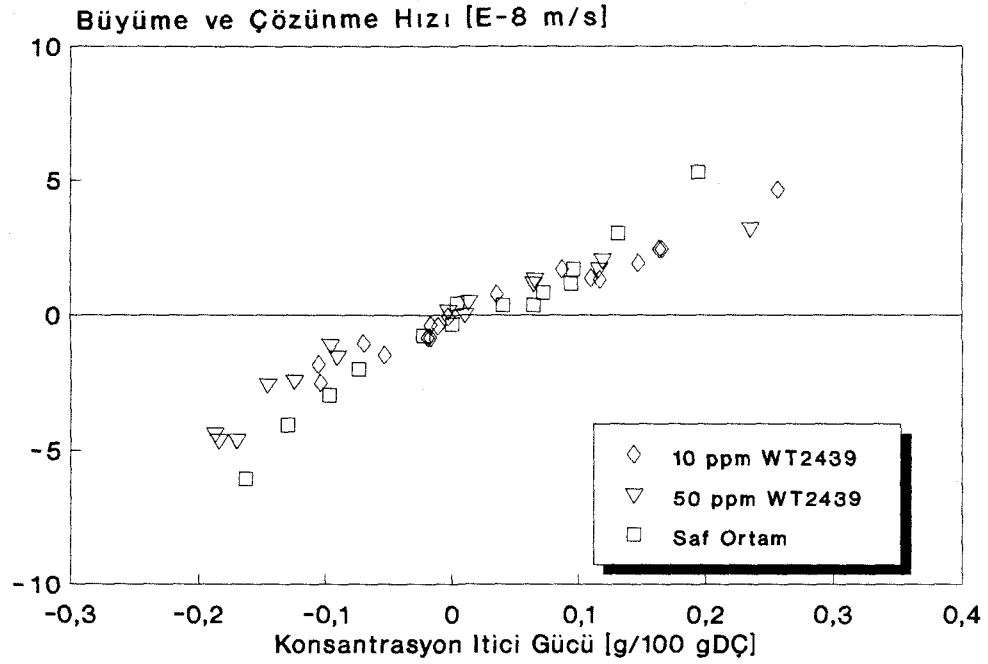
Geçmiş bilinemeyen kristallerle yapılan bu deneylerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, MSMPR tipi kristalizörle, sürekli kristalizasyon ortamında yapılacak deneylerde, daha düzgün yapıllı kristallerin elde edilebileceği inancı doğmaktadır.

6.4.3 Katyonik Polielektrolitler Varlığında Yapılan Deneyler

Anyonik ve noniyonik polielektrolitlerle yapılan deneyler sonucunda, izoelektrik nokta olarak isimlendirilen sıfır yüzey potansiyeli değerinden uzaklaşılması ile, dentritik büyüme arttığı, buna karşın sıfır noktasına yaklaşılması ile dentritik büyümenin önlendiği görülmüştür. Bu durum göz önüne alınarak, yüzey potansiyelinin sıfır noktasına yakın, ve daha yüksek pozitif değerlerindeki davranımının görülebilmesi açısından katyonik polielektrolitlerle de deneyler yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan katyonik polielektrolitlerin belirlenmesinde, özellikle spesifik etki mekanizmasının olabileceği göz önüne alınarak, farklı serilerden ve farklı aktif madde içeriğine sahip polielektrolitler seçilmiştir. Kullanılan polielektrolitlerin çok sayıda olması ve kristalizasyon ortamında farklı etkiler ortaya koyması sebebiyle, deneyler ayrı ayrı ele alınmıştır.

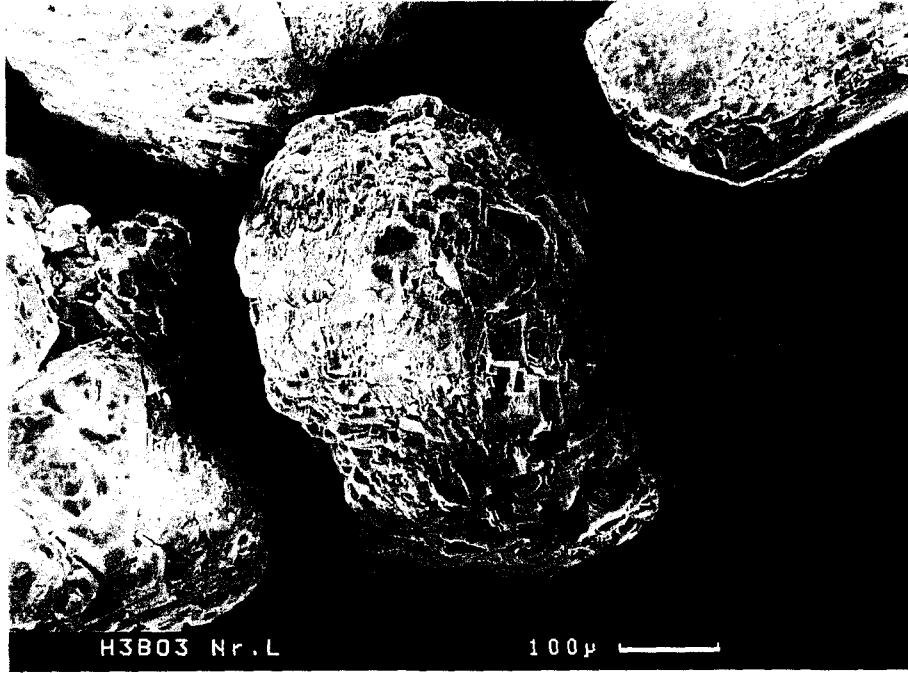
Aynı seriden olan katyonik WT2439 ve WT2479 ile yapılan deneylerde büyüme hızının bastırıldığı, buna karşın çözünme hızının ise arttığı görülmektedir (Şekil 6-19 ve Şekil B.7,8,9,10). Mevcut polielektrolitlerin borik asit çözeltisi içerisindeki viskoziteleri incelendiğinde (Şekil 6-1a), polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak önemli ölçüde değişimin söz konusu olduğu görülür. Bu durum, difüzyon tabakasının kalınlaşmasına neden olarak kütle transferinin yavaşlamasını sağlamakta ve mevcut etki, büyüme hızında düşme şeklinde ortaya çıkmaktadır.



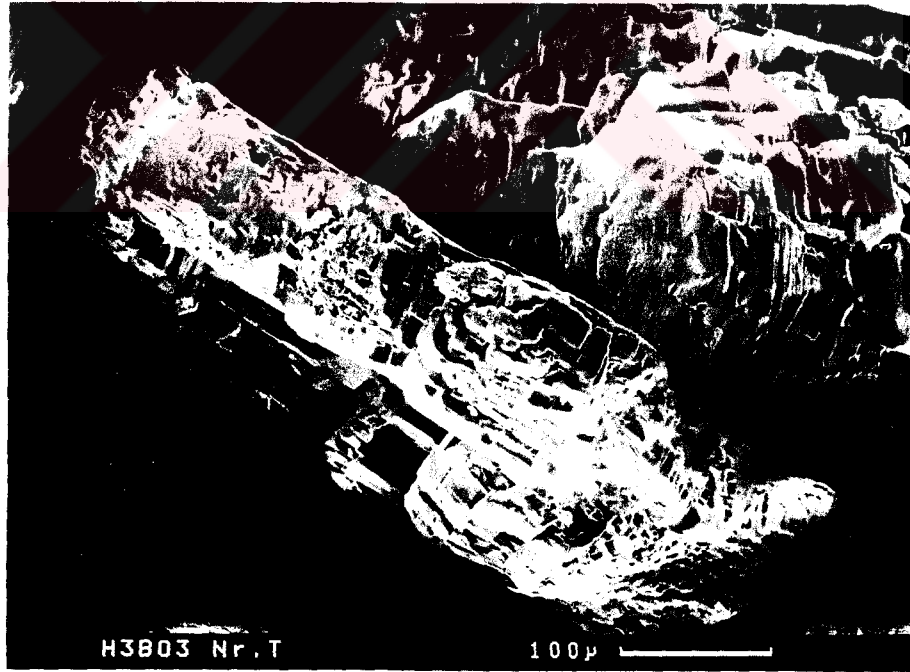
Şekil 6-19 -500+425 μ m tane Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Akışkan Yatakta WT2439 Polielektroliti Varlığındaki Büyüme ve Çözünme Hızları

Ancak, sürekli kristalizasyon ortamında yapılacak deneylerde, yüksek karıştırma etkisiyle difüzyon tabakası daraltılacağından gerçek etki farklı şekillerde ortaya çıkabilir. Şekil 6-4'den de görüleceği gibi taneciklerin yüzey potansiyeli, polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak pozitif değer almaktadır. Bu durum kristallerin dentritik büyümesi önlenmekte ve kristallerin belli noktalardan ziyade tüm yüzeyden büyümesi sağlanmaktadır. Ancak, söz konusu büyüme düzgün bir büyüme olmayıp, yüzey nükleasyonu şeklinde yürümektedir.

Bu olayı, Şekil 6-21 ve Şekil 6-22'de verilen WT2439 ve WT2479 polielektrolitleri varlığında, akışkan yataklı büyüme hücresinde büyütülmüş borik asit kristallerine ait, elektron mikroskobu fotoğraflarından da açıkça görebilmek mümkündür.



Şekil 6-20 WT2439 polielektroliti Varlığında Akışkan Yataklı Büyüme Hücresinde Büyütülmüş Normal Borik asit Kristalinin Elektron Mikroskobu Fotoğrafı

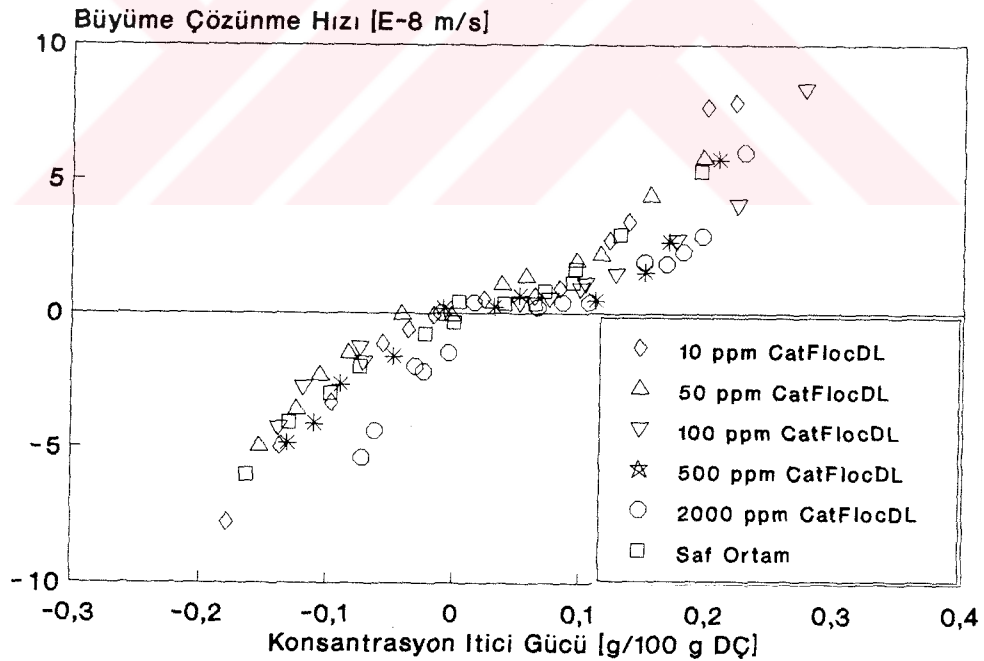


Şekil 6-21 WT2479 polielektroliti Varlığında Akışkan Yataklı Büyüme Hücresinde Büyütülmüş Normal Borik asit Kristalinin Elektron Mikroskobu Fotoğrafı

Söz konusu fotoğrafların detayları ve diğer örnekleri Şekil A.5, A.6, A.7, A.8, A.9, A10'da verilmiştir.

Bu tip büyümeler, genellikle, kristallerde aglomerasyona neden olarak, kristal saflığının düşmesine neden olurlar. WT2439 ve WT2479 varlığında yapılan çözünme deneylerinde çözünme hızında görülen artış, çok kesin olmamakla birlikte, çözeltinin pH'ının değişmesi sonucunda (Tablo 6-2), borik asitin disosiyasyonunun artmasından kaynaklanabileceği gibi, polielektrolitin spesifik etkisinden de kaynaklanabilir.

%100 katyonikliğe sahip CatFlocDL polielektroliti ile yapılan deneylerde borik asitin büyüme hızı, 10 ve 50 ppm polielektrolit konsantrasyonunda bir değişim göstermemekte, 100 ppm seviyesinde ise kısmen bastırılmaktadır. Çözünme hızında ise, 10 ve 50 ppm polielektrolit konsantrasyonunda bastırılma eğilimi görülmekte buna karşın polielektrolit konsantrasyonunun yükselmesiyle çözünme hızı artmaktadır (Şekil 6-22 ve Şekil B.11).



Şekil 6-22 -500+425 μ m tane Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Akışkan Yatakta CatFlocDL Polielektroliti Varlığındaki Büyüme ve Çözünme Hızları

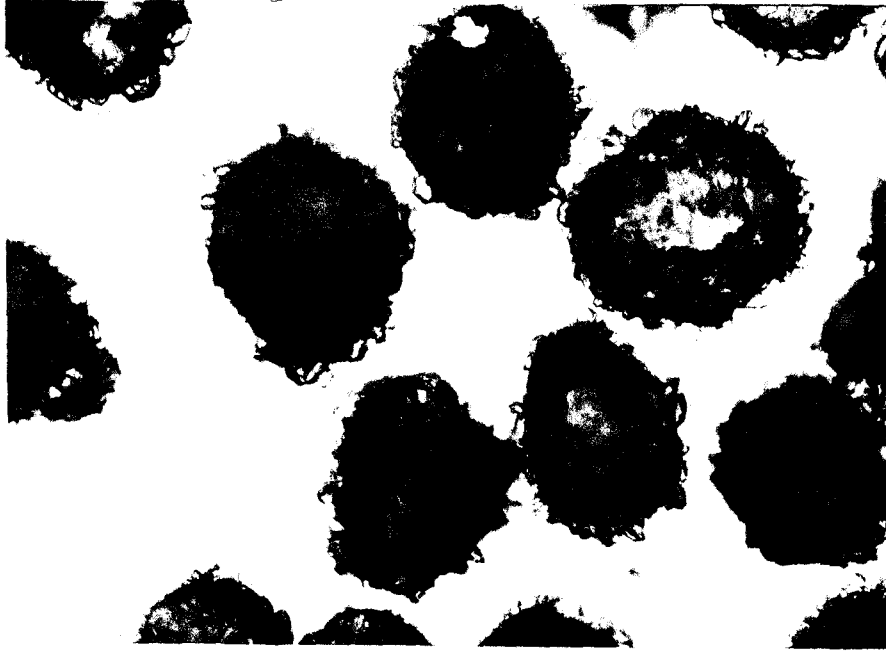
Mevcut polielektrolitin kullanımı sonucunda görülen etkinin, polielektrolit konsantrasyonunun artırılmasıyla ne şekilde bir davranım göstereceğinin anlaşılabilmesi amacıyla, 500 ve 2000 ppm polielektrolit konsantrasyonlarında da deneyler yapılmıştır.

Şekil 6-22'den de görüleceği gibi, polielektrolitin çok yüksek konsantrasyonlarında, borik asitin büyüme hızı iyice bastırılmış, çözünme hızı ise artmıştır. Çözünme hızında görülen bu artış, çözeltinin pH'ında meydana gelen değişmeye bağlı olarak borik asitin disosiyasyonunun artmasına bağlanabilir.

CatFlocDL polielektrolitinin borik asit çözeltisinin viskozitesine etkisi, çok olmamakla birlikte kısmen bir artışa neden olduğu görülmektedir. Şekil 6-1b'de verilmiş olmasına karşın yapılan ölçümlerde, yüksek polielektrolit konsantrasyonlarında borik asit çözeltisinin viskozitenin değiştiği saptanmıştır. Bu durum, 500 ppm ve 2000 ppm polielektrolit konsantrasyonları dışında, viskozite etkisinin büyüme hızı üzerindeki etkisinin minimum olacağının göstergesidir.

Öte yandan, CatFlocDL katyonik polielektrolitinin borik asitin zeta potansiyeli üzerine olan etkisi incelendiğinde (Şekil 6-5), 10 ppm polielektrolit konsantrasyonunun borik asitin negatif olan zeta potansiyelinin pozitif değer almasını sağladığı görülür. Polielektrolit konsantrasyonunun artışı ile, borik asitin zeta potansiyelini kısmen artırsa da, kabul edilebilir sınırlar içerisinde herhangi bir önemli bir değişiklik oluşturmamaktadır. Ancak, yüksek polielektrolit konsantrasyonlarında zeta potansiyelinin artmasıyla, bu değişim önem kazanmaktadır.

Şekil 6-23'te 50 ppm CatFlocDL polielektroliti varlığında akışkan yatakta yapılan deneylerden birine ait büyütülmüş borik asit kristallerinin fotoğrafı verilmiştir.



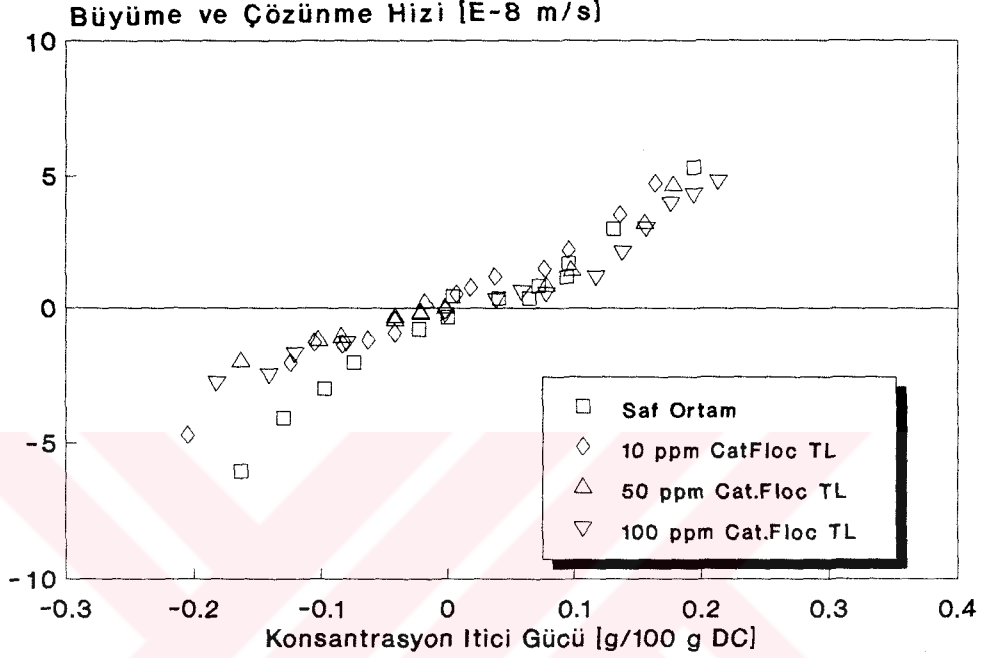
Şekil 6-23 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1821$ g $H_3BO_3/100$ g DÇ) 50 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristalleri

Diğer polielektrolit konsantrasyonlarında yapılmış deneylere ait fotoğraflar, Şekil C.9, C.10, C.11, C.12'de verilmiştir.

Şekil 6-23'den de görüleceği üzere kristal yüzeyinde dentrit oluşumu mevcuttur. 10 ve 50 ppm polielektrolit konsantrasyonlarında, büyüme hızında bir değişim söz konusu olmadığı için, kristaller oldukça yoğun dentritik büyümeye maruz kalmakta, buna karşılık polielektrolit konsantrasyonunun artmasıyla büyüme hızı bastırılmakta ve kristal yüzeyinde görülen dentrit oluşumu azalmaktadır. Ancak polielektrolit konsantrasyonunun 500 ppm ve 2000 ppm gibi yüksek değerlere çıkmasıyla, borik asit kristallerinin zeta potansiyeli arttığından, kristal yüzeyinde tekrardan dentrit oluşumu görülmektedir (Şekil C.11, C.12).

CatFlocDL ile aynı seriden olan CatFlocTL polielektroliti ile de deneyler yapılmıştır.

Söz konusu polielektrolit varlığında, borik asit kristallerinin büyüme bölgesindeki davranımı, CatFlocDL ile aynı olup, çözünme bölgesindeki davranımı farklıdır. Çözünme hızı polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak bastırılmaktadır (Şekil 6-24 ve Şekil B.12).



Şekil 6-24 -500+425µm tane Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Akışkan Yatakta CatFlocTL Polielektroliti Varlığındaki Büyüme ve Çözünme Hızları

Şekil 6-25'te 50 ppm CatFlocTL polielektroliti varlığında akışkan yatakta yapılan deneylerden birine ait büyümüş kristallerin fotoğrafı verilmiştir. Diğer polielektrolit konsantrasyonlarında yapılan deneylere ait fotoğraflar Şekil C.13, C.14'de verilmiştir.

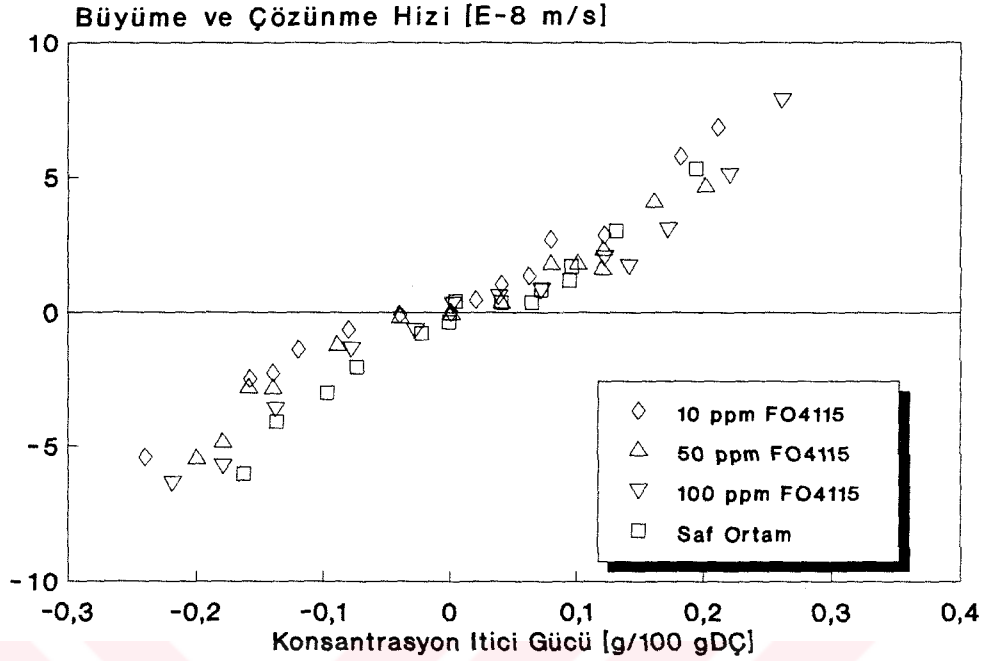
Şekil 6-25'ten de görüleceği gibi, kristal yüzeyinde altıgen ve zayıf yapıli dentrit oluşumu söz konusudur. Bu durum, akışkanlaşma ortamında ikincil nükleilerin oluşumunu sağlayacak kırılmaların olabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 6-25 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.2135$ g $H_3BO_3/100$ g DÇ) 50 ppm CatFlocTL Polielektroliti Varlığında Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristalleri

%2 katyoniklik derecesine sahip FO4115 polielektroliti ile yapılan deneylerde, 10 ppm polielektrolit konsantrasyonunda, büyüme hızının arttığı, 50 ve 100 ppm lerde ise bastırıldığı görülmektedir. Çözünme hızında ise, her üç konsantrasyonda da bastırılma eğilimi söz konusudur (Şekil 6-26).

FO4115 polielektroliti varlığında borik asit çözeltisinin viskozitesi (Şekil 6-1b), polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Bu durum, benzer etkiyi gösteren polielektrolitler gibi difüzyon tabakasının kalınlaşmasına neden olarak kütle transferinin yavaşlamasını sağlamakta ve mevcut etkinin büyüme hızının düşmesi şeklinde ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Öte yandan büyüme hızında görülen bastırılma eğilimi, şarj nötralizasyonunun yanı sıra, aynı zamanda kristal yüzeyinde yer alan aktif büyüme merkezlerinin bloke edilmesinden de kaynaklanabilir.

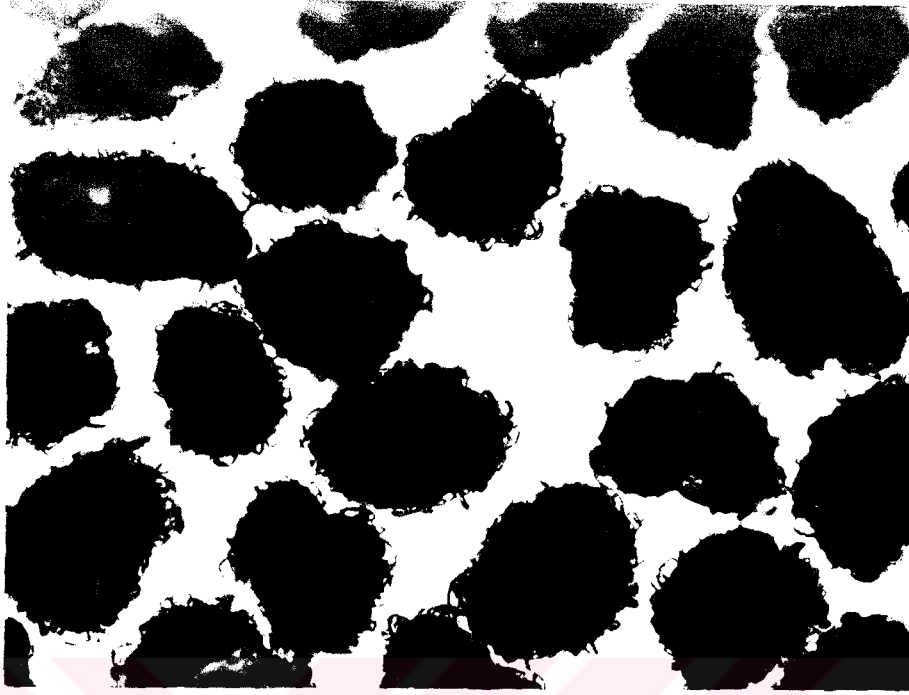


Şekil 6-26 -500+425 μ m tane Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Akışkan Yatakta FO4115 Polielektroliti Varlığındaki Büyüme ve Çözünme Hızları

FO4115 polielektroliti, aynı zamanda tüm deneylerde kullanılan polielektrolitler içersinde, borik asit kristallerinin zeta potansiyelini, negatif değerden pozitif değere çıkaran en düşük şarja sahip polielektrolittir.

Söz konusu polielektrolitin konsantrasyonuna bağlı olarak, borik asitin zeta potansiyeli değişimi incelendiğinde (Şekil 6-5), 10 ppm polielektrolit konsantrasyonunun borik asitin zeta potansiyelini, pozitif ve sabit bir değere erıştirdiği görülmektedir.

Şekil 6-27'de 50 ppm FO4115 polielektroliti varlığında, akışkan yatakta yapılan deneylerden birine ait büyütölmüş borik asit kristallerinin fotoğrafı verilmiştir. Hemen hemen aynı aşırı doygunlukta, ancak farklı polielektrolit konsantrasyonlarında büyütölmüş kristallerin fotoğrafları da Şekil C.8 ve C.9'da verilmiştir.

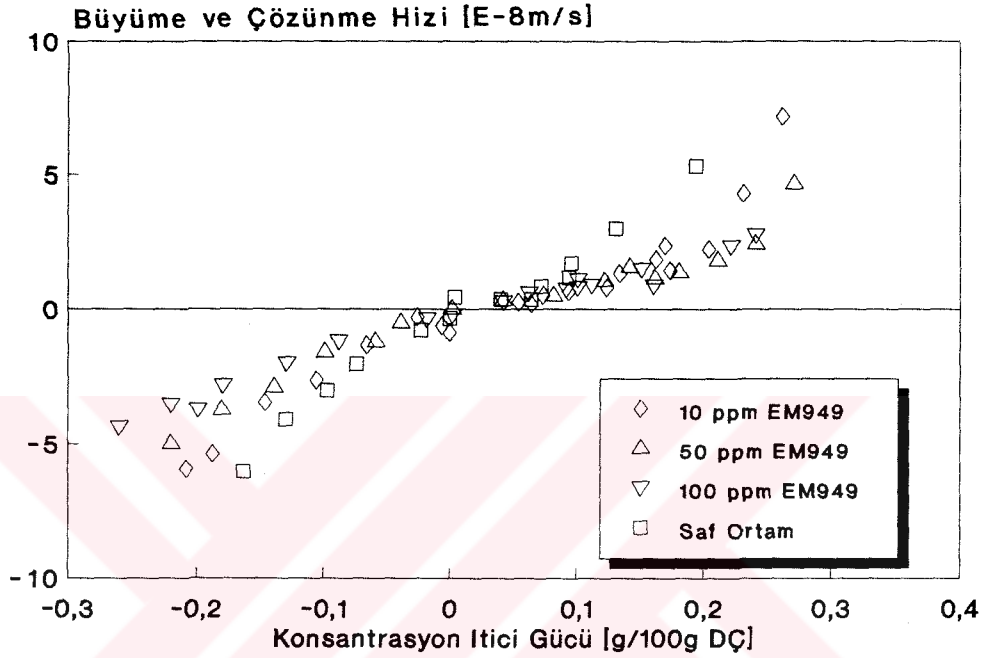


Şekil 6-27 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1610$ g $H_3BO_3/100$ g DÇ) 50 ppm FO4115 Polielektroliti Varlığında Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristalleri

Şekil 6-27'den de görüleceği gibi, borik asit kristallerinin yüzeyinde dentrit oluşumları söz konusudur. Mevcut dentritler genellikle, altıgen prizmatik yapıya sahip olmakla birlikte, kristal yüzeyinde iğne şeklinde olan dentritlere de rastlanmaktadır. 10 ppm FO4115 polielektroliti varlığında görülen sık dentrit yapı, polielektrolit konsantrasyonun artışına bağlı olarak gittikçe azalan bir eğilim göstermektedir (Şekil C.7 ve C.8). Bu durum kristallerin daha yavaş, ancak daha düzgün büyüdüğüne bir ifadesidir.

Söz konusu polielektrolitin, kristallerin doğum ve büyüme kademesini geçirdiği, sürekli bir sistem olan MSMR tipi kristalizörde, daha düzgün yapıli kristallerin oluşumuna yardımcı olacağı inancını ortaya koymaktadır.

%100 katyonikliğe sahip emülsiyon tipi polielektrolit olan EM949 varlığında yapılan deneylerde, borik asitin büyüme hızı 10 ppm EM949 varlığında hızla düşmekte, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarında ise biraz daha düşmekte ancak birbirinden farklılık göstermemektedir. Çözünme hızı da konsantrasyona bağlı olarak bastırılmaktadır (Şekil 6-28).



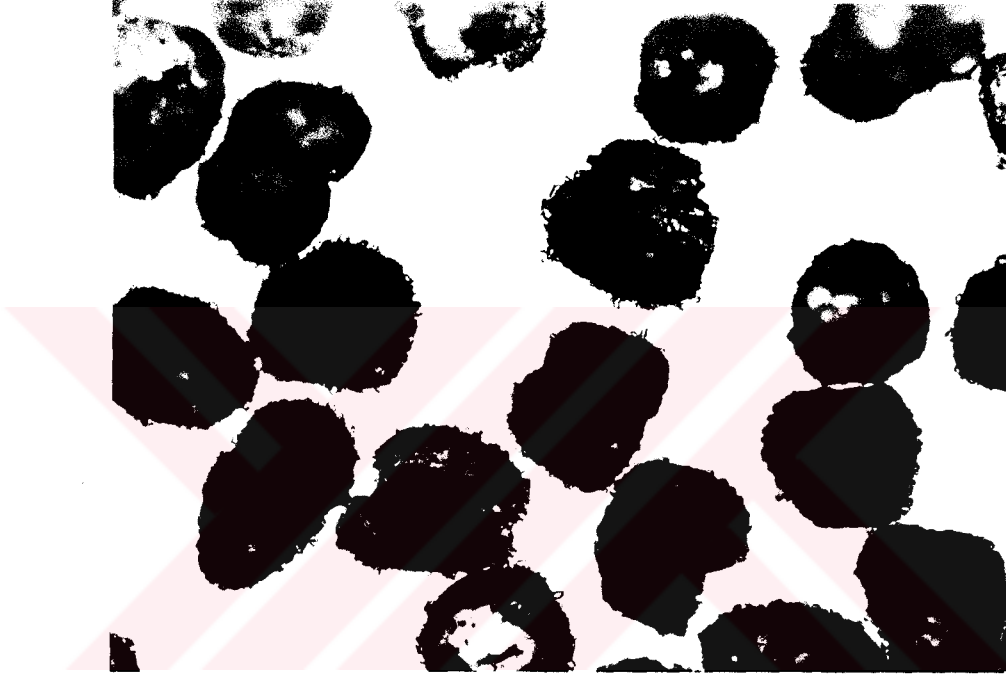
Şekil 6-28 -500+425 μ m tane Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Akışkan Yatakta EM949 Polielektroliti Varlığındaki Büyüme ve Çözünme Hızları

Büyüme hızında görülen bastırma eğilimi, sadece viskozitenin bir etkisi değildir. Zira, çözeltinin viskozitesi, polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak artarken (Şekil 6-1b) büyüme hızındaki düşme buna tam bir paralellik göstermemektedir.

Öte yandan, borik asit kristallerinin zeta potansiyelinde görülen hızlı artış, ve aşağıda açıklanan kristal görünümleri, yüzeye fiziksel adsorbsiyonun yanı sıra kimyasal bir adsorbsiyonun da var olabileceği düşüncesini ortaya koymaktadır. Ancak, yüzeye olabileceği varsayılan çok düşük mertebelerdeki kimyasal adsorbsiyonun, bugünkü

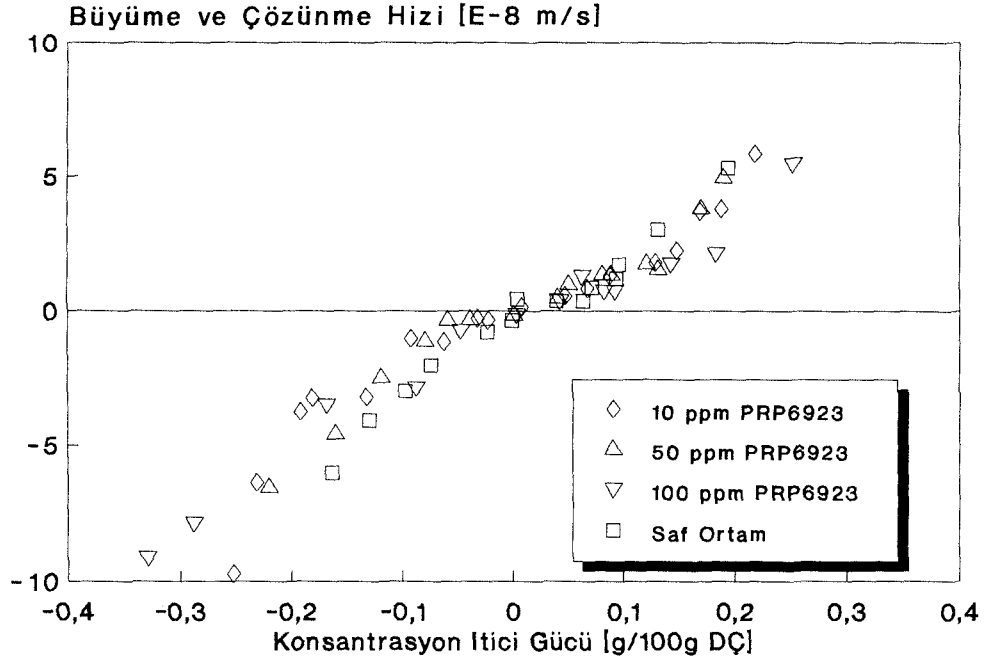
sahip olunan IR cihazı ile tespiti mümkün olamamaktadır. Dolayısıyla, söz konusu düşünce varsayımdan öteye gidememektedir.

Şekil 6-29'da 50 ppm EM949 polielektroliti varlığında yapılan akışkan yatak deneylerinden birine ait, büyütülmüş kristallerin fotoğrafı verilmiştir.



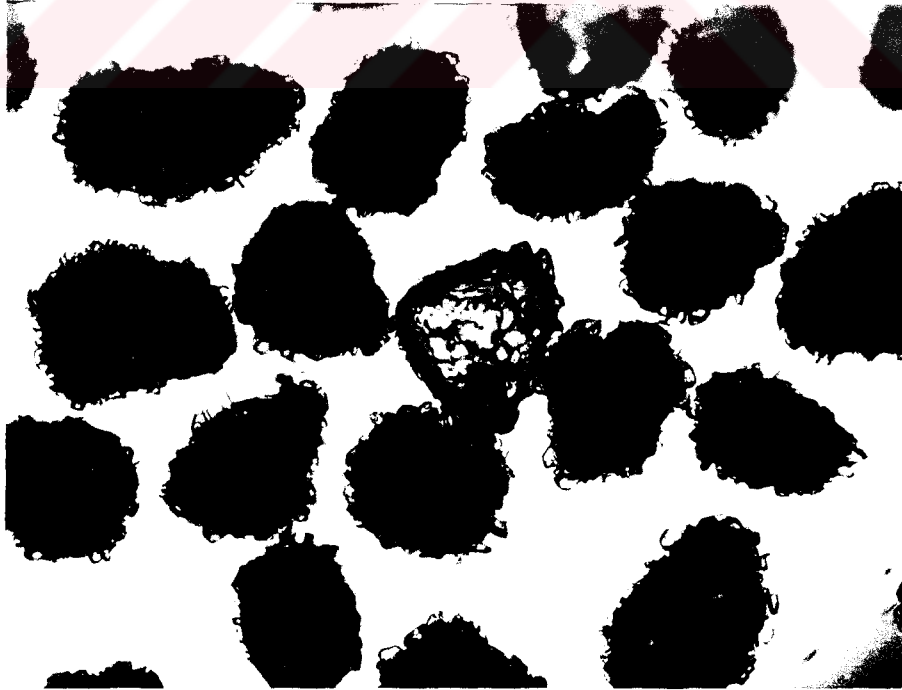
Şekil 6-29 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1853$ g $H_3BO_3/100$ g DÇ) 50 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristalleri

Fotoğraftan da görüleceği gibi, kristal yüzeyinin hemen hemen her noktasında iğne şeklinde dentrit oluşumları söz konusudur. Mevcut dentritlerin kısa ve küt oluşları, akışkanlaşma ortamındaki hidrodinamik şartlar nedeniyle kırılmış olmalarından kaynaklanmaktadır. Fotoğraflarda yeterince görülmemesine karşın, yapılan stereomikroskopik gözlemlerden yüzeyin tamamen kirpiyi andıran bir görünümde olduğu belirlenmiştir. Diğer polielektrolit konsantrasyonlarında büyütülmüş kristallerin fotoğrafları ise Şekil C.3, C.4'de verilmiştir.



Şekil 6-30 -500+425 μ m tane Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Akışkan Yatakta PRP6923 Polielektroliti Varlığındaki Büyüme ve Çözünme Hızları

Şekil 6-31'de 50 ppm PR2923 polielektroliti varlığında akışkan yatakta yapılan deneylerden birine ait büyütülmüş kristallerin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 6-31 Akışkan Yatakta ($\Delta C = 0.1853$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) 50 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristalleri

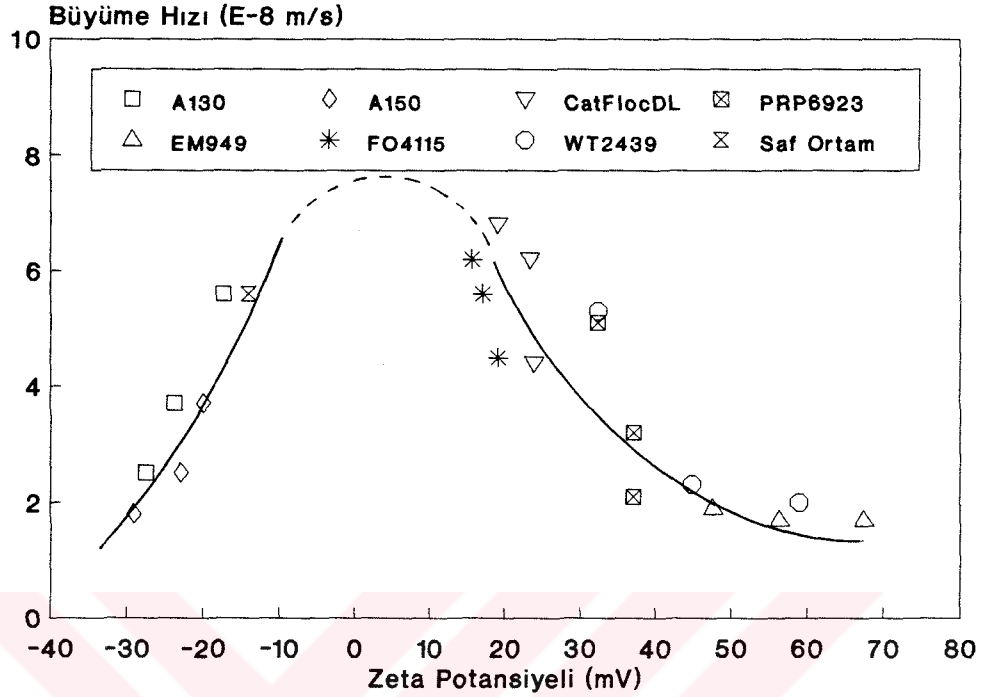
Şekil 6-31'den de görüleceği üzere kristal yüzeyinde oldukça yoğun dentrit oluşumları söz konusudur. Daha çok prizmatik çubuk veya iğne şeklinde ortaya çıkan bu dentritler akışkan yatak içersindeki hidrodinamik koşullarla kolaylıkla kırılabilir bir yapıdadır. Polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak kristal yüzeyinde görülen değişim, mevcut dentritlerin küçülmesi buna karşın sık bir yapı kazanması şeklindedir (Şekil C.5, C.6).

6.4.4 Akışkan Yatak Sonuçlarının Yorumlanması

Akışkan yataklı büyüme hücresinde elde edilen tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında, değişik şarja ve bileşime sahip polielektrolitlerin kristalizasyon ortamında kullanılması durumunda, mevcut kristallerin yüzey şarjının değişimine bağlı olarak, büyüme ve çözünme kinetiğinde önemli değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Bu değişimin zeta potansiyeli ile olabilecek ilişkisinin ortaya koyulması, konuya açıklık getirmesi bakımından oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bu amaçla, her bir polielektrolit konsantrasyonu için ölçülen ortalama zeta potansiyeli değerlerine karşılık, akışkan yataklı büyüme hücresinde, tüm polielektrolitler varlığında elde edilen sabit bir konsantrasyon farkındaki büyüme hızı değerleri grafiklenmiştir (Şekil 6-32).

Şekilden de görüleceği üzere, öne sürülen varsayımlara uygun olarak kristal büyüme hızı, kristallerin zeta potansiyel değerlerinin değiştirilmesi suretiyle kontrol edilebilmektedir. Borik asitin -14 mV olan zeta potansiyeli değeri, anyonik polielektrolitler varlığında daha da negatif bir değer almakta ve sonuçta kristal büyümesi sırasında yüzeye olan entegrasyon elektriksel kuvvetler arttığı için azalmaktadır. Buna karşılık, ortamda yüksek şarjlı veya yüksek konsantrasyonlarda düşük şarjlı polielektrolit bulunması durumunda, izoelektirik noktadan pozitif yönde uzaklaşmakta ve mevcut kristallerin yüzeyi yüksek bir pozitif değer almasıyla kristal büyüme hızı

yine düşmektedir. İzoelektrik nokta civarında ise kristal büyüme hızında hissedilir bir artış gözlenmektedir.



Şekil 6-32 Polielektrolitler Varlığında, Borik Asitin Akışkan Yataklı Büyüme Hücresinde (0.2g/100g DÇ'de) Elde Edilen Büyüme Hızlarının Zeta Potansiyeli Değişimi

Bu durum, kristal büyümesine neden olan birimlerin iyonik yapıda değil, aksine aynı polielektrolitlerden etkilenererek aynı yüzey yüküne erişen nüvelerden oluştuğunu göstermektedir. Gerçekten de elektron mikroskobu fotoğraflarında da açıkça görülen ve mevcut literatürde yüzey nükleasyonu olarak isimlendirilen oluşum şekli, bu fikri desteklemektedir. Yüzey elektriksel yükünün düşük pozitif veya negatif değerlerinde, ve nötr durumda büyüme hızının artması, aynı şarj yüküne sahip ana kristal ile büyüme birimleri arasındaki itici elektriksel güçlerin azalmasının bir sonucudur.

Yapılan bu genel değerlendirme, değişik cinsteki polielektrolitlerin büyüme hızı üzerine farklı safsızlık etkisi yapma eğiliminden ziyade, doğrudan zeta potansiyeli

ile ilişkili olduğunu açıkça göstermektedir. Deneylerde kullanılan bu katkıların, safsızlık etkisi olarak isimlendirilebilecek etki bölgesi, zeta potansiyelinin yaklaşık sıfır olduğu bölgedir. Bu bölgede elektriksel yükler nötralize edildiği için, mevcut katkının yaratacağı katkı etkisi daha rahat olarak görülebilecektir. Bu tip bir etki, Şekil 6-32'de gösterilmemiş olan noniyonik yapıdaki poliakrilamidde ortaya çıkmıştır. İncelenen tüm katkı konsantrasyonlarında, borik asit kristallerinin yaklaşık olarak -3 mV civarında yüzey yükü almasını sağlayan bu polielektrolitin, konsantrasyonu arttıkça kristal büyüme hızı düşmektedir. Aynı zeta potansiyeli değeri için, aynı büyüme hızı vermesi gereken bu katkının, öne sürülen varsayıma uygun olarak, safsızlık etkisi şeklinde isimlendirilebilecek bir başka mekanizmaya neden olduğu açıktır. Noniyonik bir polielektrolit, gerçekte tam olarak noniyonik olmayıp üretim esnasında oluşan hidrolizlenme sonucunda %5'e kadar varan bir anyonikliğe sahiptir. Bu anyonik yapının, borik asitin negatif yüzey şarjını kısmen de olsa, daha da negatif yapması beklenirken izoelektrik nokta olan sıfıra yaklaştırması, yüzeyle polielektrolit arasında farklı bir birleşmenin olabileceğine işaret etmektedir. Bu yüzden, noniyonik poliakrilamidin etkisini genel safsızlık etkisi içine katmak doğru olacaktır.

6.5 MSMPR Tipi Sürekli Kristalizasyon Deneyleri

Akışkan yataklı kristalizasyon sisteminde, geçmiş bilinemeyen kristallerle yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar doğrultusunda, borik asitin kristalizasyon mekanizmasının ne yönde etkilediğini, çok açık olarak söylemek mümkün değildir. Bu yüzden, kristallerin doğum ve büyüme kademelerini geçirdiği MSMPR tipi kristalizörde elde edilecek sonuçlar, akışkan yatak sonuçları ile birlikte, polielektrolitlerin etki mekanizmasını aydınlatmak açısından daha tatminkar olacaktır. Öte yandan bu sonuçların endüstriyel uygulama açısından da daha gerçekçi olacağı açıktır.

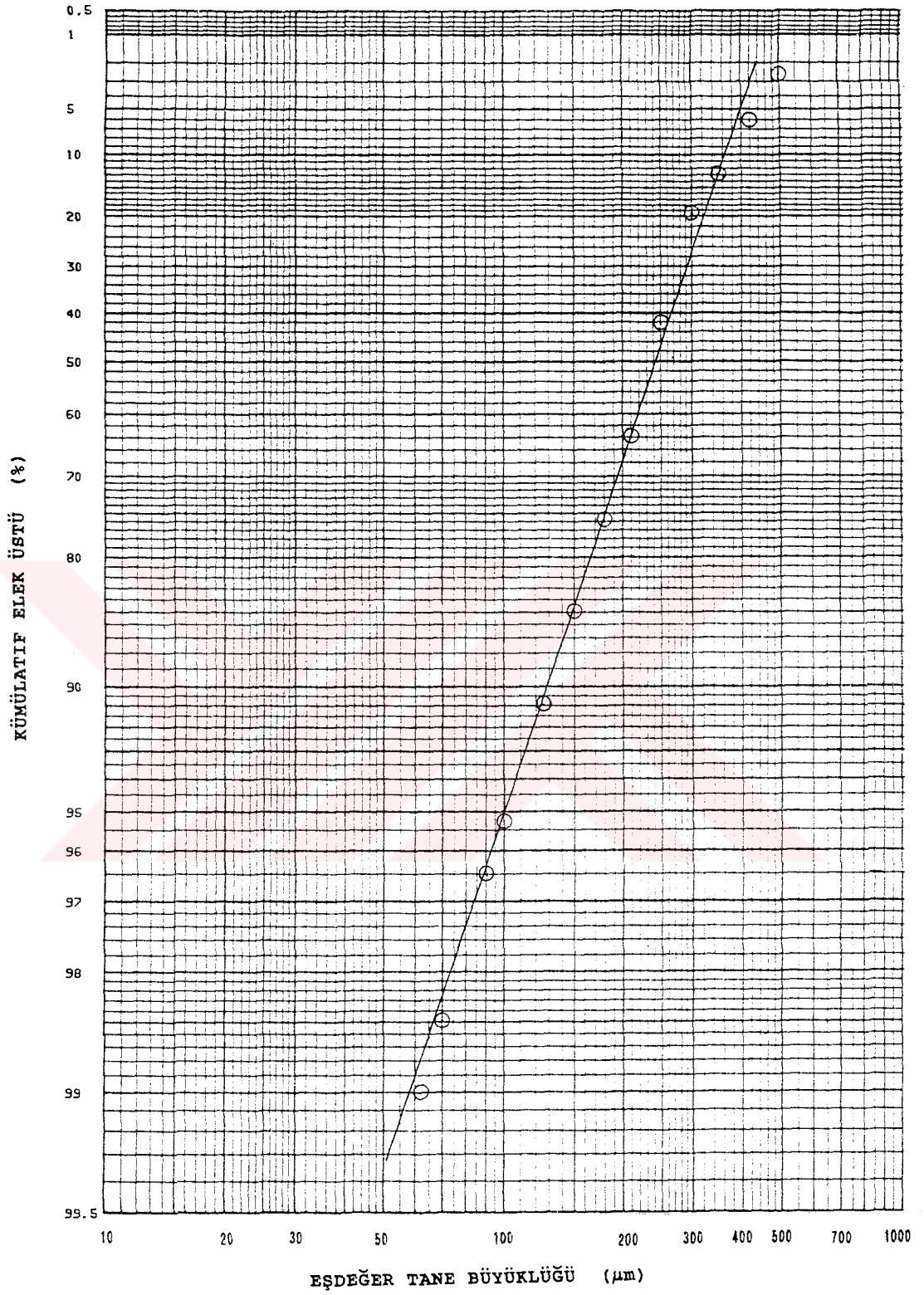
Akışkan yatak deneylerinde elde edilen sonuçlar, anyonik yapıdaki polielektrolitlerin, borik asitin dentritik büyümesini artırdığını göstermiştir. Dentritik büyüme, ikincil nükleasyona sebep olduğundan, söz konusu polielektrolitlerin kristalizasyon ortamında kullanılması, ortalama tane boyutunun düşmesine neden olacaktır. Bu nedenle, MSMPR deneylerinde, sadece katyonik ve noniyonik polielektrolitlerle deneyler yürütülmüştür.

MSMPR deneylerinde, katkı maddesi konsantrasyonu olarak, akışkan yatak deney sisteminde seçilmiş olan 10, 50 ve 100 ppm polielektrolit konsantrasyonları alınmıştır. Tüm deneylerde besleme çözeltisi konsantrasyonu sabit tutulmuş, bekleme zamanı daha önce yapılan çalışmalardan [66] elde edilen veriler doğrultusunda 0.5 h olarak seçilmiştir.

Borik asitin kristalizasyon mekanizmasının polielektrolitlerin cins ve konsantrasyonundan ne şekilde etkileneceğinin görülebilmesi açısından, öncelikle saf ortamdaki kristalizasyonunun bilinmesi zorunludur. Bu durum göz önüne alınarak, öncelikle yukarıda ifade edilen çalışma koşullarında, saf ortam deneyi yapılmıştır. Tablo D.1 ve Şekil D1'de söz konusu deneye ait sayı yoğunluğu tablosu ve grafiği verilmiştir.

Şekil D.1'de verilen deneysel noktaların dağılımından da görüleceği gibi, ideal sayı yoğunluğu kavramı $45\mu\text{m}$ 'nin üzerindeki tane boyutu bölgesinde, borik asit için tamamen geçerlidir. Bu durum esas alınarak çeşitli polielektrolitler varlığında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar da, benzer şekilde ideal sayı yoğunluğu teorisine göre değerlendirilmiştir.

Saf ortamda yapılan deney sonucunda, borik asitin büyüme hızı $121\mu\text{m/h}$, etkin tane boyutu $181\mu\text{m}$ ve ortalama tane boyutu ise $221\mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Söz konusu deneye ait RRS dağılımı grafiği Şekil 6-33'de verilmiştir.



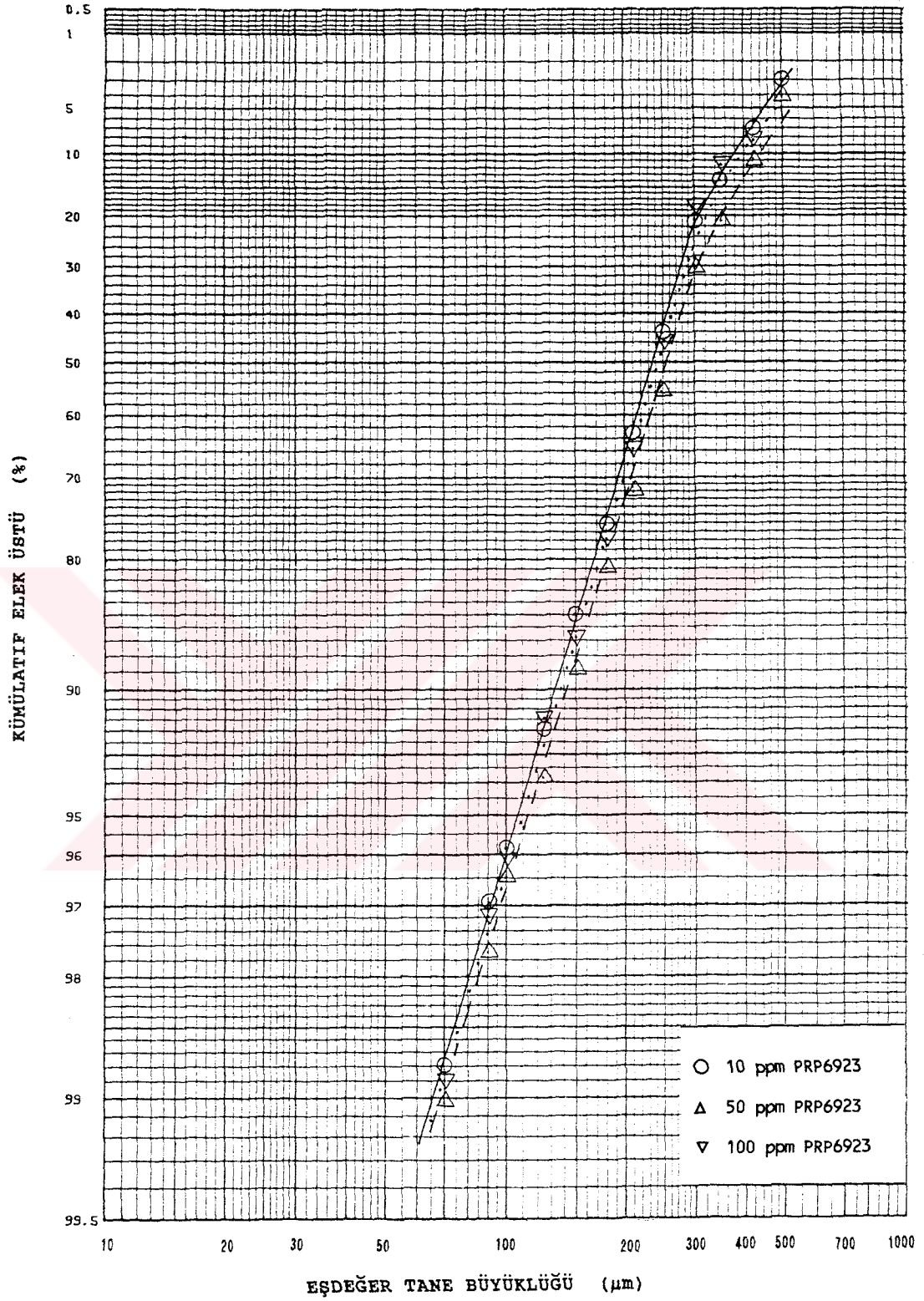
Şekil 6-33 MSMPR Tipi kristalizörde, Saf Ortamda Üretilen Borik Asit Kristallerin Tane Dağılımı

Öte yandan, borik asitin saf ortamda sayı yoğunluğu ifadesi kullanılarak elde edilen etkin tane boyutu değeri, oldukça yeni bir patentte [107] 190 μm olarak bulunduğu ifade edilmektedir. Deney sonrası, ürünün elek analizinden elde edilen tane fraksiyonlarının, yapılan mikroskopik gözlemlerinde, söz konu kristallerde yoğun bir şekilde büyüme bozukluklarına rastlanmıştır. Söz konusu kristallerin, standart olarak ifade edilebilecek bir şekilleri olmamakla birlikte, genellikle kristalin bir veya birkaç noktasından çıkan çubuk şeklindeki oluşumlarla elipsoid görünüm taşımaktadırlar. Söz konusu deneye ait kristal fotoğrafları Şekil E.1'de verilmiştir. Bu şekilden de görüleceği gibi, saf ortamda elde edilen borik asit kristalleri, oldukça sağlam aglomereler oluşturmaktadır. Kristal büyümesi sırasında, bu aglomerelerin araları dolarak elipsoid bir yapıya dönüşmektedir. Öte yandan, söz konusu aglomerelerin kristalizör içinde aşınmaya uğraması sonucunda, büyük fraksiyonlar küreyi andıran bir görünüm kazanmaktadır.

PRP6923 katyonik polielektrolitiyle 10, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarında yapılan bir seri deneyde, elde edilen sonuçlara ait RRS dağılım grafikleri Şekil 6-34'de, sayı yoğunluğu tabloları ve grafikleri ise Tablo D.2 ile D.4 ve Şekil D.2 ile D.4 arasında verilmiştir.

RRS dağılımından da görüleceği gibi, polielektrolit konsantrasyonun artışına bağlı olarak, borik asitin ortalama tane boyutunda kabul edilebilir sınırlar içerisinde önemli bir değişim söz konusu değildir.

Şekil E.2, E.3, E.4'de verilen, kristal ürünün fotoğraflarından da görüleceği gibi, PRP6923 katyonik polielektroliti varlığında doğan kristaller çubuk veya bozuk altıgen yapıdadır. Ancak, çubuk yapıllı kristaller daha fazla olup büyüme kademesinde önemli değişikliklere maruz kalmaktadırlar.

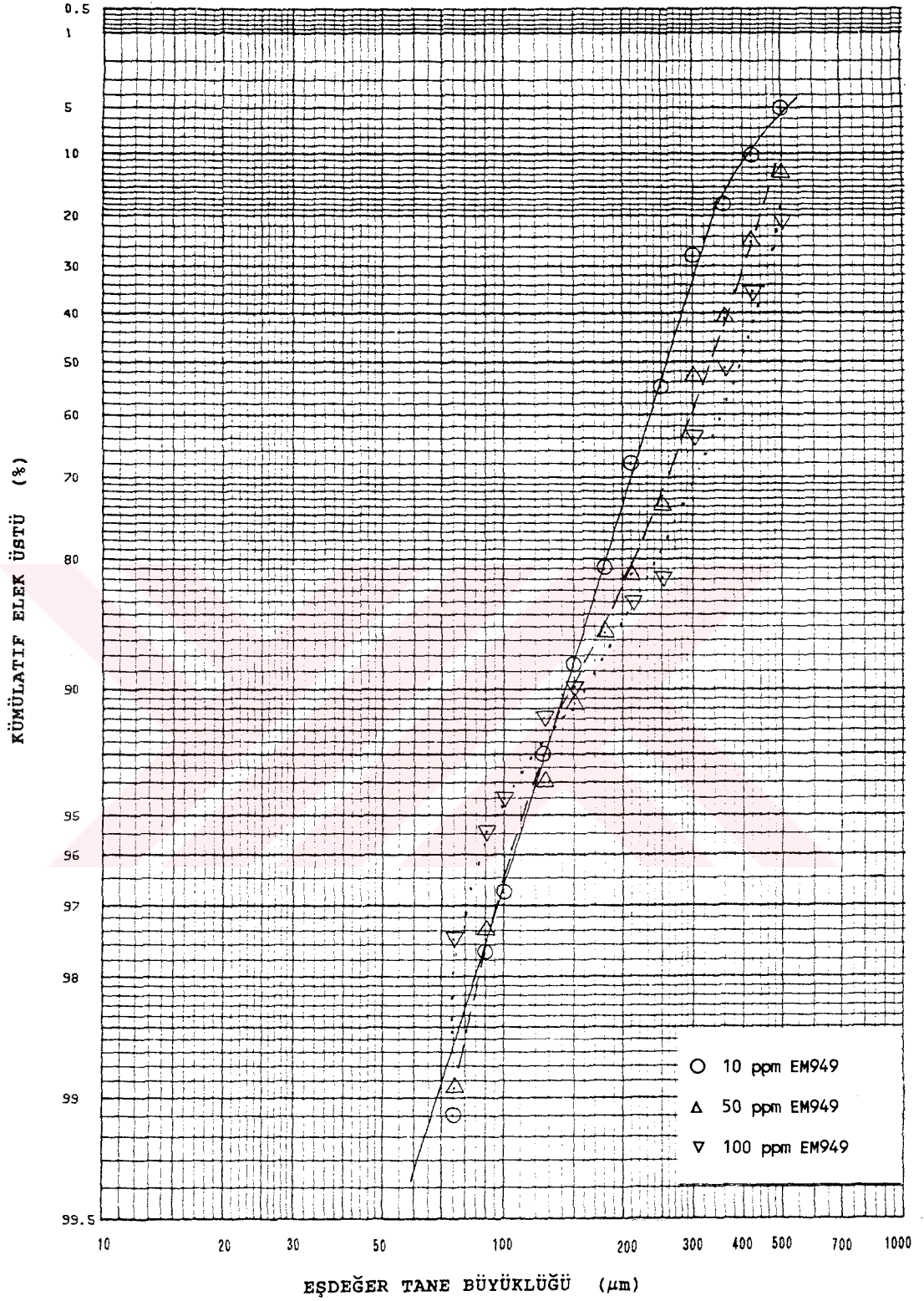


Şekil 6-34 MSMPR Tipi kristalizörde, 10, 50 ve 100 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında, Üretilen Borik Asit Kristallerin Tane Dağılımı

PRP6923 varlığında çubuk şeklinde oluşan kristaller, büyüme sırasında öncelikle ana kristale paralel olacak şekilde ikizlenmekte, daha sonra kristalin yaklaşık boyunun $1/3$ 'ünden olacak şekilde, bir açı yaparak bükülmekte, sonuçta da gövdesinden başlayan ve oldukça hızlı gelişen bir büyümeyle, kristal elipsoid bir görümüm kazanmaktadır. Kristalin ana gövdesinde görülen bu gelişigüzel büyümeler, dentritik yapının ve aglomerasyonun oluşmasına neden olmaktadır. Bu oluşumların şiddeti polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır. Özellikle kırılmaya oldukça yatkın olan bu yapının kristalizör içindeki ikincil nükleasyonu destekleyeceği açıktır. Öte yandan, kristallerin uç kısımlarının yuvarlanmış olması da bu görüşü desteklemektedir.

Emülsiyon tipi EM949 polielektroliti ile yapılan deneylerde, büyüme hızının saf ortama göre arttığı, buna karşın nükleasyon hızının ise düştüğü belirlenmiştir. Etkin tane boyutu, polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Söz konusu deneylere ait RRS tane dağılım grafikleri Şekil 6-35'de, sayı yoğunluğu tabloları ve grafikleri, Tablo D.5 ile D.7 ve Şekil D.5 ile D.7 arasında verilmiştir.

Saf ortama göre büyüme hızında görülen bu artım, şarj nötralizasyonundan ziyade, söz konusu polielektrolitin kristal yüzeyine spesifik adsorbsiyondan ileri gelmektedir. Bu durumu, Şekil E.5, E.6, E.7'de verilmiş olan kristal ürünün fotoğraflarından da açıkça görebilmek mümkündür. 10 ppm polielektrolit konsantrasyonunda, nüklei kademesinde, altıgen prizmatik ve çubuk şeklinde kristaller görülürken, bu yapı 50 ppm den itibaren yerini tamamen çubuk kristallere bırakmaktadır. Söz konusu kristaller, ilk kademedede ikizlenmekte, ardından üçüzlenmekte, dördüzlenmekte ve sonuçta, gövdenin her noktasından çıkan çubuk şeklindeki oluşumlarla sarılarak ve zamanla da araları dolarak, çok yoğun ve şiddetli aglomereler oluşturmaktadır.



Şekil 6-35 MSMPR Tipi Kristalizörde, 10, 50 ve 100 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında, Üretilen Borik Asit Kristallerinin Tane Dağılımı

Mevcut polielektrolit ortamında büyüyen, ve yapısal bakımdan oldukça bozuk olan kristaller, saf ortamda görülen dentritlere nazaran daha sağlam olmakla birlikte, değişen hidrodinamik koşulların olduğu bir kristalizörde kırılarak ikincil nükleileri oluşturacakları açıktır.

Kristal morfolojisini tamamen değiştirmiş olan söz konusu polielektrolitin, endüstriyel anlamda kristalizasyon ortamında kullanılması durumunda, elde edilecek kristal ürününde çok fazla miktarda inklüzyon oluşumuna rastlanacaktır. Bu durumun, kristal saflığını doğrudan etkilemesi dolayısıyla, büyüme hızında ve ortalama tane boyutunda aglomerasyon sonucu görülen artış, pratikte pek fazla bir anlam ifade etmemektedir.

Öte yandan, EM949 polielektroliti varlığında, borik asitin kristal şeklinin tamamen değişmesi bu polielektrolitin değişik bir etki mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir. Gerçekten de, akışkan yataklı kristal hücrelerinde elde edilen büyüme şekillerinin farklılığı ve çözünme bölgesinde diğer polielektrolitlerden farklı olarak çözünme hızını giderek düşürmesi, bu düşüncüyü doğrulamakta ve bu maddenin borik asitin kristal yüzeyine spesifik adsorbsiyonu olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 6-35'te verilen RRS tane dağılımında lineerlikten sapma görülmesi ve sayı yoğunluğu grafiklerinde artan polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak saçılmanın artması, ikincil nükleasyonun giderek hızlandığını göstermektedir.

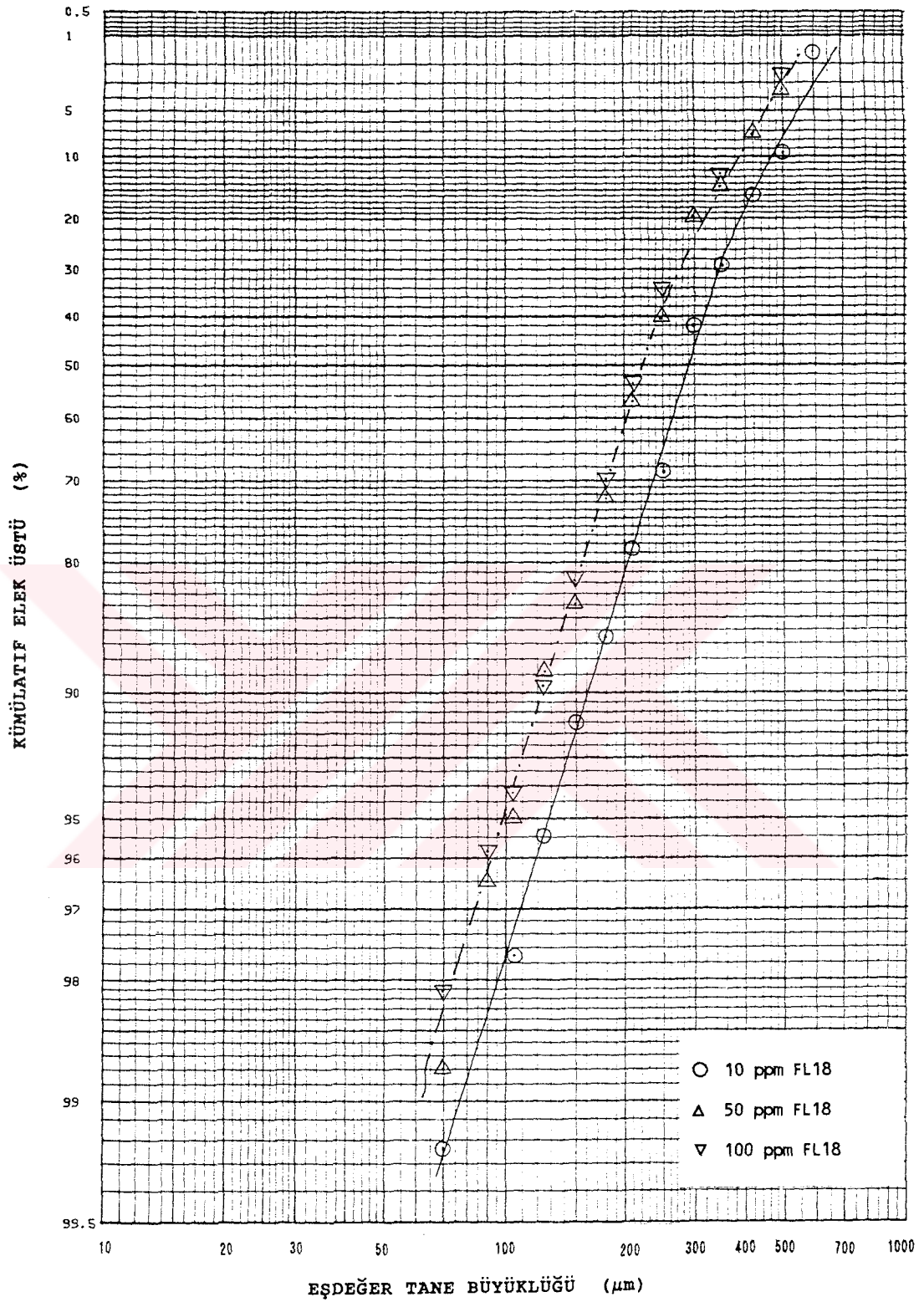
Borik asit kristallerinin, büyüme sırasında dallanmış bir büyüme şekli göstermesi, düşük tane boyutlarında ikincil nükleasyonu hızlandırırken, yüksek tane boyutlarında ise dallanmış kristallerin aralarının dolması, ikincil nükleasyonun etkisini azaltmaktadır. Bu nedenle 50 ve 100 ppm EM949 polielektroliti varlığında yapılan deneylere ait çizilen sayı yoğunluğu doğrularına gerçek

sayı yoğunluğu doğrusu olarak değil, Jancic [108] tarafından önerildiği gibi görünür sayı yoğunluğu doğrusu olarak bakmak daha gerçekçi olacaktır.

FL18 katyonik polielektroliti ile yapılan deneylere ait RRS dağılım grafikleri, Şekil 6-36'da, sayı yoğunluğu tabloları ve grafikleri, Tablo D.8 ile D.10 ve Şekil D.8 ile D10 arasında verilmiştir.

Sayı yoğunluğu değerlendirmesine göre, borik asit kristallerinin ortalama tane boyutu, 10 ppm FL18 polielektroliti varlığında $220\mu\text{m}$ den $250\mu\text{m}$ ye çıkmış, buna karşın polielektrolit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak, tekrardan $180\mu\text{m}$ 'ye düşmüştür. Kristal ürünün yapılan elek analizinde, elde edilen tane fraksiyonlarının mikroskopik gözlemlerinde, söz konu kristallerin düşük tane boyutlarından itibaren görülmeye başlayan ve tane boyutunun artmasıyla artan bir aglomerasyona rastlanmıştır (Şekil E.8, E.9, E.10).

Kristallerin görünüşleri tek bir ana kristalden ziyade, iki veya daha fazla kristalin bir araya gelip kenetlenmesi ile oluşmuş kompakt bir yapı şeklindedir. Oldukça sağlam olan bu yapı, nükleasyon kademesinden sonraki büyüme kademesinde, mevcut kristal üzerine küçük tanelerin direkt olarak oturması ve yapıya bağlanarak ana kristalle birlikte büyümesi şeklinde ortaya çıkan aglomerasyonun bir sonucudur. Düşük tane boyutlarında belli bir şekli olmayan kristaller, $250\mu\text{m}$ tane boyutundan itibaren elipsoid bir görümüm almaya başlamakta ve $500\mu\text{m}$ tane boyutundan itibaren aşınma sonucunda küresel bir yapı kazanmaktadırlar.



Şekil 6-36 MSMPR Tipi Kristalizörde, 10, 50 ve 100 ppm FL18 Polielektroliti Varlığında, Üretilen Borik Asit Kristallerinin Tane Dağılımı

CatFlocDL katyonik polielektroliti ile yapılan deneylere ait RRS tane dağılımları, Şekil 6-37'de, sayı yoğunluğu tablo ve grafikleri, Tablo D.11 ile D.16 ve Şekil D.11 ile D.16 arasında verilmiştir.

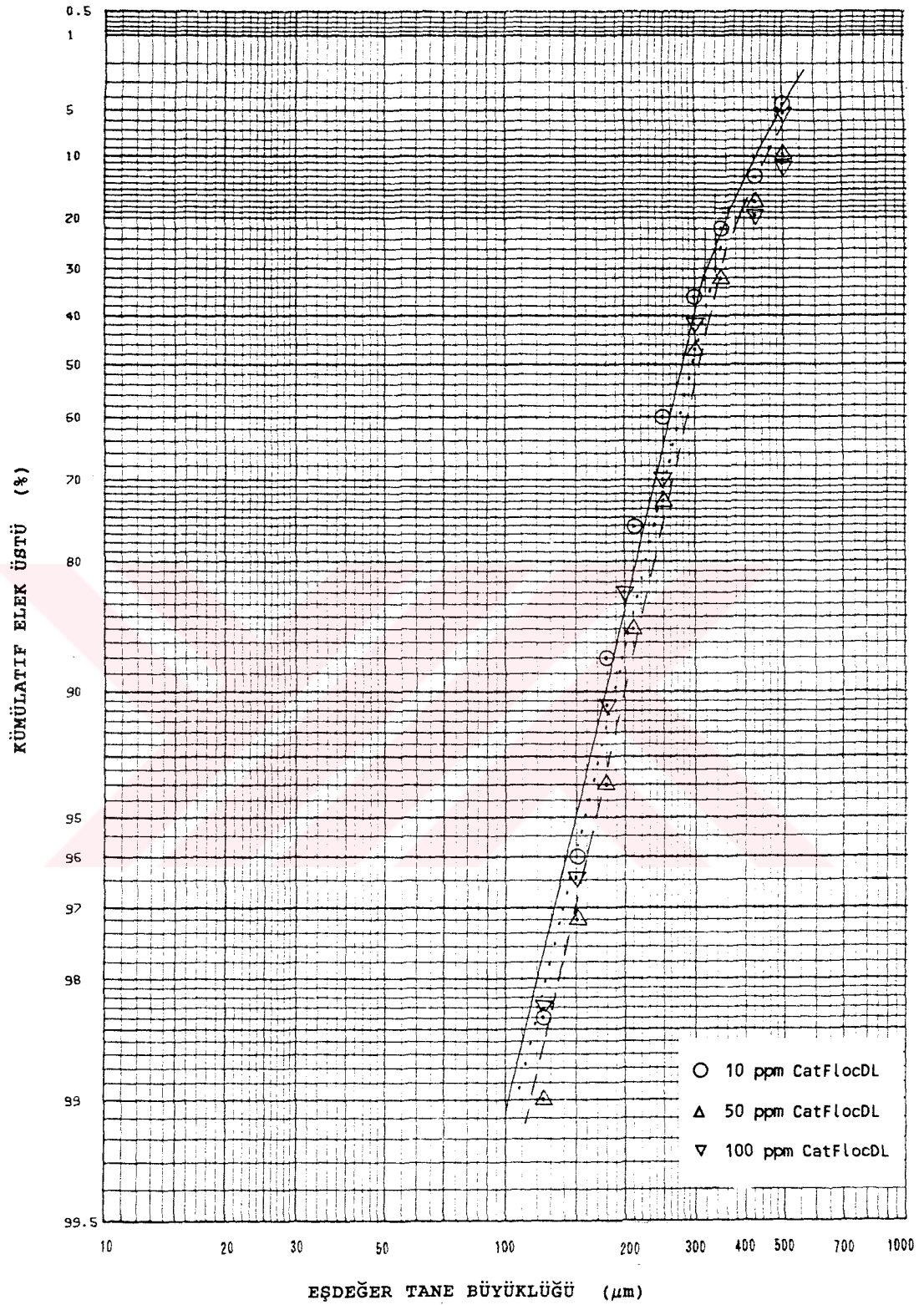
Söz konusu katyonik polielektrolit ile yapılan deneylerde elde edilen borik asit kristallerinin ortalama tane boyutu, 10 ve 50 ppm polielektrolit konsantrasyonunda, kademeli olarak $250\mu\text{m}$ 'ye artmakta, ancak 100 ppm ve üzerindeki polielektrolit konsantrasyonlarında gittikçe azalan bir eğilimle $200\mu\text{m}$ 'ye kadar düşmektedir. Nükleasyon hızı polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak artarken, büyüme hızı ise düşmektedir.

Kristal ürünün yapılan mikroskobik incelenmesinde, saf ortamda görülen dentritik büyüme ve aglomerasyonun, CatFlocDL polielektroliti varlığında, polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığı görülmektedir (Şekil E.11, E.12, E.13).

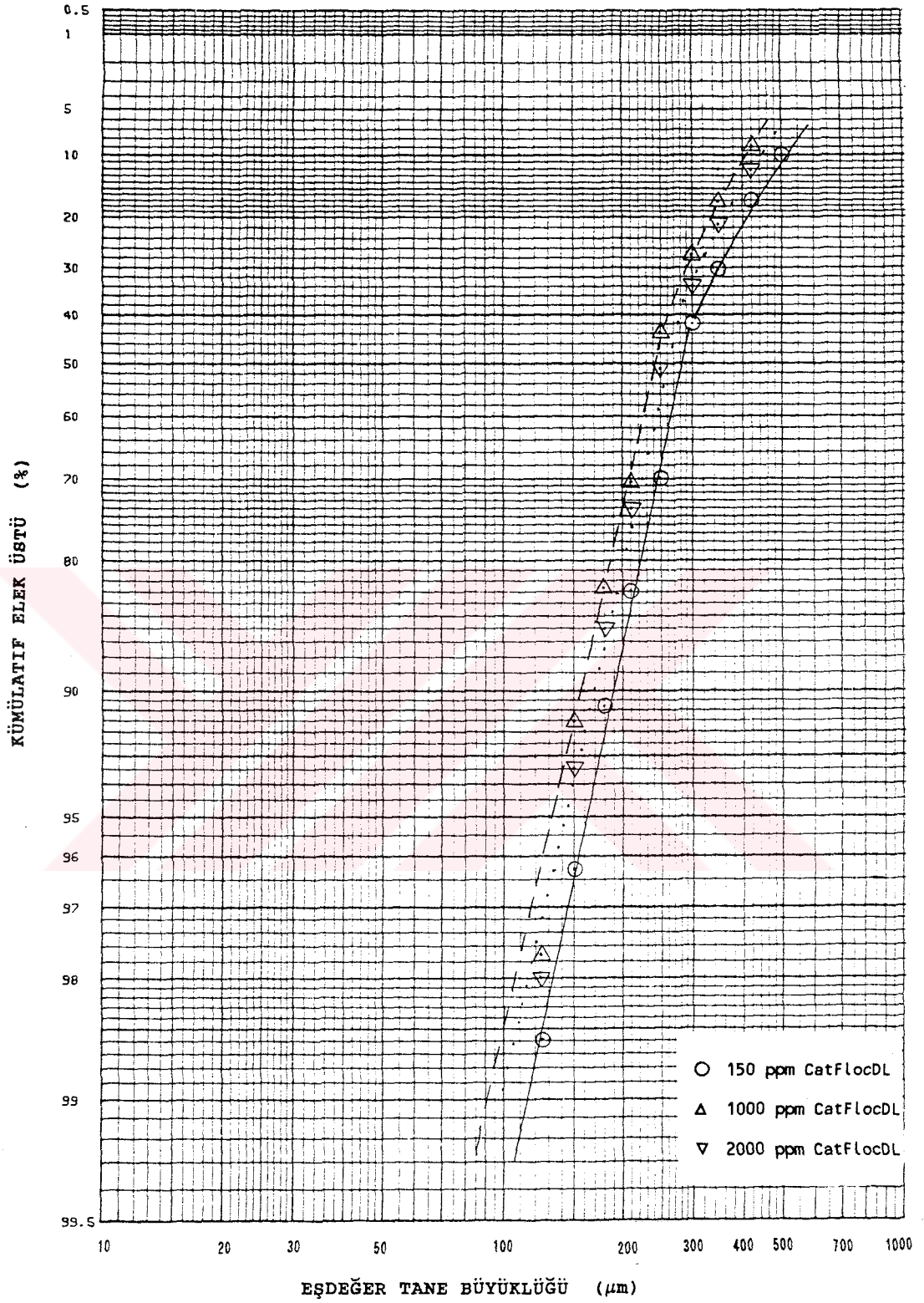
Söz konusu şekillerin incelenmesinden de görüleceği gibi, düşük tane boyutlarında görülen büyüme bozuklukları, zamanla ortadan kaybolarak, daha kompakt yapıli kristaller oluşturabildiği gibi, yüksek tane boyutlarına kadar da taşınabilmektedir.

WT2479 kuvvetli katyonik polielektroliti varlığında yapılan deneylerde, çalışma konsantrasyonu olarak 25, 50 ve 100 ppm polielektrolit konsantrasyonları esas alınmıştır. Söz konusu deneyler ait RRS tane dağılım grafikleri Şekil 6-38'de, sayı yoğunluğu tabloları ve grafikleri, Tablo D.17 ile D.19 ve Şekil D.17 ile D.19 arasında verilmiştir.

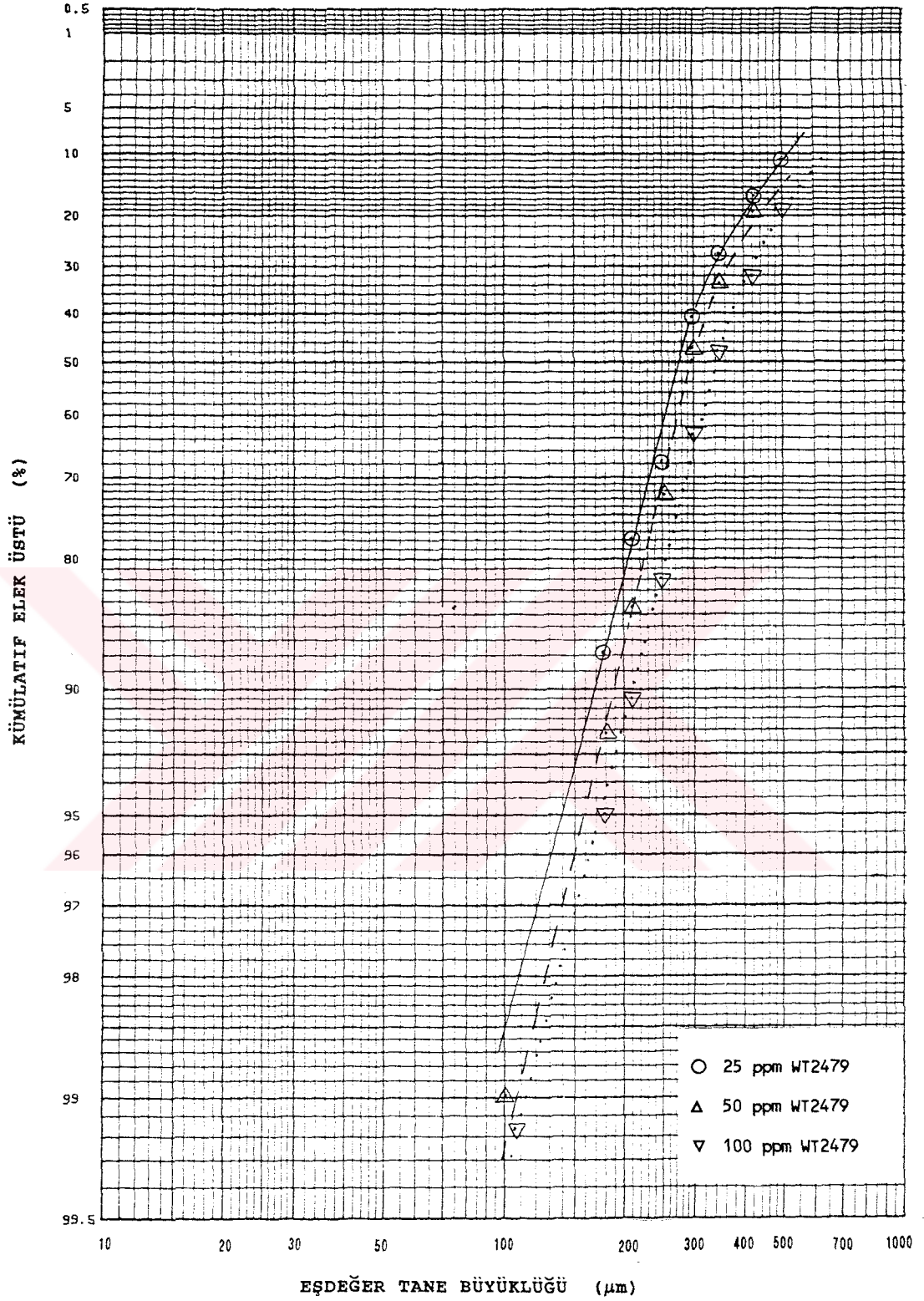
Şekil 6-38'den de görüleceği üzere WT2479 polielektroliti varlığında gerçekleştirilen deneylerde ortalama tane boyutu polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 6-37a MSMPR Tipi Kristalizörde, 10, 50 ve 100 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında, Üretilen Borik Asit Kristallerinin Tane Dağılımı



Şekil 6-37b MSMR Tipi Kristalizörde, 150, 1000 ve 2000 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında, Üretilen Borik Asit Kristallerinin Tane Dağılımı

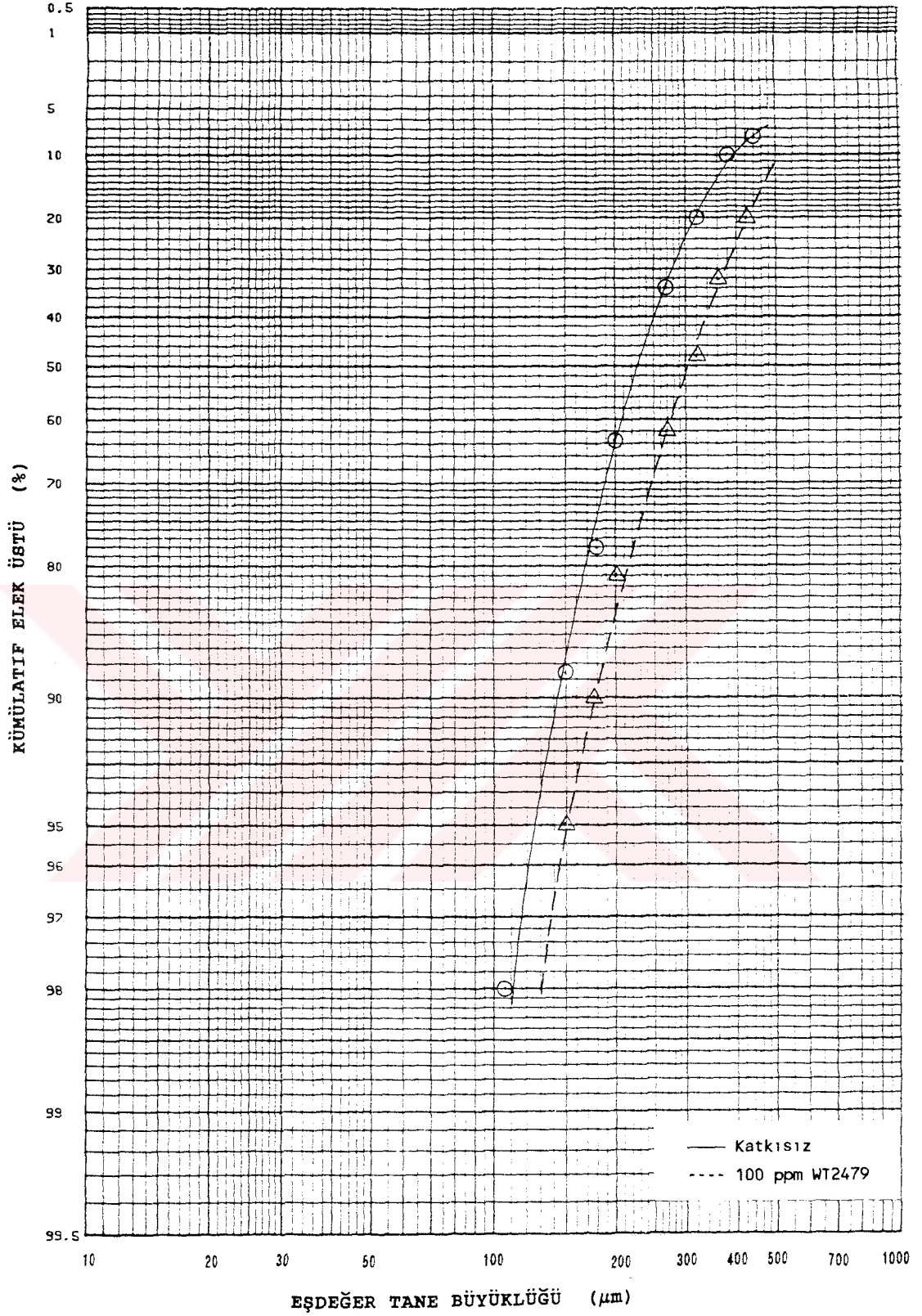


Şekil 6-38 MSMPR Tipi Kristalizörde, 10, 50 ve 100 ppm WT2479 Polielektroliti Varlığında, Üretilen Borik Asit Kristallerinin Tane Dağılımı

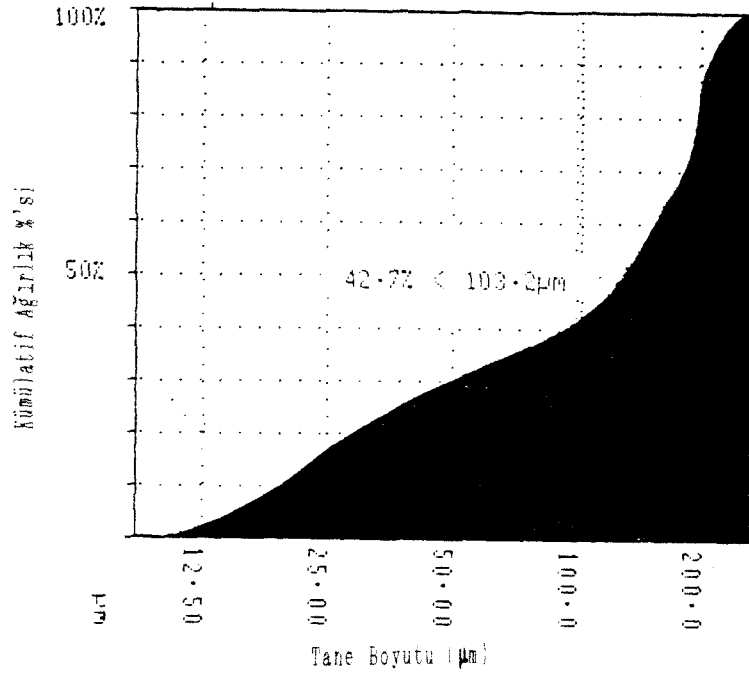
En yüksek etkinin görüldüğü 100 ppm polielektrolit konsantrasyonunun, endüstriyel üretimde kullanılması durumunda, pek çok safsızlığın bulunduğu bir ortamda ne gibi bir sonucun ortaya çıkacağını görülebilmesi açısından Etibank'ın Bandırma Borik Asit üretim tesisinden üretim çözeltisi getirilerek, aynı çalışma koşulları söz konusu çözeltiye de uygulanmıştır. Şekil 6-39'da her iki durum için elde edilen kristal ürünün RRS dağılımları grafikleri gösterilmiştir.

Buradan da görüleceği gibi, işletmeden sağlanan üretim çözeltisi ile saf ortam da elde edilen sonuçlar bir paralellik göstermekte ve ortalama tane boyutu $100\mu\text{m}$ civarında artmaktadır. Şekil 6-40'da Bandırma üretim çözeltisinden, ve Şekil 6-41'de de 100 ppm WT2479 varlığında aynı çözelti kullanılarak gerçekleştirilen sürekli kristalizasyon ortamında, elde edilen kristal ürünlerin $212\mu\text{m}$ elek altı fraksiyonlarının Coulter Counter cihazı ile yapılan tane dağılımı, analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere, ikincil nükleasyonun temel kaynağını oluşturan dentritik büyümesinin önlenmesi ile ince fraksiyonların miktarı azaltılmıştır. Bu durum, söz konusu polielektrolitin endüstriyel üretim tesisinde kullanılması durumunda olumlu sonuç vereceğini işaret etmektedir.

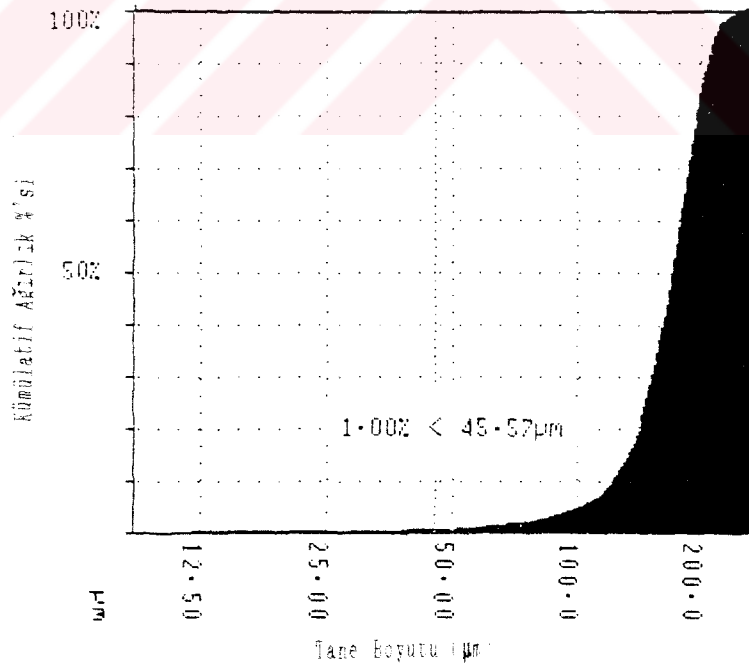
Öte yandan, deney sonrası yapılan ürünün elek analizinde elde edilen tane fraksiyonların mikroskopik incelenmesinde, söz konu kristallerin aglomerasyona oldukça yatkın olduğu ve sağlam aglomereler oluşturduğu gözlenmiştir. Bu durum, özellikle kristallerin ana çözelti tutmasına sebep olacağından, kristal ürünün safsızlık miktarında bir artışın olması, beklenen bir sonuç olacaktır. Dolayısıyla, kristal ürünün tane boyutunda ve şeklinde görülen iyileştirmeye karşılık safsızlık miktarında görülen dezavantaj, söz konusu polielektrolitin kullanılabilirliğini kısmen azaltmaktadır.



Şekil 6-39 MSMPR Tipi Kristalizörde, Etibank Bandırma Borik Asit Üretim Çözeltisi Kullanılarak, Katkısız ve 100 ppm WT2479 Polielektrolit Katısı Varlığında, Üretilen Borik Asit Kristallerinin Tane Dağılımı



Şekil 6-40 Etibank Bandırma Borik Asit Üretim Çözeltisinden, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Kristal Ürünün 212µm Elek Altı Fraksiyonlarının Coulter-Counter Cihazındaki Tane Dağılımı



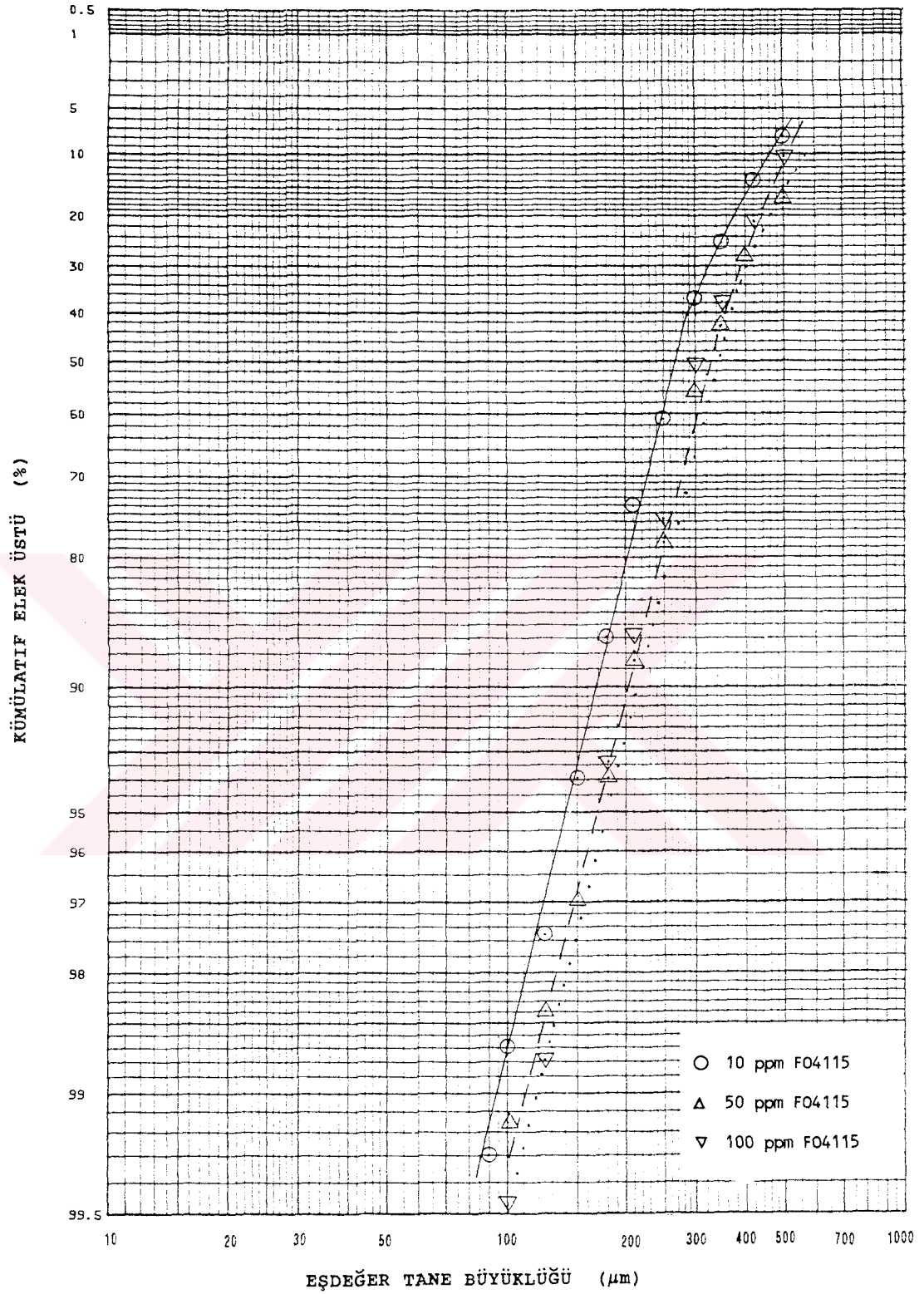
Şekil 6-41 Etibank Bandırma Borik Asit Üretim Çözeltisinden, MSMPR Tipi Kristalizörde 100 ppm WT2479 Varlığında Üretilen Kristal Ürünün 212µm Elek Altı Fraksiyonlarının Coulter-Counter Cihazındaki Tane Dağılımı

FO4115 katyonik polielektroliti ile yapılan deneylere ait, RRS tane dağılım grafikleri Şekil 6-42'de, sayı yoğunluğu tablo ve grafikleri, Tablo D.20 ile D.22 ve Şekil D.20 ile D.22 arasında verilmiştir.

Buradan da görüleceği gibi, borik asitin saf ortamda, 220 μ m olan ortalama tane boyutu, 50 ppm FO4115 polielektroliti varlığında 325 μ m'ye ve 100 ppm varlığında ise 370 μ m'ye çıkmaktadır.

Elde edilen kristal ürünün mikroskopik incelenmesinde, söz konusu kristallerin nüklei kademesinden itibaren, altıgen veya çubuk yapıda oluştukları ve büyüdükları gözlenmiştir (Şekil E.16, E.17, E.18). Altıgen yapıda olan kristallerin büyümesi, kenarlardan merkeze doğru tabaka şeklinde, örtme ile gerçekleşmektedir. Aynı zamanda, ana kristal üzerinde oluşan yeni tabaka, ana yapıdan bir miktar kaymış şekilde oluşmakta ve yeni tabaka üzerinde de kaymış yeni tabakalar oluşması suretiyle, çeşitli burgu ve adımlar meydana gelmektedir. Birbirleri ile yarışan bu tabakaların oluşturdukları kristal hataları zamanla ortadan kalkmakta ve kristaller prizmatik bir yapı kazanmaktadırlar. Özellikle 300 μ m tane boyutunun üzerinde, mevcut üç boyutlu düzgün prizmalar yapılarını kaybetmekte ve kristalizör içerisindeki aşınmaya da bağlı olarak küresel bir yapıya dönüşmektedir.

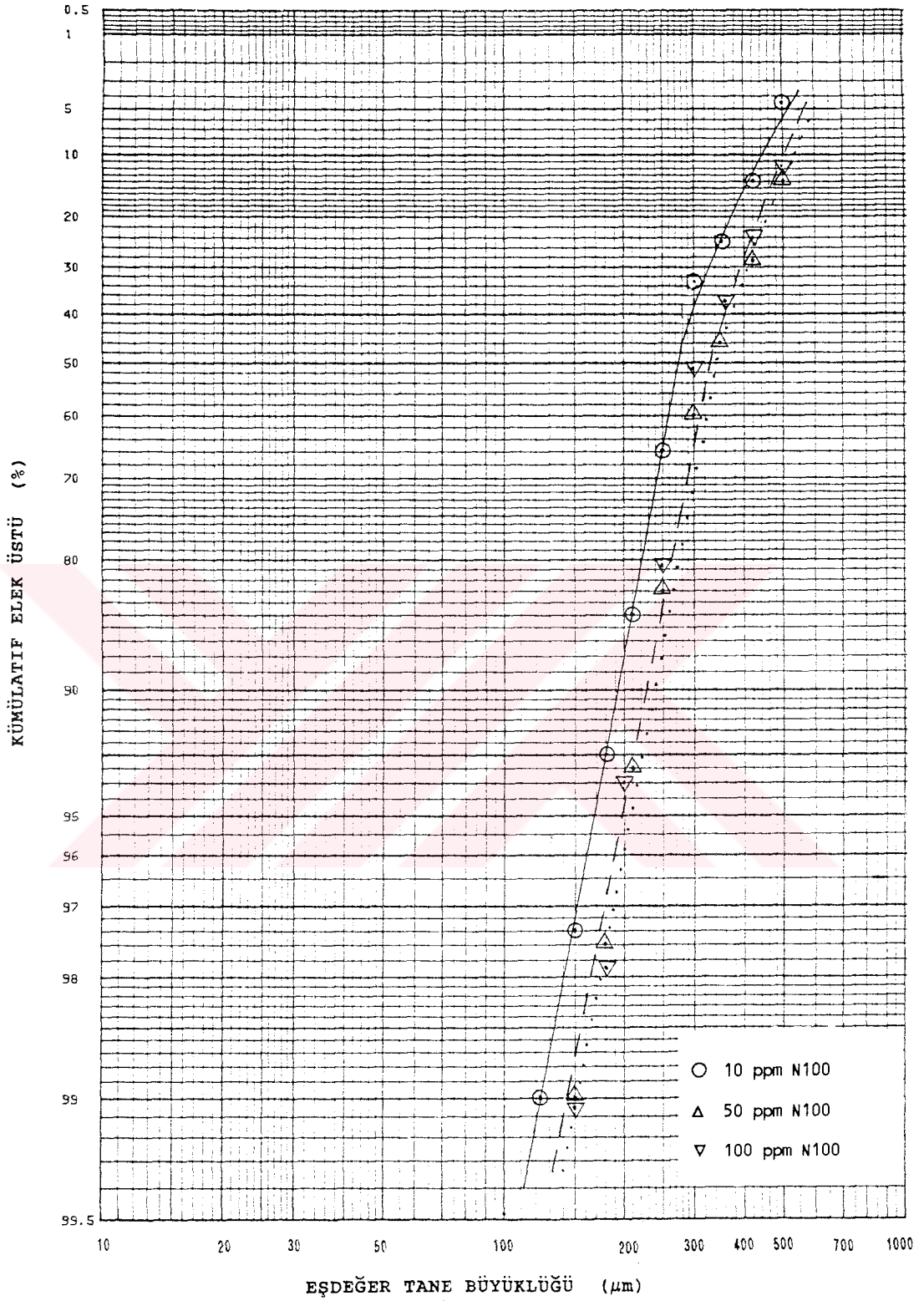
Seçilen polielektrolitler içerisinde, borik asitin yüzey elektriksel yükünü negatiften pozitive çeviren en düşük şarj yoğunluğuna sahip FO4115 polielektrolitinin, dentritik büyümeyi önlenmesi ve oldukça sağlam yapıda kristal oluşumuna imkan vermesi, dikkate alınması gereken bir durumu işaret etmektedir. Zira, söz konusu polielektrolit varlığında elde edilen kristallerin düzgün prizmatik yapıda olmaları, bunların kristalizasyon sonunda çok az ana çözelti tutacaklarını, dolayısıyla, safsızlık içeriklerinin de çok daha az olabileceğini göstermektedir.



Şekil 6-42 MSMPR Tipi Kristalizörde, 10, 50 ve 100 ppm F04115 Polielektroliti Varlığında, Üretilen Borik Asit Kristallerinin Tane Dağılımı

N100 noniyonik polielektroliti ile yapılan deneylere ait RRS tane dağılım grafikleri Şekil 6-43'de, sayı yoğunluğu tablo ve grafikleri, Tablo D.23 ile D.25 ve Şekil D.23 ile D.28 arasında verilmiştir.

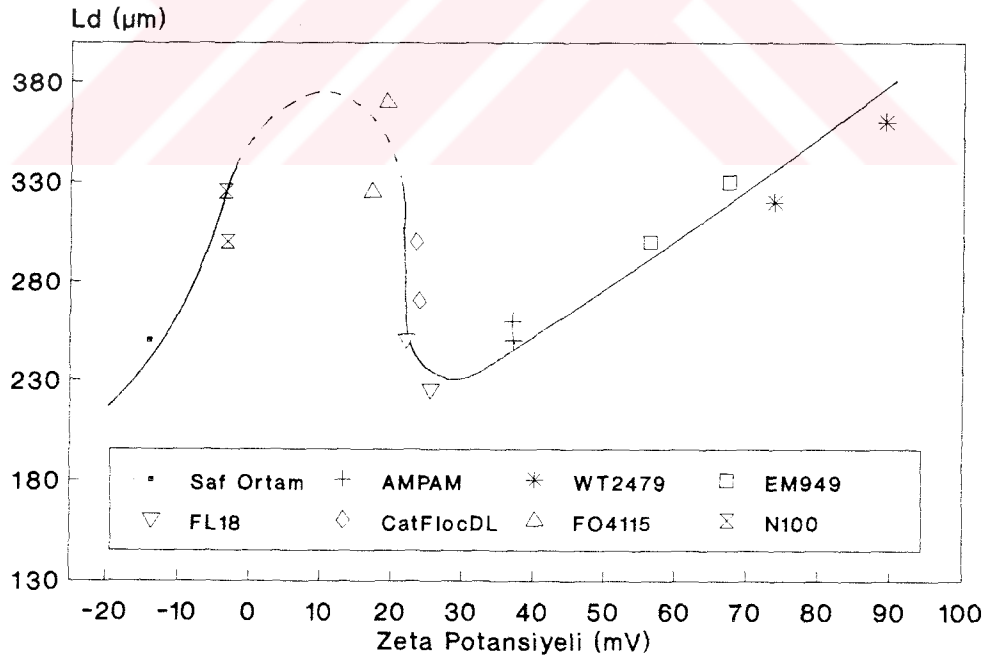
Şekil 6-43'den de görüleceği gibi, borik asitin ortalama tane boyutu polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak kısmen artmaktadır. Aynı zamanda, sayı yoğunluğu grafikleri de göz önüne alınarak yapılan değerlendirmede, yaklaşık $300\mu\text{m}$ tane boyutunun altında, polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak aglomerasyon eğiliminin de arttığı görülmektedir. Noniyonik poliakrilamid varlığında yapılan akışkan yatak deneyleri ile, söz konusu polielektrolitin farklı bir mekanizma üzerinden kristal yüzeyi ile ilişki içerisinde olduğu ve konsantrasyon artışı ile de borik asitin kristal büyüme hızını düşürdüğü daha önceki bölümde gösterilmiştir. Dentritik büyümenin az olduğu bu ortamda yapılan sürekli kristalizasyonda, ikincil nükleasyonun azaltılması nedeniyle tane boyutunun bir miktar artması doğaldır. Ancak, Şekil 6-43'de verilen RRS tane dağılım grafiklerinin incelenmesinden de görüleceği gibi, yüksek tane boyutu bölgesinde bu etki çok fazla değildir. Büyüme hızında görülen bu bastırılma eğilimi ve ikincil nükleasyonun azalması, birbirini dengelemekte ve tane boyutunda önemli bir etki yaratmamaktadır. Öte yandan, zeta potansiyelinin sıfıra yakın değerlerinde aglomerasyon beklenen bir olaydır. Noniyonik poliakrilamid ile elde edilen sonuçta bu durumu yakından işaret etmektedir. Şekil E.19, E.20, E.21'de N100 polielektroliti varlığında, MSMPR kristalizöründe elde edilen borik asit kristallerinin fotoğrafları verilmiştir. Söz konusu fotoğraflardan da aglomerasyon açıkça görülmektedir. Öte yandan, N100 polielektroliti varlığında üretilen borik asit kristallerinde, diğer ortamlarda görülmeyen, aşırı derecede elektrostatik olarak yüklenme eğilimi söz konusudur. Bu durum polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak bir artım göstermekte ve elemeyi oldukça güçleştirmektedir.



Şekil 6-43 MSMPR Tipi Kristalizörde, 10, 50 ve 100 ppm N100 Polielektroliti Varlığında, Üretilen Borik Asit Kristallerinin Tane Dağılımı

6.5.1 MSMPR Deney Sonuçlarının Yorumlanması

Akışkan yatak deneylerinden elde edilen sonuçlar, kristal yüzey şarjının kristal büyüme hızını önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur. Sürekli kristalizasyon ortamında, tüm tane boyutu bölgesindeki etkiyi göstermesi bakımından MSMPR deneyleri oldukça önemli bir yere sahiptir. RRS tane dağılım grafiklerinden, kümülatif elek üstünün % 50'sine karşı gelen ortalama tane boyutu değerleri belirlenmiştir. Söz konusu bu değerlere karşılık, elektroforez cihazında ölçülen zeta potansiyeli değerleri esas alınarak ortalama tane boyutunun zeta potansiyeli ile olan ilişkisi polielektrolit cinsinden bağımsız olarak incelenmiştir. Şekil 6-44'de 50 ve 100 ppm farklı polielektrolitler varlığında MSMPR tipi kristalizörde üretilen borik asit kristallerinin ortalama tane boyutunun zeta potansiyeli ile olan değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6-44 Farklı Polielektrolitler Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristallerinin Ortalama Tane Boyutunun Zeta Potansiyeli ile Olan Değişimi

Şekil 6-44'de ortaya konulan görüşten sapma eğilimi gösteren, 10 ppm polielektrolit konsantrasyonunda elde edilen sonuçlara yer verilmemiştir. Söz konusu polielektrolit konsantrasyonda görülen bu farklı davranım, tamamen düşük katı madde ve polielektrolit konsantrasyonunda ölçülen zeta potansiyeli değerlerinin yüksek katı madde ortamında kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum neticesinde mevcut kristallerin yüzey şarjının nötrale olmamasından kaynaklanan farklı bir durum ortaya çıkmaktadır. Şekil 6-3'den de görüleceği gibi 100 ppm polielektrolit varlığında, borik asit kristallerinin yüzey şarjı ortamda yer alan borik asit kristallerinin miktarının artmasından fazla etkilenmemektedir. Bu durum, ortamda yer alan polielektrolitin mevcut ortamdaki tüm tanciklerin yüzey şarjını nötrale etmesinin bir sonucudur.

Şekil 6-4'de CatFlocDL polielektroliti için yapılan ve çok düşük polielektrolit konsantrasyonlarından başlanarak ölçülen zeta potansiyeli değerleri verilmiştir. Bu ölçümler sırasında kullanılan süspansiyon yoğunluğu, MSMPR deneylerinde elde edilen süspansiyon yoğunluklarının yaklaşık 1/7'si civarındadır. Aynı zamanda, söz konusu grafikten de görüleceği gibi, 10 ppm polielektrolit konsantrasyonu, MSMPR deneylerindeki katı madde konsantrasyonunda kritik bir değer olup, doğrudan doğruya kullanılamaz. Buna karşılık, 50 ve 100 ppm polielektrolit konsantrasyonları için böyle bir sakınca söz konusu değildir.

Şekil 6-44, sürekli kristalizasyon ortamında, ortamın zeta potansiyelinin kontrol edilmesiyle kristal ürünün tane boyutunun da kontrol edilebileceğini göstermektedir. Bu koşullar altında, tüm deney sonuçları, Şekil 6-44 göz önüne alınarak yeniden incelenirse, aşağıdaki yargılara varmak mümkün olacaktır.

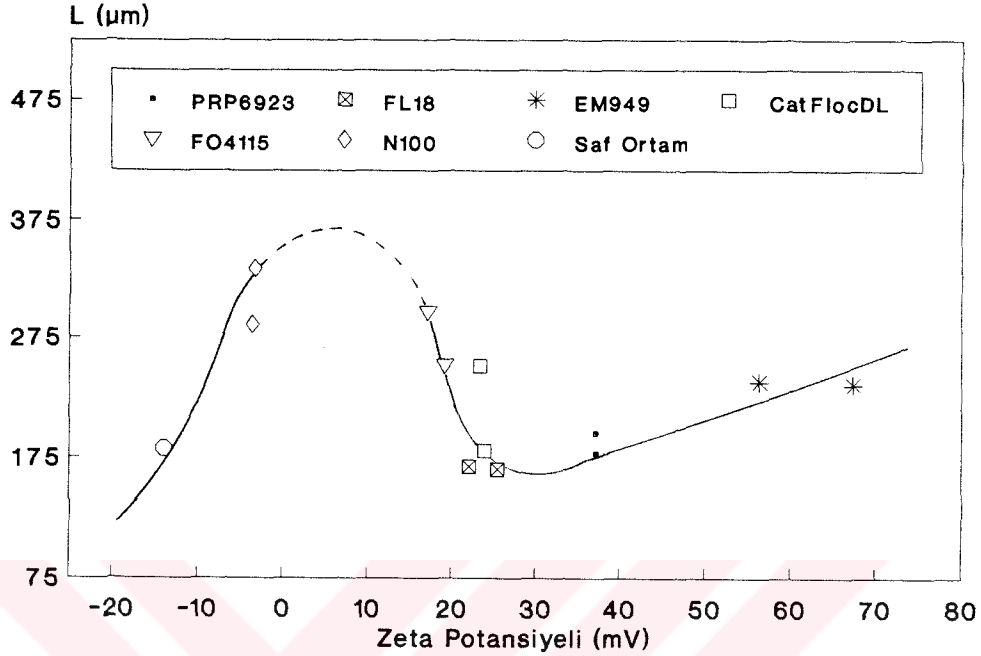
- Borik asitin yüzey şarjının -14 mV'dan sıfıra yaklaşması sırasında ürünün ortalama tane boyutu artmaktadır.

- Yaklaşık 0+5 mV aralığında, borik asit kristallerinde önemli derecede aglomerasyon görülmektedir.
- +5+15 mV aralığında, borik asit kristalleri aglomerasyon eğilimi olmaksızın büyümektedir.
- +15+25 mV aralığında borik asit kristallerinin ortalama tane boyutu düşmekte, ancak üründe aglomerasyon eğilimi görülmektedir.
- Daha yüksek yüzey potansiyeli değerlerinde yapısal dallanmalar ve büyüme bozuklukları ortaya çıkmaktadır.

Tüm bu sonuçlar, RRS tane dağılım grafiklerinin değerlendirilmesinden elde edilmektedir. Bu değerlendirmelerin dışında, sayı yoğunluğu teorisine göre çizilen grafiklerden de ortalama tane boyutunu, sürekli kristalizasyon sırasındaki görünür büyüme ve nükleasyon hızlarını tespit etmek mümkündür. Bu şekilde tespit edilen büyüme hızları, Şekil 6-32'de zeta potansiyeli değerine karşı verilen gerçek büyüme hızlarından tanım olarak farklıdır.

Sayı yoğunluğu grafikleri incelendiğinde, zeta potansiyelinin sıfıra yakın pozitif veya negatif değerlerinde, kristalizasyonda aglomerasyon olayının işleme girdiği açıkça görülmektedir. İdeal sayı yoğunluğu teorisinde aglomerasyon mekanizması göz önüne alınmadığından, bu olayın görüldüğü N100, F04115 ve CatFlocDL katkılarında aglomerasyonun etkin olmadığı bölgede ($\sim 200 \mu\text{m}$), ikinci bir sayı yoğunluğu doğrusu çizilmiştir. Diğer polielektrolitlerde ise aglomerasyon olayı görülmediğinden tüm tane boyut bölgesi değerlendirmede esas alınmıştır. Bu işlemin yapılmasındaki amaç birbirleriyle karşılaştırılabilir büyüklüklerin elde edilmesi ve buna bağlı olarak büyüme hızı, nükleasyon hızı ve ortalama tane boyutunun zeta potansiyeline göre incelenmesidir.

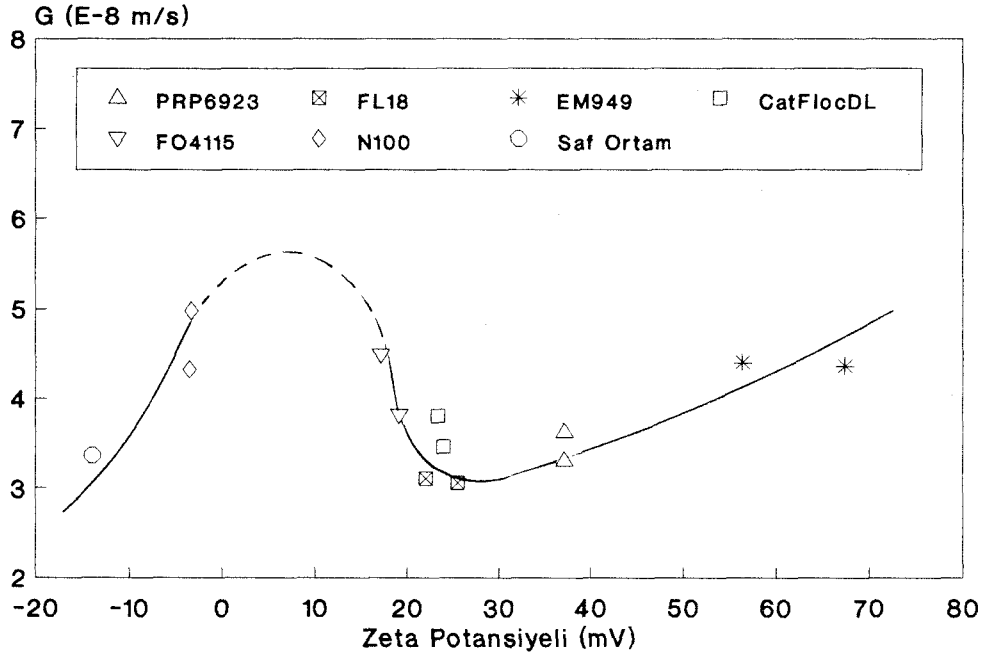
Şekil 6-45'de sayı yoğunluğu teorisine göre belirlenen etkin tane boyutunun zeta potansiyeli ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6-45 Farklı Polielektrolitler Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristallerinin Etkin Tane Boyutunun Zeta Potansiyeli ile Olan Değişimi

Şekil 6-45'ten de görüleceği gibi, etkin tane boyutunun zeta potansiyeli ile değişimi, bağımsız bir yaklaşımla RRS tane dağılım eğrilerinden elde edilen ve Şekil 6-44'deki gösterilen değişimle benzerlik göstermektedir.

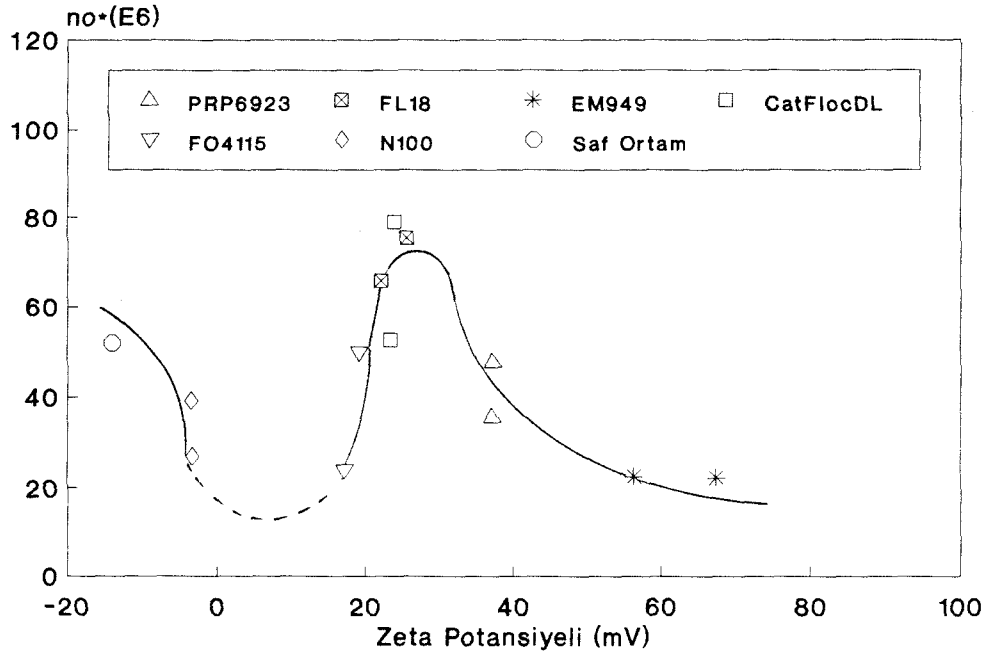
Şekil 6-46'da, MSMPR ortamında geçerli, görünür kristal büyüme hızının zeta potansiyeli olan değişimini gösterilmiştir. Söz konusu şekil, akışkan yatak ortamında belirlenen ve gerçek büyüme hızlarını gösteren Şekil 6-32 ile karşılaştırıldığında benzer eğilim göstermektedir. Ancak yüksek katyoniklik derecesine sahip polielektrolitlerde, farklı olarak, görünür büyüme hızı bir minimumdan geçtikten sonra yeniden artmaktadır. Görünür büyüme hızındaki bu artış daha önce bahsedildiği gibi yapısal bozukluklardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6-46 Farklı Polielektrolitler Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristallerinin Görünür Büyüme Hızının Zeta Potansiyeli ile Olan Değişimi

Şekil 6-47'de MSMPR ortamındaki görünür nükleasyon hızının, zeta potansiyeli ile olan değişimini verilmiştir. Bu şekilden de görüleceği gibi, izoelektrik nokta civarında nükleasyon en düşük seviyeye ulaşmakta, +20 mV değerinden sonra hızla yükselmekte ve +25 mV ile +30 mV civarında ise bir maksimumdan geçtikten sonra yeniden azalmaktadır.

Aglomerasyon eğiliminin göz ardı edildiği Şekil 6-45, 6-46 ve 6-47, izo elektrik nokta civarında borik asit kristallerinin düzgün büyüdüğünü ve ikincil nükleasyona neden olmadığını buna karşılık +25 mV ile +30 mV civarındaki zeta potansiyeli bölgesinde ikincil nükleasyonu hızlandıran zayıf yapıli dentritlerin oluştuğunu, 40 mV'un üzerindeki değerlerde ise tespit edilen çoklu birleşmelerin ikincil nükleasyona neden olmayacak kadar sağlam oluştuğunu göstermektedir.



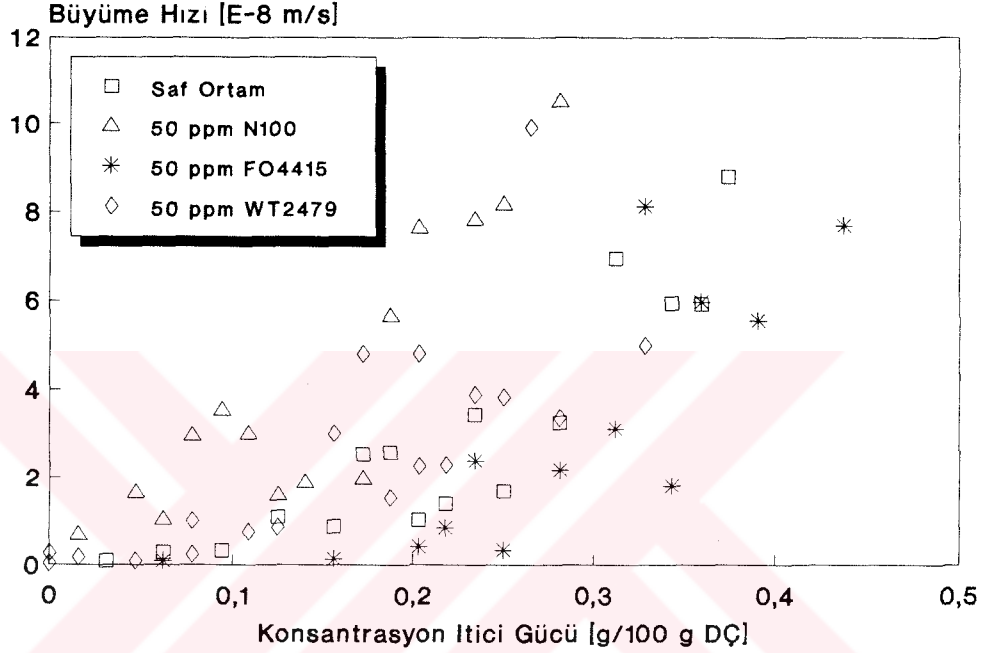
Şekil 6-47 Farklı Polielektrolitler Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristallerinin Nükleasyon Büyüme Hızının Zeta Potansiyeli ile Olan Değişimi

6.6 Tek Kristal Deneyleri ve Sonuçlarının Yorumlanması

Akışkan yatak ve MSMPR deneylerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, en fazla etkinin görüldüğü katyonik WT2479, CatFlocDL, FO4115 ve noniyonik N100 polielektrolitleri esas alınarak tek kristal deneyleri yapılmıştır. Akışkan yatak ve MSMPR sistemlerindeki, kristal büyüme mekanizmasını aydınlatmak amacıyla tek kristal deneyleri kalitatif ve kantitatif olmak üzere iki farklı şekilde yürütülmüştür. Kantitatif deneylerdeki amaç, akışkan yatağın hidrodinamik koşullardan ileri gelen, büyüme ve çözünme hızını etkileyen çeşitli etkilerin olmadığı bir ortamda, büyüme ve çözünme hızının ne şekilde değiştiğinin saptanmasıdır. Kalitatif deneylerde ise MSMPR kristalizöründe nüklei kademesinden başlayan ve gelişen büyümenin ne şekilde yürüdüğüne anlaşılabilmesi açısından, tek kristal hücresi içerisinde nükleiler

oluşturulmuş ve büyüme mekanizmaları incelenerek anlaşılmasına çalışılmıştır.

Durgun ortamda, tek kristal hüresinde yapılan deneylerde 50 ppm polielektrolit konsantrasyonu esas alınmıştır. Elde edilen toplu sonuçları Şekil 6-48'de verilmiştir.



Şekil 6-48 Saf Ortamda ve 50 ppm WT2479, FO4115, N100 Polielektrolitleri Varlığında, Durgun Ortamda Borik Asit Kristallerinin Tek Kristal Hüresindeki Büyüme Hızları

Şekil 6-48 incelendiğinde, noniyonik yapıdaki N100 ve kuvvetli katyonik yapıdaki WT2479 polielektrolitlerinin saf ortama göre borik asitin büyüme hızını artırdığı, buna karşın zayıf katyonik yapıdaki FO4115 polielektrolitinin ise büyüme hızını düşürdüğü görülmektedir. Gerçekte ise durum böyle değildir. Zira, ayrı polielektrolitlerle yapılan deneylerde borik asitin kristal büyüme şekli birbirine nazaran oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. Tek kristal büyüme hüresinde elde edilen veriler Bölüm 5.3'de açıklandığı gibi, mikroskopla belirlenen projektif alandan yararlanılarak değerlendirilmektedir.

Bu durumda, görüntü düzleminde büyüyen dentritik yapıdaki kristallerin büyüme hızı daha fazla bulunurken, kompakt yapıda büyüyen kristallerin büyüme hızı ise daha düşük bulunmaktadır. Bu nedenle, sonuçların birbirleriyle karşılaştırılması yerine kendi grubu içersinde değerlendirilmesi daha uygun olacaktır. Aksi halde bu sonuçlar akışkan yatak sistemi ile ölçülen büyüme hız sonuçları ile çelişecektir.

Şekil 6-48'den çıkan en önemli sonuç, her bir grup içersinde, kristal büyüme hızında saçılmanın olmasıdır. Büyümede saçılma olayı çok sayıda tuzda rastlanan bir durumdur ve pek çok etkene bağlı olarak ortaya çıkar. Konunun detayları literatürde verilmiştir [109,110,111]. Borik asit için büyümede saçılma olayı daha önce Keleş [2] tarafından, sürekli akış ortamlı tek kristal hücrelerinde görülmüştür. Bu durum, önemli ölçüde yüzey kalitesi ile ilgilidir.

Deneylerde kullanılan kristaller, Merck Firmasının üretmiş olduğu kristaller olduğu için, hem geçmişleri hem de yüzey kaliteleri birbirine nazaran oldukça farklıdır. Bu durum, kristal yüzeylerinde enerji seviyeleri çok farklı olan noktaların bulunduğunu göstermektedir. Safsızlıkların kristal yüzeyindeki düşük enerji seviyeli noktalara kolaylıkla adsorbe olduğu göz önüne alınacak olursa, farklı yüzey kalitesine sahip kristallerde farklı adsorbsiyonun olması doğaldır. Eğer, büyüme hızının artmasına veya düşmesine neden olan etki sadece safsızlık adsorbsiyonundan kaynaklanıyorsa, saçılmanın olması beklenen bir durum olacaktır.

Öte yandan, borik asit kristallerinin kendi doymuş çözeltisindeki zetametre ölçümleri söz konusu kristallerin birbirlerine göre farklı yüzey şarjına sahip olduğunu göstermiştir. Polielektrolitlerin şarj nötralizasyonu ile kristal yüzeyine adsorblandığı göz önüne alınacak olursa, farklı şarja sahip kristallere, farklı adsorbsiyonun olması

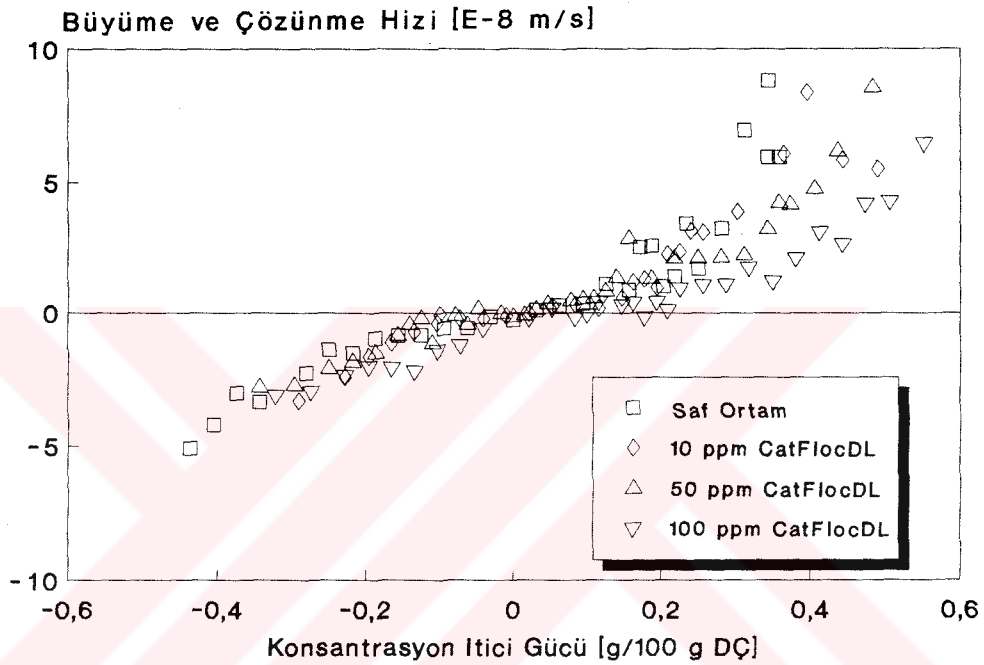
beklenen bir sonuç olacaktır. Bu durumda, kristal büyüme hızında saçılım olayı ortaya çıkacaktır.

Deneylerde kullanılan her üç polielektrolit, yapısal olarak benzerlik göstermektedir. Hem FO4115, hem de WT2479 polielektrolitinde şarj miktarının ayarlanması, yapıya noniyonik poliakrilamid sokulmasıyla sağlanmıştır. Eğer bu polielektrolitlerin etkisi, safsızlık etkisi olarak göz önüne alınsa idi, bu takdirde FO4115 varlığında elde edilecek büyüme hızlarının N100 ile WT2479 arasında olması beklenirdi. Deney sonuçları böyle bir etkinin olmadığını, kristal yüzey şarjının belirli değerlere kadar nötrale edilmesinin gerekliliğini göstermektedir.

Deneylerde kullanılan aşı kristallerinin, polielektrolitler varlığında, belli bir aşırı doygunluktaki büyüme şekilleri, zamana bağlı olarak Şekil F.1 ile F.5 arasında gösterilmiştir. Söz konusu bu şekillerden, tüm kristallerin dentritik yapıda büyüdüğü açıkça görülmektedir. MSMPR deneylerine göre, en iyi sonucu veren FO4115 polielektrolitinin tek kristal büyüme hücresinde ortaya koyduğu sonuç, mevcut dentritlerin diğer polielektrolitlerin kullanımı durumunda ortaya görülen dentritlere nazaran daha sık yapılı olmalarıdır. Öte yandan, N100 ve WT2479 polielektrolitleri varlığında, ana kristal gövdesinde önemli bir değişiklik olmadığı halde, FO4115 polielektroliti varlığında, ana kristal gövdesinde de büyüme söz konusudur. Bu durum, FO4115 varlığında sık olan dentritlerin aralarının dolması suretiyle daha düzgün bir büyüme sağladığını göstermektedir. Ölçümlerde, ağırlığa katkısının yüksek, ancak projeksiyon alanına olan katkısının düşük olduğu ana gövdedeki büyümeler, Şekil 6-48'den da görüleceği gibi birbirleri ile karşılaştırmalı sonuçlar elde edilmesini engellemektedir.

Durgun ortamda, tek kristal büyüme hücresinde elde edilen bu sonuçlar, önceki bölümlerde verilen akışkan yatak ve MSMPR değerlendirmelerini doğrulamaktadır.

Değişen polielektrolit konsantrasyonunun, borik asitin büyüme hızı üzerindeki etkisini, tek kristal hücresinde belirlemek açısından, benzer deneyler 10,50 ve 100 ppm CatFlocDL polielektroliti ile yapılmıştır. Bu deneylerde aşırı kristali olarak kullanılan borik asit kristallerinin, yüzey kalite etkisini, azaltmak açısından deney süreleri iki kat daha uzun tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 6-49'da verilmiştir.



Şekil 6-49 Saf Ortamda ve 10, 50, 100 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında, Durgun Ortamda Borik Asit Aşırı Kristallerinin Tek Kristal Hücresindeki Büyüme ve Çözünme Hızları

Şekil 6-49'dan da görüleceği gibi, difüzyon etkisinin çok etkin olduğu durgun ortamda, CatFlocDL polielektroliti akışkan yatak ölçüm sonuçlarına benzer olarak borik asitin çözünme hızını az da olsa artırmaktadır. Bu bölgede, özellikle yüksek polielektrolit konsantrasyonlarında saçılma görülmesi, polielektrolitin farklı oranlarda kristal yüzeyine adsorbe edildiğini göstermektedir. Bu olayın muhtemel nedeni, daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi kristal yüzeylerinde bir şarj dağılımının olmasından kaynaklanmaktadır.

Büyüme bölgesinde de saçılma olmasına rağmen genel eğilim, polielektrolit konsantrasyonunun artmasıyla büyüme hızının bastırılması şeklindedir.

Bir polielektrolitin, şarjlı kristal yüzeyine şarj nötralizasyonu ile bağlandığı ön görülürse, ortama eklenen polielektrolitin tek bir kristalin sahip olduğu yüzey yükünü nötralize etmesi beklenir. Büyüme hızındaki bu farklılık, polielektrolit adsorbsiyonunun, konsantrasyonda bağlı olduğunu göstermektedir. Bu sonuç polielektrolitin adsorblanmasını azaltan ikinci bir kuvvetin varlığını işaret etmektedir. Bu kuvvet, daha önceki bölümlerde de açıklandığı üzere, kristal yüzeyinde zıt yüklü merkezlerin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Aynı tanecik yüzeyinde farklı şarja sahip merkezlerin olabileceği, ancak, bunlardan bir tanesinin etkin şarjı oluşturduğu, ve aynı zamanda bu tip yüzeylerde polielektrolit adsorbsiyonunun farklı davranış gösterdiği başka araştırmacılar tarafından da savunulmaktadır [112].

Katyonik polielektrolitlerin artan konsantrasyonlarda kullanımında, borik asitin kristal büyüme hızındaki düşme, büyümenin etkin olarak, kristal yüzeyini karakterize eden negatif şarjlı noktalardan olduğunu göstermektedir. Bu katkılı ortamda borik asit kristallerinin büyüme şekilleri Şekil F.5 ile F.7 arasında gösterilmiştir. Yaklaşık aynı aşırı doygunlukta büyüyen bu kristallerin dentritik büyüme eğilimi, polielektrolit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Özellikle, yüksek polielektrolit konsantrasyonlarında azalan dentritik büyümenin yanında ana kristal yapısındaki büyümede açıkça görülmektedir. Mevcut teknolojik imkanlar bir kristal yüzeyindeki farklı şarj merkezlerinin ve bunların büyüme hızlarının tespit edilmesine imkan tanımamaktadır. Ancak elde edilen tüm bu sonuçlar ve yüzey şarjının tamamen nötralize edilmesi gereken 2000 ppm CatFlocDL polielektroliti varlığında dahi, akışkan yatak sisteminde elde edilen büyüme hızı değerleri (Şekil 6-22), negatif şarjlı

noktalar dışında büyümeler olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu sonuçlar bu noktalardaki büyüme şeklinin şarjlı noktalara göre daha düzgün, ancak büyüme hızının şarjlı noktalara göre daha düşük olduğuna işaret etmektedir.

Yapılan bu genel değerlendirmeye karşılık, dentritik büyümenin neden tamamen engellenemediği sorusu akla gelmektedir. Bu sorunun cevabı iki farklı şekilde vermek mümkündür.

- Düşük şarjlı polielektrolitlerin, ters şarjlı merkezler üzerine adsorbsiyonunda, tanecik yüzeyinde polielektrolitle aynı şarja sahip, komşu merkezlerin adsorbsiyonu sterik olarak engellediği varsayılmaktadır. Bu durumda kristal yüzeyinde, dentritik olarak büyüeyebilen şarjlı gruplar kalmaktadır.

- Yüksek şarjlı polielektrolitlerde ise, yüzeye yüksek değerlikli ters şarj verildiği için dentritik büyüme farklı gruplar üzerinden ancak benzer şekilde yürümektedir.

MSMPR tipi sürekli karıştırmalı ve sürekli ürün çekişli kristalizör kullanılarak, polielektrolitler varlığında yapılan deneylerde elde edilen kristallerin görünimleri polielektrolit cinsine bağlı olarak oldukça önemli farklılıklar göstermektedir. Bu yüzden, ikincil nükleasyonun yoğun bir şekilde görüldüğü MSMPR tipi kristalizörde, borik asit kristallerinin tane boyutuna bağlı olarak aldığı görünümün, hidrodinamik şartların etkisiyle mi, yoksa doğum ve büyüme kademelerindeki gelişmelere mi bağlı olduğunun belirlenebilmesi açısından, durgun ortamda, kalitatif tek kristal büyüme deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla, seçilen polielektrolitleri içeren ve aynı doygunlukta hazırlanan borik asit çözeltileri 0.2µm'lik membran filtreden süzülerek içerebileceği çözünmemiş taneciklerden kurtarılmıştır. Daha sonra her

bir çözelti sırasıyla büyüme hücresi içine alınarak ve çözeltiye belli bir aşırı doygunluk verilerek nüklei oluşumu sağlanmıştır. Mikroskopla ölçülebilen birkaç mikrometre boyutuna sahip değişik nükleilerin büyüme davranışları incelenmiştir.

Saf ortamda yapılan deneylerde oluşan nükleiler düzgün altıgen veya çubuk şeklindedir. Altıgen nükleilerde merkezi, nüklei merkezi olacak şekilde çizilecek bir dairenin çevresi boyunca gerilmeyi andıran çeşitli oluşumlar mevcuttur. Çubuk şeklinde olan nükleilerde ise yaklaşık kristal boyunun $1/3$ 'ünde, çıkıntı şeklinde bir oluşum söz konusudur. Bu şekilde oluşan nükleilerin büyümeleri incelendiğinde altıgen yapıları olanlarda genellikle gerilme noktalarından, altıgen yapıları yeni nüklei oluşumları gözlenmektedir. Kristal üzerinde oluşmuş nükleilerin büyüme hızları, belli bir boyuta eriştikten sonra yavaşlamakta ve ana kristal veya onun üzerinde oluşmuş nükleiler üzerinde yeni nükleiler oluşmaktadır. Ard arda olan bu şekildeki büyüme sonucunda, kristal çiçek açmaya benzer, homojen olmayan tamamen gelişigüzel bir yapıya kavuşmaktadır. Öte yandan, çubuk şeklinde olan kristallerde yukarıda ifade edilen çıkıttan başlamak üzere büyüme devam etmektedir. Yeni çubuk oluşumları üzerinde görülen çıkıntılar da, doğdukları prizmaya dik doğrultuda büyüyerek kristalin kirpiyi andıran çok karmaşık yapıları, düzensiz ve şekilsiz bir görünüm almasını sağlamaktadır. Altıgen yapıları kristallerde zaman zaman çubuk şeklinde nüklei oluşumları görülmesine rağmen çubuk şeklinde büyüyen kristallerde altıgen nüklei oluşumuna kesinlikle rastlanmamaktadır.

Buradan çıkan genel sonuç, saf ortamda borik asit kristallerinin nüklei kademesinden itibaren, tamamen dentritik ve gelişigüzel büyüdüğü, oluşan kristallerin şekilsiz ve ikincil nükleasyona imkan verebilecek bir yapıda olduğudur (Şekil F.8).

Durgun ortamda, FO4115 katyonik polielektroliti varlığında tek kristal hücresinde yapılan kalitatif deneylerde, nükleiler altıgen yapılı ve düzgün çubuk şeklindedir. Altıgen yapılı nükleiler çoğunlukla çevreden merkeze doğru tabaka şeklinde büyümektedir. Ancak, yan kenarlardan başlayan büyümeler her zaman karşılıklı olarak kapanamamakta ve kristal üzerinde bir boşluğun oluşmasına neden olmaktadır. Üç boyutlu düzgün prizmatik yapı oluştuğunda, kristallerde genellikle merkeze yakın bir noktada oyuk görülmektedir. Çok sık olmamakla birlikte kristal yüzeyinde görülen çizgi dislokasyonları sebebiyle zayıf burgu şeklinde olan büyümelere de rastlanmaktadır. Çubuk şeklinde olan nükleilerin büyümesi sırasında, düşük bir açı ile de olsa bükülme mevcuttur. Öte yandan büyümenin ileri safhalarında üç boyutlu ana çubuk prizmadan doğmuş ve ana yapıya paralel ikizlenmelere de rastlanmaktadır. Şekil F.9'da nüklei kademesinde oluşmuş kristallerin fotoğrafları verilmiştir.

Buradan çıkan genel sonuç, FO4115 varlığında borik asitin nüklei kademesinden itibaren dentritik büyümediğidir. Nüklei kademesinden oluşan kristaller üç boyutlu, altıgen prizmatik yapıda ve oldukça kompakt bir görünümündedir. Ancak, dislokasyonlar sonucunda oluşmuş yapılar da sistem içersinde rastlanmaktadır.

Şekil F.11'de tek bir borik asit nükleisinin belli bir aşırı doygunluktaki büyüme adımları, zamana bağlı olarak verilmiştir. Buradan da, dentritik büyümenin olmadığı açıkça görülmektedir.

N100 noniyonik polielektroliti varlığında yapılan deneylerde de başlangıç borik asit nükleileri benzer şekilde düzgün altıgen yapı ve düzgün çubuk biçimindedir. Altıgen nükleilerde görülen büyümede altıgen yapının herhangi bir kenarından başlamak üzere nükleiyi örten tabaka şeklinde yeni bir altıgen tabaka oluşmakta ancak ana yapıya göre belli bir kayma göstermektedir.

Büyümenin ilerleyen safhalarında kaymış iki tabaka arası düzgün şekilde dolarak üç boyutlu bir yapıya dönüşmektedir. Daha ilerki safhalarda, üç boyutlu prizmatik kristalin yüzeyleri farklı hızlarda büyüyerek, köşelerinin kesilmiş bir yapı kazanmasına neden olmaktadır. Bazı, altıgen iki boyutlu nükleilerde, yeni nüklei oluşu sırasında çizgi dislokasyonları oluşmakta, bu ise üç boyutlu yapıya geçildiğinde kristalin üzerinde ya boşlukların yada düzgün adımların oluşmasına sebep olmaktadır. Çubuk şeklinde olan nükleilerin büyümelerinde ise, bir süre sonra belirli bir açıyla bükülmekte ve bu haliyle büyümeye devam etmektedir. Şekil F.10'da belli bir aşırı doygunlukta, nüklei kademesinden büyüyen borik asit kristallerinin fotoğrafları verilmiştir.

Bu deneylerden çıkan genel sonuç, nüklei kademesinden büyüyen kristallerin saf ortamda ve akışkan yatakta olduğu gibi dentritik büyümediğidir. Ancak, üç boyutlu yapıya erişen borik asit kristallerinde önemli miktarda dislokasyon ve büyüme bozukluklarına rastlanmaktadır. Bu durum özellikle büyümenin ileri safhalarında oldukça belirgin bir hale gelmektedir. Buna rağmen oluşan yapı, saf ortamda büyüyen nükleilere göre çok daha düzgün ve kompakt yapıdadır.

WT2479 katyonik polielektroliti ile durgun ortamda, tek kristal hücresinde yapılan deneylerde, başlangıç borik asit nükleisi düzgün altıgen ve çubuk şeklindedir. Altıgen nükleilerde, söz konusu yapının üzerinde yeni bir tabaka oluşumuyla başlayan büyüme belli bir açısal kayma ile yüzeyi örtmektedir. Bu tabakanın üzerinde yeni tabaka oluşumu sırasında, tabaka tamamlanamadan yeni bir tabaka meydana gelmektedir. Böylelikle kristal yüzeyi bozulmakta, ardından kristale bakılan doğrultuda, çeşitli noktalardan büyümeler başlamaktadır. Kristal yüzeyinde görülen prizmatik, ancak gelişi güzel büyümeler sonucunda burğu ve çizgi dislokasyonları oluşmaktadır. Zamanla, bu dislokasyonlar kristal içinde yok olmakla birlikte, kristalin

yapısı düzelememekte ve standart bir görünüme sahip olamamaktadır. Çubuk şeklinde olan nükleilerde de, büyüme sırasında benzer şekilde tamamlanmamış tabaka oluşumları söz konusudur. Bu polielektrolit varlığında oluşan, üç boyutlu kristaller genellikle düzgün bir prizmatik yapı oluşturmamaktadır. Diğer polielektrolitler varlığında, çubuk şeklindeki nükleilerde görülen bükülmelere burada da yaygın olarak rastlanmaktadır.

Buradan çıkan genel sonuç, nüklei kademesinden itibaren görülen ve düzensiz olan büyüme sonucunda oluşan borik asit kristalleri, standart bir şekile sahip olmamakla birlikte prizmatik yapıların izlerini taşımaktadır.

Saf ortamda ve yüksek katyonikliğe sahip polielektrolitler varlığında borik asit kristallerinin büyümeleri birbirinden oldukça büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Ancak bu farklılık, N100 ve F04115 polielektrolitleri varlığında büyütülmüş borik asit kristallerinde ise oldukça azdır. Bu sonuç, nüklei kademesinden itibaren büyüyen kristallerde, kristal yüzey şarjına bağlı olarak farklı büyüme şekilleri oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, kristal yüzey şarjının kontrol edilmesi ile kristal büyüme şeklinin kontrol edilebileceğini göstermektedir.

Tüm bu sonuçlar, N100 ve F04115 polielektrolitleri varlığında yapılan kristalizasyonlarda, ikincil nükleasyona neden olan dallanmış yapıların az olduğunu, yüksek katyoniklik derecesine sahip WT2479 polielektroliti ortamında ise dallanmış yapı oluşumunun fazla olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, MSMPR kristalizöründe N100 ve F04115 polielektrolitinin daha düzgün ve daha iri kristal üretimine imkan vermesinin nedenlerini açıklamaktadır.

BÖLÜM 7. TOPLU SONUÇLAR

Borik asitin kristalizasyonu üzerine polielektrolitlerin etki mekanizmasını belirlemek amacı ile yapılan ve üç farklı tekniğin kullanıldığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar toplu olarak sunulmuştur.

1) Borik asitin kendi doygun çözeltisinde ve değişik polielektrolitler varlığında zeta potansiyeli değerleri ölçülmüş ve borik asit kristallerinin kendi doygun çözeltisi içersinde ortalama -14 mV'luk yüzey şarjına sahip olduğu ve söz konusu şarjın aynı tane boyutuna sahip farklı kristaller için farklı olduğu belirlenmiştir.

2) Zeta potansiyeli ölçümlerinde bir parametre olan viskozite değerleri polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Yapılan ölçümlerde aynı moleküler yapıya sahip seriler içersinde molekül ağırlığının artması ile borik asit çözeltilerinin viskozitesi yükseldiği belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda ölçülen zeta potansiyeli değerleri viskoziteye bağlı olarak düzeltilmiştir.

3) Polielektrolitlerin borik asitin dissosiasyonu üzerine muhtemel etkisini görebilmek açısından polielektrolitlerin borik asit çözeltilerinin pH'sı üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan ölçümlerde borik asit çözeltilerinin pH'sının anyonik polielektrolitler varlığında, anyoniklik derecesinin artmasıyla yükseldiği, buna karşın katyonik polielektrolitler varlığında ise katyoniklik derecesinin artması ile azaldığı saptanmıştır.

4) Sabit ve farklı polielektrolit konsantrasyonlarında borik asitin yüzey şarjı farklı ve sabit süspansiyon

yoğunluklarında incelenmiş ve ortama ilave edilen polielektrolit konsantrasyonunun borik asitin yüzey şarjını fazlasıyla değiştirmeye yeterli olduğu görülmüştür.

5) Polielektrolitler varlığında yapılan, borik asitin zeta potansiyeli ölçümlerinde, aynı aktif gruba buna karşın farklı şarj yoğunluğuna sahip katyonik ve anyonik polielektrolitlerin, şarj yoğunluğunun artması ile kristal yüzeyine verilebilecekleri şarj miktarının arttığı belirlenmiştir.

6) Borik asitin kristalizasyonu üzerine yapılan çalışmalarda, diğer araştırmacılar tarafından da gösterildiği gibi saf ortamda bütün aşırı doygunluklarda dentritik olarak büyüdüğü tespit edilmiştir.

7) Borik asitin büyüme hızı üzerine, yüzey kalitesinin etkisi, akışkan yataklı büyüme hücrelerinde incelenmiş ve mükemmel borik asit kristallerinin büyüme hızının, normal borik asit kristallerine nazaran daha fazla bulunmuştur. Bu durum yüzey kalitesi bozuk olan kristallerin dentritik büyümesi sırasında dentritlerin kırılıp ortamdan uzaklaşmasından kaynaklandığı ortaya koyulmuştur.

8) Borik asitin saf çözeltilerinden akışkan yataklı büyüme hücrelerinde, büyüme bölgesinde reaksiyon kontrollu, çözünme bölgesinde ise difüzyon ve reaksiyon kademelerinin ortak etkisi altında büyümekte ve çözünmekte olduğu belirlenmiştir.

9) Akışkan yataklı büyüme hücrelerinde anyonik polielektrolitlerin, borik asitin büyüme hızını bastırdığı, çözünme hızını ise kısmen artırdığı ve dentritik büyümeyi teşvik ettiği saptanmıştır.

10) Akışkan yataklı büyüme hücrelerinde, noniyonik N100 polielektrolitinin borik asitin büyüme hızını

polielektrolit konsantrasyonuna bağılı olarak bastırıldığı, çözünme hızını artırdığı ve dentrit oluşumunu kısmen azalttığı belirlenmiştir.

11) Akışkan yataklı büyüme hücrelerinde WT2439 ve WT2479 katyonik polielektrolitlerinin borik asitin büyüme hızını bastırıldığı ve çözünme hızını ise artırdığı belirlenmiştir.

12) Akışkan yataklı büyüme hücrelerinde %100 katyonik CatFlocDL ve CatFlocTL polielektrolitlerinin yüksek konsantrasyonlarda borik asitin büyüme hızını bastırıldığı, çözünme hızını ise CatFlocDL'nin artırdığı, CatFlocTL'nin ise bastırıldığı ve dentritik büyümeyi önleyemedikleri belirlenmiştir.

13) Akışkan yataklı büyüme hücrelerinde %2 katyonikliğe sahip FO4115 ve %100 katyonikliğe sahip EM949 polielektrolitleri yüksek konsantrasyonlarda borik asitin büyüme ve çözünme hızını bastırıldığı belirlenmiştir. FO4115 polielektrolitinin borik asitin dentritik büyümesini kısmen azalttığı buna karşın EM949 polielektrolitinin ise oluşan dentritlerin şeklini değiştirdiği saptanmıştır.

14) Akışkan yataklı büyüme hücrelerinde PRP6923 katyonik polielektroliti yüksek konsantrasyonlarda borik asitin büyüme hızını bastırıldığı, çözünme hızını artırdığı ve dentrit oluşumunu önleyemediği ancak dentrit şekillerini kısmen değiştirdiği görülmüştür.

15) Akışkan yatak büyüme hücrelerinde elde edilen sonuçlar, değişik şarja ve bileşime sahip polielektrolitlerin, kristalizasyon ortamında kullanılması durumunda, mevcut kristallerin yüzey şarjının değişimine bağılı olarak büyüme ve çözünme kinetiğinde önemli değişikliklerin ortaya çıktığı belirlenmiştir.

16) Akışkan yatak büyüme hücresinde elde edilen sonuçlardan, büyüme hızının zeta potansiyeline bağlı olduğu gösterilmiş ve aynı zamanda safsızlık etkisinin görülebileceği bölgenin, zeta potansiyelinin yaklaşık sıfır olduğu bölge olabileceği görüşü ortaya koyulmuştur.

17) MSMPR kristalizöründe, borik asit için ideal sayı yoğunluğu teorisinin $45\mu\text{m}$ 'nin üzerinde tamamen geçerli olduğu gösterilmiştir.

18) PRP6923 polielektroliti varlığında üretilen borik asit kristallerinin, ikincil nükleasyona sebep olabilecek şekilde büyüdükları belirlenmiştir.

19) FL18 polielektroliti varlığında üretilen, borik asit kristallerinin tek bir kristalden ziyade iki veya daha fazla kristalin biraraya gelerek, kenetlenmesi sonucunda oluştuğu, sağlam ve kompakt bir yapıya olduğu görülmüştür.

20) MSMPR deneyleri, N100, FO4115 ve CatFlocDL polielektrolitlerinin borik asitin kristalizasyonunda, önemli derecede aglomerasyona sebep oldukları belirlenmiştir.

21) EM949 polielektrolitinin, borik asit kristalleri üzerine spesifik bir adsorbsiyonunun olduğu ve polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak da etki derecesinin arttığı saptanmıştır.

22) FO4115 polielektroliti, nüklei kademesinden büyüyen borik asit kristallerinde, kristal hatalarına sebep olduğu, ancak büyümenin ileri safhalarında, bu hataların ortadan kaybolduğu belirlenmiştir.

23) N100 polielektroliti varlığında üretilen borik asit kristallerinin, elektrostatik yüklenmeye çok yatkın oldukları, ve elemelerde zorluk çıkardıkları belirlenmiştir.

24) WT2479 polielektroliti MSMPR ortamında dışında endüstriyel bazda denenmiş ve ürünün sağlam aglomereler oluşturduğu ve bunların inklüzyon oluşumuna imkan tanıdığı saptanmıştır.

25) MSMPR deneylerinde, borik asitin polielektrolitler varlığında belirlenen ortalama tane boyutlarının, nükleasyon ve büyüme hızlarının zeta potansiyeli ile olan ilişkisi belirlenmiştir.

26) Tek kristal hücrelerinde, borik asit aşırı kristali kullanılarak yapılan deneylerde, büyümede saçılma görülmüştür. Aynı zamanda, dentritik büyümede önlenememiştir.

27) Yapılan kalitatif tek kristal deneylerinde, saf ortamda, borik asitin nüklei kademesinden itibaren dentritik ve gelişigüzel büyüdüğü, buna karşın WT2479 varlığında, dentritik büyümenin kısmen önlendiği ancak yapısal bozuklukların ve gelişigüzel büyümenin etkin olduğu görülmüştür.

28) N100 polielektroliti varlığında, tek kristal hücrelerinde, nüklei kademesinden büyüyen borik asit kristallerinin dentritik büyümediği, ancak, büyümenin ileri safhalarında kristal bünyesinde çok sayıda kristal hataları oluşturduğu belirlenmiştir.

29) FO4115 polielektroliti varlığında, tek kristal hücrelerinde, nüklei kademesinden büyüyen borik asit kristallerinin dentritik büyümediği, oluşan kristallerin prizmatik ve kompakt yapılı olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada, bir kristalin yüzey şarjında meydana gelen değişimin, kristalizasyon kinetiğini etkilediği hipotezi tarafımızdan ortaya atılmıştır. Bu düşünce, zeta potansiyeli ölçümleri ile desteklenen üç farklı kristalizasyon tekniğinin uygulanması ile açıkça ispat edilmiştir.

Suda çözünebilen tuzların kristalizasyonunda, böyle bir düşünceye göre yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamış olmasından, borik asit için elde edilen sonuçların diğer maddelerde uygulanıp uygulanamayacağı hakkında bir yargıya varmak, şu an için mümkün değildir. Ancak, benzer tipteki çalışmaların sayısının artması ile genel bir yargıya varmak mümkün olacaktır.

Daha önceki araştırmacılar tarafından, tane boyutuna bağlı büyüme, büyümede saçılma ve safsızlık etkisi olarak sınıflandırılan çeşitli etkileri, gerçekte yüzeyin iyonik denge bozukluğundan oluşan, ve zeta potansiyeli ölçümleri ile değerlendirilebilen bir fiziksel büyüklüğe bağlamak, kristalizasyon mekanizmasının anlamak için daha gerçekçi bir yol olacaktır.

Bu çalışmada, hipotez olarak ortaya koyulan ve ölçümlerle gösterilen sonuçlara göre, her bir kristal kendine özgü etkin bir yüzey yüküne sahiptir ve bu yük aynı tane boyutu bölgesindeki kristaller arasında farklılıklar göstermektedir. Bu hipotez, literatürde CCG teorisi olarak bilinen [19,20], her bir kristalin kendine özgü ve sabit bir büyüme hızına sahip olduğu düşüncesinin doğru olduğunu ancak, kendine özgü davranışının nedeninin, kendine özgü yüzey şarjından kaynaklandığını göstermiştir.

Literatürde, tane boyutuna bağlı büyüme olarak isimlendirilen büyüme şekli, yüzey şarjının tane boyutuna göre de değişmesi gerektiği, düşüncesi ile açıklanabilir. Mevcut teknolojik imkanlar, $60\mu\text{m}$ 'in üzerindeki tane boyutu bölgesinde zeta potansiyeli ölçümüne olanak tanımaması nedeniyle, bu varsayım, böyle bir teknolojik imkan gelişinceye kadar hipotez olarak kalmak zorundadır. Ancak bu eğilim, nm seviyesinde yüzey şarjını ölçen cihazlarla nükleli boyutunda gösterilebilir. Öte yandan, literatürde gösterilen ağır metal iyonlarının, kristal büyüme şekli ve hızına olan etkisini de yüzey şarjına bağlı olarak açıklamak mümkündür.

Kristal yüzeylerine, tercihli adsorbsiyon olarak isimlendirilen bu olay sırasında, yüzeyin zeta potansiyelinin değiştiği uzun süreden beri, özellikle sudaki çözünürlüğü düşük maddeler durumunda bilinmektedir. Bu yaklaşım göz önüne alındığında, en azından bazı safsızlıkların kristal yüzey şarjını değiştirmek suretiyle, kristalizasyon olayını etkilediğini söylemek mümkündür.

Bir maddenin bir kristal yüzeyini modifiye edebilmesi için özellikle kristal yüzeye adsorbe olması gerekmektedir. Adsorbsiyon mekanizmalarından birinin de şarj nötralizasyonu olduğu göz önüne alınırsa, bu etkiyi oluşturan safsızlıkları aynı etki mekanizması içine almak ve olayı genelleştirmek mümkün olacaktır.

Son 30 yıldır, yoğun olarak yapılan kristalizasyon çalışmalarının temel amacı, kristalizasyonla ilgili tüm kademelerin genelleştirilerek, önceden tahmin edilebilir bir yapıya getirilmesidir. Ancak, bu aşamaya erişilmesi, tüm etki mekanizmalarının açıklığa kavuşturulması ile mümkündür. Bu çalışma, bugüne kadar göz ardı edilen kristal yüzey şarjı etkisinin, kristalizasyon çalışmalarında göz önüne alınması gerekliliğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- [1] KIRK-OTHMER'S Encyclopedia of Chem.Tech., 3.Edition., pp.612-617, (1984).
- [2] KELEŞ, T., Borik Asitin Kristal Büyüme Kinetiğinin Tek Kristal Hücresinde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, (1991).
- [3] ADAMS, R.M., Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, pp.64-90, Interscience Publishers, U.S.A, (1964).
- [4] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System No.13, pp.145-148, (1954).
- [5] ZACARIASEN, W.H., The Precise Structure of Orthoboric Acid, Acta Cryst. Vol.7, pp.305-310, (1954),
- [6] KAKIUCHI, Y., KUME, K., Journal of Phys. Soc. Japan, Vol.65, p.1277, (1961).
- [7] NEY, P., Zeta-potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen, Springer-Verlag Wien, p.71, NewYork (1973).
- [8] SAYAN, P., BULUTCU, N.A., YAVASOGLU, N., ULRICH, J., The Effect of The Additives on Growth and Dissolution Rates of Boric Acid, Industrial Crystallization 93, Vol.1., p.129-134, Warsaw, (1993).
- [9] Seidel-Linke, Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds, vol. p.261, 4th edition, (1958).
- [10] TOLUN, R., Anorganik Bor Bilesikleri ve Üretim Teknolojisi, TÜBİTAK MAF Kimya Bölümü Yayınları, (1981).
- [11] Ullman, Encyclopedie der technischen Chemie, Bor und borverbindungen, 4.neuarbeitete und erweiterte Auflage, Band 8, 666, (1974).
- [12] OWEN, B., KING, E.J., Journal of American Chem.Soc. Vol.65, p.1612, (1943).

- [13] MAYHEW, J.W., LOSASSO, R.A., RAMAN M.S., Clarifying Water with Polymers, First international Conference on Industrial Pollution and Control, Singapore, (1982).
- [14] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.7, p.212, (1972)
- [15] ROSMALEM, G.M., BENNEMA, P., Charecterization of Additive Performance on Crystallization Habit Modification, Journal of Crystal Growth, Vol.99, p.1053, (1990).
- [16] CANSELLIER, J.P., CHIANESE A., Surfactants in Crystallization, XXIII Jornadas del Comité Espanol de la Detergenica, Barcelona, (1991).
- [17] SAYAN, P., Boraks Pentahidrat Kristalizasyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, (1989).
- [18] GARSIDE, J., MERSMANN, A., NYVLT, J., Measurmaent of Crystal Growth Rates, (1990).
- [19] MYERSON, A.S., Handbook of Industrial Crystallization, Butterwoth, p.43-47, (1993).
- [20] MULLIN, J., Crystallization, 3rd.Edition, Butterworth Heinmann, (1993).
- [21] SÖHNEL, O., GARSIDE, j., Precipitation, Butterworth, pp.42-54, (1992).
- [22] STRICKLAND-CONSTABLE, R.F., Kinetics and Mechanism of Crystallization, Acedemic Press, London, (1968).
- [23] MASON, R.E.A., STRICKLAND-CONSTABLE, R.F., Breeding of Crystal Nuclei, Trons. Faraday Soc.62, (1966).
- [24] LAL, D.P., MASON, R.E.A., STRICKLAND-CONSTABLE, R.F. Collosion Breeding of Nuclei, Journal of Crystal Growth, (1969).
- [25] GARSIDE, J., LARSON, M.A., Direct Observation of Secondary Nuclei Production, Journal of Crystal Growth, Vol.43., p.694-704, (1978).
- [26] GARSIDE, J., RUSLI, I.T., LARSON, M.A., Origin and Size Distribution of Scondary Nuclei A.I.Ch.E Symp. Ser., Vol.25, p.57, (1979).
- [27] DAVEY, R.J., RISTIC, R.I., and ZIZIC, B., Journal of Crystal Growth 47,1 (1979).

- [28] GARSIDE, J., RISTIC, R.I., Growth Rate Dispersion Among ADP Crystals Formed by Primary Nucleation, Journal of Crystal Growth Vol.61, p.215 (1983).
- [29] SHIMIZU, K., KATO, H., KUBATO, N., The Measurment of Growth Rate of K-Alum Contact Nuclei, Journal of Crystal Growth 85,543 (1987).
- [30] BOTARIS, G.D., DENK, E.G., CHUA, J.O., Nucleation in An Impurity Concentration- A New Mechanism of Secondary Nucleation A.I.Ch.E. Symp. Ser., Vol.68, No.121, pp.20-31,(1972).
- [31] MULLIN, J.W., CHAKRABORTY, M., MEHTA, K., Nucleation and Growth of Ammonium Sulphate Crystal, Journal of Crsytal Growth, Vol.20, pp.367-371, (1970).
- [32] KUBOTA, N., ITO, K., SHIMIZU, K., Chromium Ion Effect on Contact Nucleation of Ammonium Sulphate, Journal of Crystal Growth, Vol.76, pp.272-274, (1986).
- [33] KHAMBATY, S., LARSON, M.A., Industrial Engineering Chemistry Fundemental, Vol.67, p.160, (1978).
- [34] COOKE, E.G., Influence of Impurities on The Growth and Nucleation of NaCl, Kristall und Technic, Vol.1, pp.119-126 (1966).
- [35] DENK, E.G., BOTARIS, G.D., Fundamentals Studies in Secondary Nucleation from Sollution, International Conference on Crystal Growth-3, Marseille, (1971).
- [36] PETROV, F.G., TREVIUS, E.B., KASATKIN, A.P., Growing Crystal From Solution, Consultans Bureau,p.10, New York, (1969).
- [37] OHARA, M., REID, R.C., Modelling Crystal Growth Rates From Solution, Prentice-Hall, Englewood Cliffs,N.j, (1973).
- [38] NIELSEN, A.E., Kinetics of Precipitation, Pergamon Press, Oxford, (1964)
- [39] BERTHOUD, A., Journal de Chimique Physique, Vol.10, pp.624-635, (1912).
- [40] VALETON, J.J.P., Wachstum und Auflösung der Kristalle, Zeitschrift für Kristallographie, Vol.59, p.483, (1924).

- [41] MULLIN, J.W., LECI, C.L., Desupersaturation of Seed Citric Acid Solutions in Stirred Vessel, A.I.Ch.E. Symp.Ser., Vol.68, No.121, pp.8-19, (1972).
- [42] MULLIN, J.W., Crystallization, 2nd.ed, Butterworth, Heinmann, (1972).
- [43] BERKOVICTH-YELLIN, Z., Journal of American Chemical Society, Vol.107, pp.8239-8250, (1985).
- [44] Van ROSMALEN, G.M., MARCHEE, W.G.J., BENNEMA, P., A Comprasion of Gypsum Crystals Grown in Silica Gel and Agar in the Presence of Additive, Journal of crystal growth, Vol.35, pp.169-176 (1976).
- [45] HARTMAN, P., The Attacment Energy As a Habit Controlling Factor, Journal of Crystal Growth, Vol.49, pp.157-165, (1980).
- [46] DAVEY, R.J., MULLIN, J.W., WHITING, M.J.L., Habit Modification of Succinic Acid Crystals Grown From Different Solvent, Journal of Crystal Growth, Vol.58, p.304-312, (1982).
- [47] DAVEY, R.J., POLYWKA, L.A., MAGINN, S.J., Advances in Industrial Crystallization, Butterworth Heinmann, pp.150-165, Oxford, (1991).
- [48] NYVLT, J., Industrial Crystallization, The Present State of Art, Weinheim, New York, (1978)
- [49] BUCKLEY, E.H., Crystal Growth, pp.339-388, John-Willey Press, New York, (1951).
- [50] MULLIN, J.W., AMATAVIVADHANA, A., CHAKRABORTY, M., Crystal Habit Modification Studies with ADP and KDP., Journal of Applied Chemistry, Vol.20, pp.153-158, (1970).
- [51] DAVEY, R.J., MULLIN, J.W., Growth of the {100} Faces of ADP Crystals in The Presence of Ionic Species, Journal of Crystal Growth, Vol.26, pp.45-51, (1974).
- [52] DAVEY, R.J., MULLIN, J.W., A Mechanisim for The Habit Modification of ADP Crystals in The Presence of the Ionic Species in Aquesous Solution, Kristall und Technik, Vol.11, pp.229-233, (1976).
- [53] CLEAS, F.H., LIBEER, J., VANASSCHE, W., Journal of Photographic Science, Vol.21, pp.39-50, (1973)
- [54] GIBBS, J.W., Collected Works, Vol.1., Thermodynamics, Yale University Press, New Haven, (1984).

- [55] BECKER, R., DÖRING, W., Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, Annalen der Physik, Vol.24., pp.719-752, (1935).
- [56] HOARE, M.R., Mc INNES, J., Statitital Mechanics and Morfology of Very Small Clusters, Discussions of The Faraday Society, Vol.61, pp.12-24, (1976).
- [57] NYVLT, J., SÖHNEL, O., MATUCHOVA, M., BROUL, M., The Kinetics of Industrial Crystallization, Elsevier, Amsterdam, (1985).
- [58] COWLEY, J.M., Structure Analysis of Single Crystals by Electron Diffraction.II. Disordered Boric Acid Structure, Acta Cryst. Vol.6, pp.522-529, (1953).
- [59] VERDOES, D., Van LANDSCHOOT, R.C., Van ROSMALEN, G.M., The Influence of Additives On The Crystal Size Distribution of Calcium Carbonate in Batch Precipitation Experiments, Industrial Crystallization 90, pp.621-626, Partenkirchen, Germany, (1990).
- [60] DAVEY, R.J., The Role of Additives in Precipitation Process, Industrial Crystallization 81, pp.123-136, Netherland, (1981).
- [61] VERDOES, D., Van LANDSCHOOT, R.C., Van ROSMALEN, G.M., Precipitation in Detergent Performance, Part I Influence of Several Polyelectrolytes, Journal of Crystal Growth, Vol.99, pp.1124-1129, (1990)
- [62] WEIJNEN, M.P.C., Van der LEEDEN, M.C., Van ROSMALEN, G.M., Influence of The Molecular Structure of Phosphonate Inhibitors on Various Aspect od Barite Deposition, Goel. Chemistry and Mineral Formation in the Earth Surface, pp.753-776, (1987).
- [63] Van der LEEDEN, M.C., Van ROSMALEN, G.M., Effect of Molecular Weight of Polyposphinoacrylates on Their Performance in Barium Sulphate Retardation, Journal of Crystal Growth, Vol.100, pp.109-116, (1990).
- [64] KARAKAYA, C., BULUTCU, N., Effect of The Sulphate Ions on The Crystallization of Boric Acid, BIWIC91, pp.12-17, Bremen, (1991).
- [65] SAYAN, P., ULRICH, J., KRUSE, M., Die Wirkung von Flockungsmitteln auf Die Kristtallisation von Borsäure asus Wäßririger Lösung, Kristallisation Symp., p.18, TU Delf, Netherland, (1992).

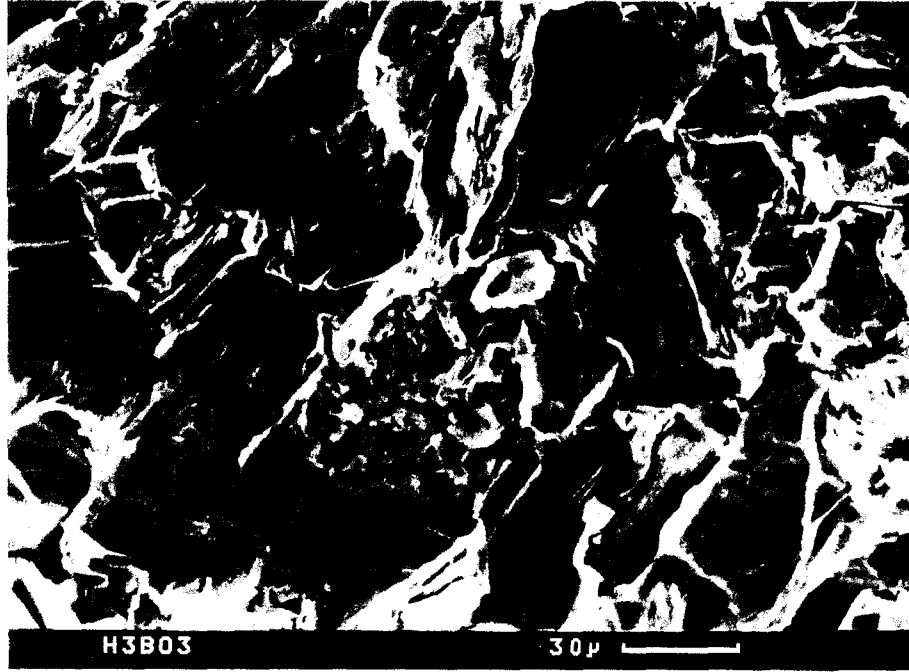
- [66] LAGUÈRIE, C., HIQULIY, N., Inclusion Formation in The Ammonium Perchlorate Crystals Influence of Surfactans, Industrial Crystallization 84, pp.79-83, (1984).
- [67] BULUTCU, N., SAYAN, P., KARAKAYA, C., KELES, T., Araştırma Projesi, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, (1991).
- [68] KEPINSKI, J., SZYROK, Z., Effect of Surface Active Agents on The Growth and Shape of Gypsum Crystal in Manufacture of Wet Phosphoric Acid, Chem. Abstract, 75-131181 f(1971).
- [69] SCHRODER, J., Industrial Crystallization, pp.263-268 Plenum Press, New York, (1976).
- [70] RIDDICK, T.M., Control of Colloid Stability Through Zeta Potential, Zeta-Meter Inc, U.S.A, (1968)
- [71] MULLIN, J.W., GASCA, C., The Growth and Dissolution of Potassium Sulphate Crystals in a Fluidized Bed Crystallizer, Canadian Journal of Chem. Eng., Vol.47., (1969)
- [72] BUJAC, D.B., MULLIN, J.W., A Rapid Method For The Measurement of Crystal Growth Rates in a Fluidized Bed Crystallizer, Industrial Crystallization Symp. (1969).
- [73] GARSIDE, J., MULLIN, J., Continous Measurement of Crystal Growth Rates in Fluidized Bed Crystallizer, Chem. Eng., (1966).
- [74] MC CABE, W.L., Crystal Growth in Aqueous Solution, I. Theory, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.21, No.1, 30-33, (1929).
- [75] RANDOLPH, A.D., LARSON, M.A., Theory of Particulate Processes, Academic Press, London, (1971).
- [76] CANNING, T.F., RANDOLPH, A.D., Some Aspect of Crystallization Theory, System the Violate Mc Cabe's Delta L Law, A.I.Ch.E. Journal Vol.13, p.5-10, (1967).
- [77] CANNING, T.F., Interpreting Population Density Data From Crystallizers, C.E.P., 66(7), p.80-85, (1970).
- [78] RAMANARYAN, K.A., BERGLUND, K.A., LARSON, M.A., Growth Kinetics in The Presence of Growth Rate Dispersion From Batch Crystallizers, Chem. Eng. Sci., Vol.40, p.1604-1608, (1985).

- [79] BOURNE, J.R., ZABELKA, M., The Influences of Gradual Classification on Continous Crystallization, Chem. Eng. Sci., Vol.35., pp.533-542, (1980).
- [80] WALKER, A.C., KOHMANN, G., Growing Crystals of Ethylene Diamin Tartarat, A.I.E.E., Vol.67., p.565, (1948).
- [81] SMYTHE, B.M., Sucrose Crystal Growth, I. Rate of Crystal Growth in Pure Solution, Austrian Journal Chem. Vol.20, pp.1087-1095, (1967).
- [82] MULLIN, J., GARSIDE, J., The Crystallization of Potassium Sulphate in Assessment of Crystallizer Desing Data. Part I: Single Crystal Growth Rates, Trans. Instn. Chem. Eng. Vol.45, p.285-290, (1967).
- [83] ALLEN, T., Particle Size Measurement, 3rd. Ed., p.392, New York, (1981).
- [84] TOYOKURA, K., KIKUCHI, T., AOYAMA, Y., Behaviour of Fines Supersaturated Solutions, Industrial Crystallization 84, pp.37-42, Netherland, (1984).
- [85] LARSON, M.A., ROJKOWISKI, Z., Crystallization Kinetics of Ammonium alum in MSMPR Crystallizer, Industrial Crystallization, p.335-344, (1979).
- [86] YUSHAN, R., QIU, T., YUANMOU, Z., A Study of The Growth Kinetics of Small Crystals of Potassium Chloride, Industrial Crystallization, pp.289-292, (1984).
- [87] GIROLAMI, M.W., ROUSSEAU, R.W., Size-Dependent Growth-A Manifestation of Growth Rate Dispersion in The Potassium Alum Water System, A.I.Ch.E. Vol.31, pp.1821-1828, (1985).
- [88] FARHANS, S., RANDOLPH, A.D., Nucleation and Growth Rates of Ammonium Chloride in Organic Media: Development of an On- Line Measurement Technique, A.I.Ch.E. Journal, Vol.24, No.5, pp.782-788, (1978)
- [89] ROUSSEAU, R.W., YIN, M.S., Inhibition of Contact Nucleation and Growth of Secondary Nuclei in Solutions of Mixed Solutes, Industrial Crystallization 81, pp.71-77, Netherland, (1981).
- [90] DUNCAN, J.S., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, p.133-145, 2nd.Ed. Butterworth, (1970).

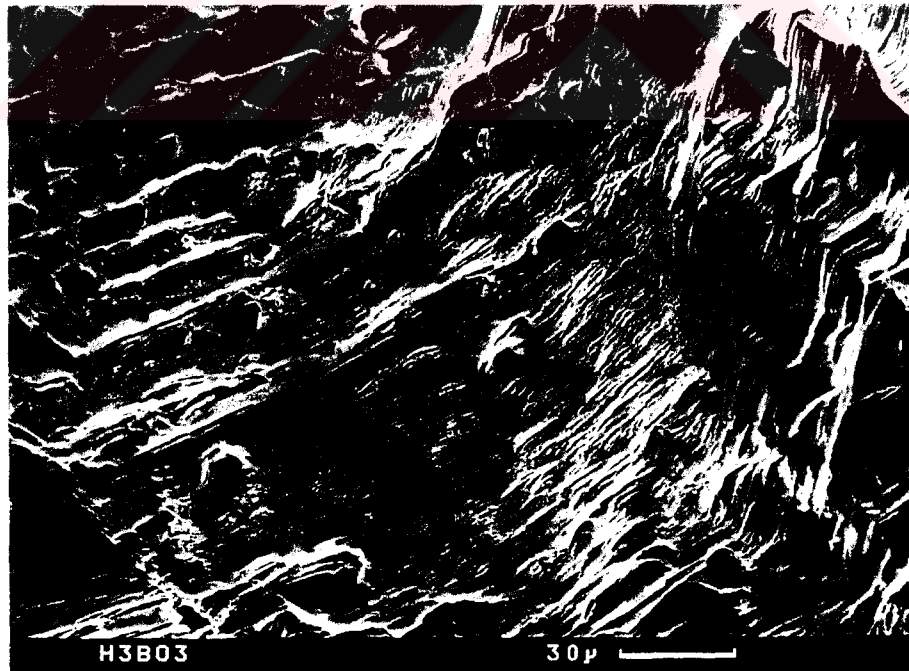
- [91] ANTROPOV, L.I., Theoretical Electrochemistry, p.295-306, Mir Publishers, Moscow, (1977).
- [92] ATAK, S., Flotasyon İlkeleri ve Temel Uygulamaları, Sayfa 35-43, I.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, (1982).
- [93] ADAMSON, A.W., Physical Chemistry of Surfaces, 5th.Edition John Willey Press, (1990).
- [94] BURTON, W.K., CABRERA, N., FRANK, F.C., The Growth of Crystals and The Equilibrium Structure of Their Surfaces, Philosophical Transactions, A243, p.299-358, (1951).
- [95] OFFERMANN, H., ULRICH, J., On The Growth Behaviour of Hurt and Unhurt Crystals of Different Sizes, Industrial Crystallization 84, pp.31-39, Netherland, (1984).
- [96] ROUSSEAU, R.W., LI, K.K., McCABE, W.L., The Influence of Seed Crystal Size on Nucleation Rates, A.I.Ch.E., Symp.Ser., Vol.72, No.153, pp.48-52, (1976).
- [97] CISE, M.D., RANDOLPH, A.D., Some Aspects of Crystal Growth and nucleation of Potasium Sulphate in a Continuous Flow Seed Crystallizer, A.I.Ch.E. Symp.Ser., Vol.68, No.121, pp.42-56, (1970).
- [98] Van't LAND, C.M., WIENK, B.G., Control of Particle Size in Industrial NaCl Crystallization, Industrial Crystallization 75, pp.51-60, Plenum, New York, (1976).
- [99] SIKDAR, S.K., RANDOLPH, A.D., Secondary Nucleation of Two Fast Growth System in a Mixed Suspension Crystallizer: Magnesium Sulfate and Citric Acid Water Systems, A.I.Ch.E. Journal, Vol.22, No.1, pp.110-117, (1976).
- [100] FRANCES, C., BISCANS, B., LAGUERIE, C., Growth and Dissolution of Tetrahydrate Sodium Perborate in Fluidized Bed Crystallizer, Industrial Crystallization 90, pp.659-664, Garmisch-Partenkirchen, Germany, (1990).
- [101] GARSIDE, J., JANCIC, S.J., Growth and Dissolution of Potassium Alum Crystal in The Sub-sieve Range, A.I.Ch.E. Journal, Vol.22, p.887-894, (1976).
- [102] BUDZ, J., KARPANSKI, P.H., NURUC, Z., Effect of The Temperature on Crstallization and Dissolution Processes in a Fluidized Bed, A.I.Ch.E. Journal, Vol.31, No.2, pp.259-268, (1985).

- [103] OFFERMANN, H., AL-SABBAGH, A., Multicomponent System Kinetics and Integration, D+BIWIC93, pp.34-52, Germany, (1993).
- [104] ULRICH, J., FABIAN, J., Dissolution Like Crystal Growth-A Two Step Process-Presentation of Experimental Evidence, Industrial Crystallization 93, Vol.2, pp.41-46, Warsaw, (1993).
- [105] BOVINGTON, C.H., JONES, A.L., Tracer Studies of The Kinetics of Dissolution of Lead Sulphate, Transactions of The Faraday Society, Vol.66, pp.2088-2091, (1970).
- [106] ZHANG, J., NANCOLLAS, G.H., Dissolution Kinetics of Calcium Phosphate in Involved in Biomineralization, Advances in Industrial Crystallization, ButterWorth- Heinemann, pp.47-62, Oxford, (1991).
- [107] PURI, D., FAIRCHILD, J.L., RODOSEVICH, J.B., Method For Controlling Boric Acid Particle Size Distribution, U.S.Patant, 4,578,086, (1986).
- [108] JANCIC, S.J., Derivation of Desing Oriented Crystallization Kinetics From Polulation Density Data: A Standardization Procedure, Industrial Crystallization 81 pp.11-19, Netherland, (1981).
- [109] ULRICH, J., Growth Rate Dispersion-A Review, Crystal Research and Technology, Vol.24, pp.249-257, (1989).
- [110] ULRICH, J., KRUSE, M., Ultra Microhardness Measurements of Non Metallic Crystals and An Attempt for Their Calculation, Crystal Research and Technology, Vol.24, pp.181-186, (1989).
- [111] MYDLARZ, J., On Crystallization Kinetics Estimation in an MSMPR in the Presence of Growth Rate Dispersion, Industrial Crystallization 93, pp.4,101-106, Warsaw, (1993).
- [112] MOUDGIL, B.M., BEHL, J., Flocculation Behaviour of Dolomite, XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, (1993).

EK.A Saf Ortamda ve Değişik Polielektrolitler Varlığında
Akışkan Yataklı Büyüme Hücresinde Büyütülmüş Normal
ve Mükemmel Kristallerin Elektron Mikroskopi
Fotografları



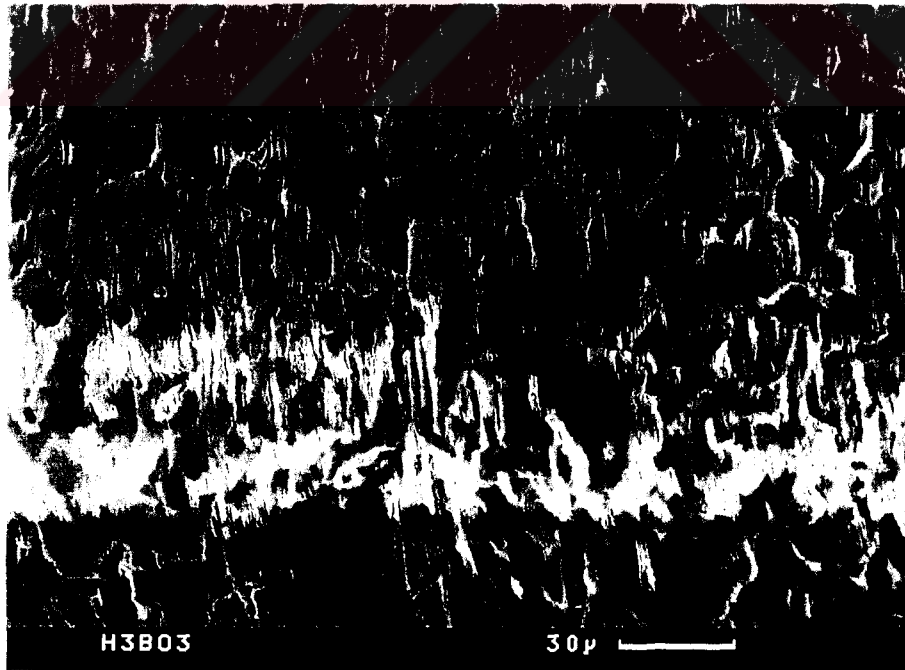
Şekil A.1 Şekil 6-7'de Verilen Normal Borik Asit Kristalinin Elektron Mikroskopundaki Detay Fotoğrafı



Şekil A.2 Şekil 6-8'de Verilen Mükemmel Borik Asit Kristalinin Elektron Mikroskopundaki Detay Fotoğrafı



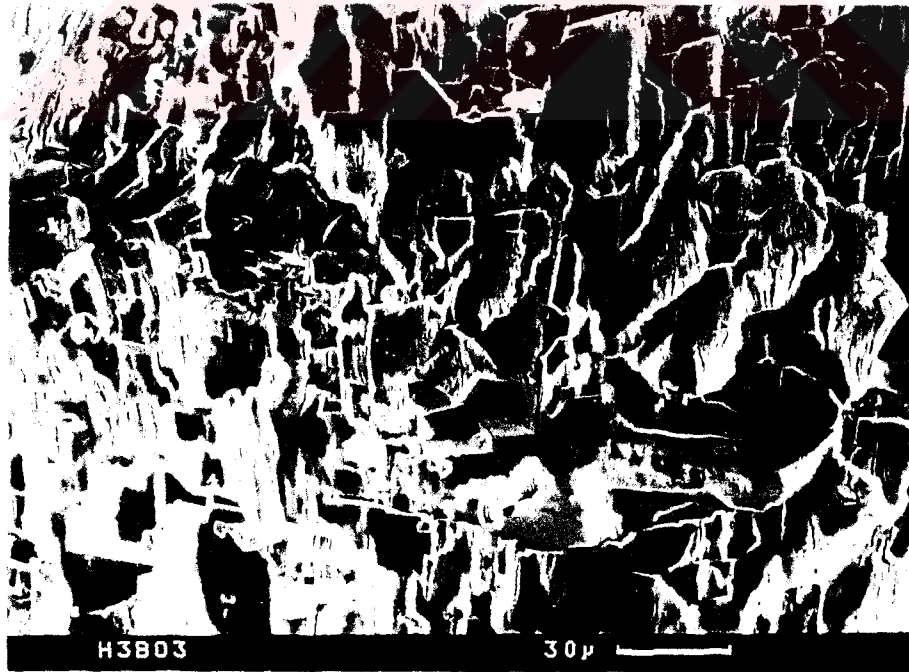
Şekil A.3 Şekil 6-10'da Verilen Akışkan Yatakta
Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristalinin
Elektron Mikroskobundaki Detay Fotoğrafı



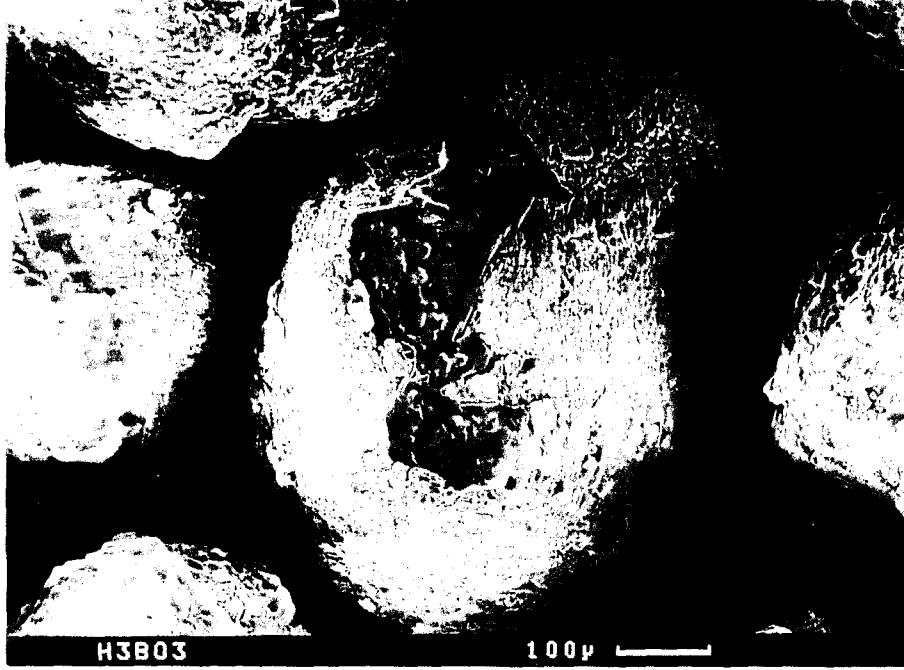
Şekil A.4 Şekil 6-11'de Verilen Akışkan Yatakta
Büyütülmüş Mükemmel Borik Asit Kristalinin
Elektron Mikroskobundaki Detay Fotoğrafı



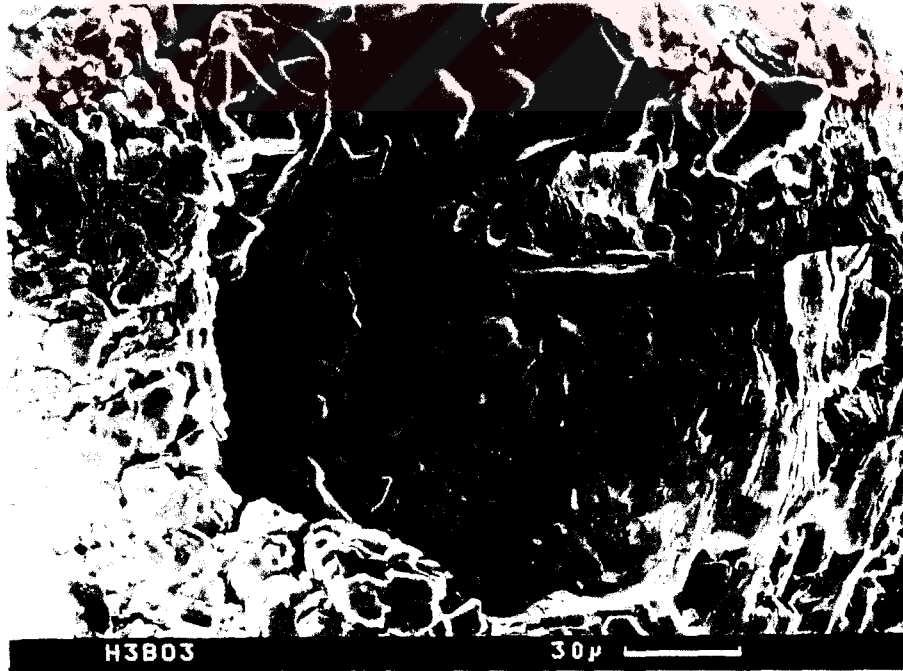
Şekil A.5 Şekil 6-20'de Verilen Akışkan Yatakta
Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristalinin
Elektron Mikroskobundaki Detay Fotoğrafı



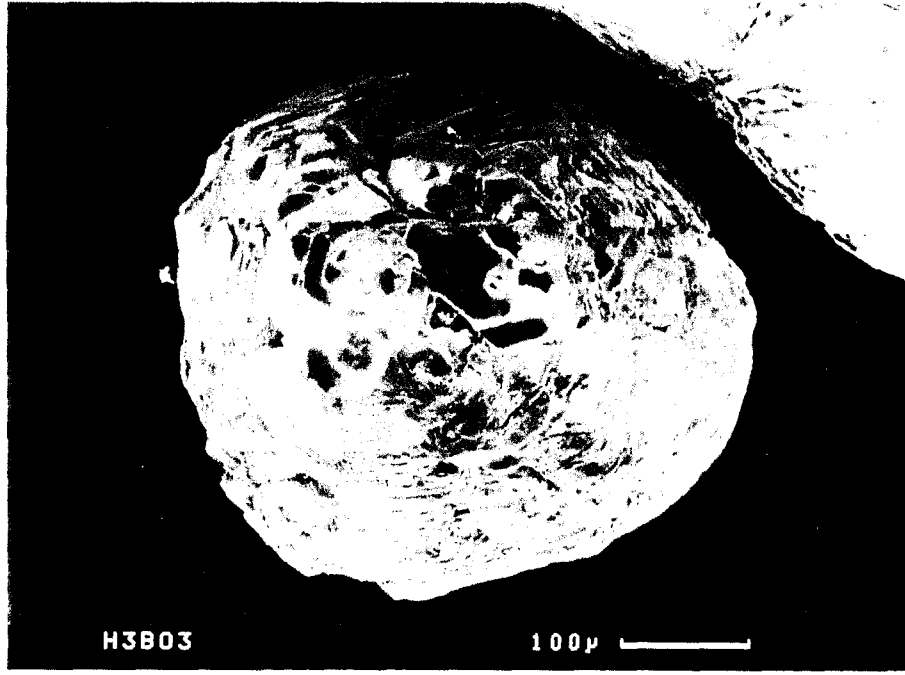
Şekil A.6 Şekil 6-21'de Verilen Akışkan Yatakta
WT2479 Varlığında Büyütülmüş Normal Borik Asit
Kristalinin Elektron Mikroskobundaki Detay Fotoğrafı



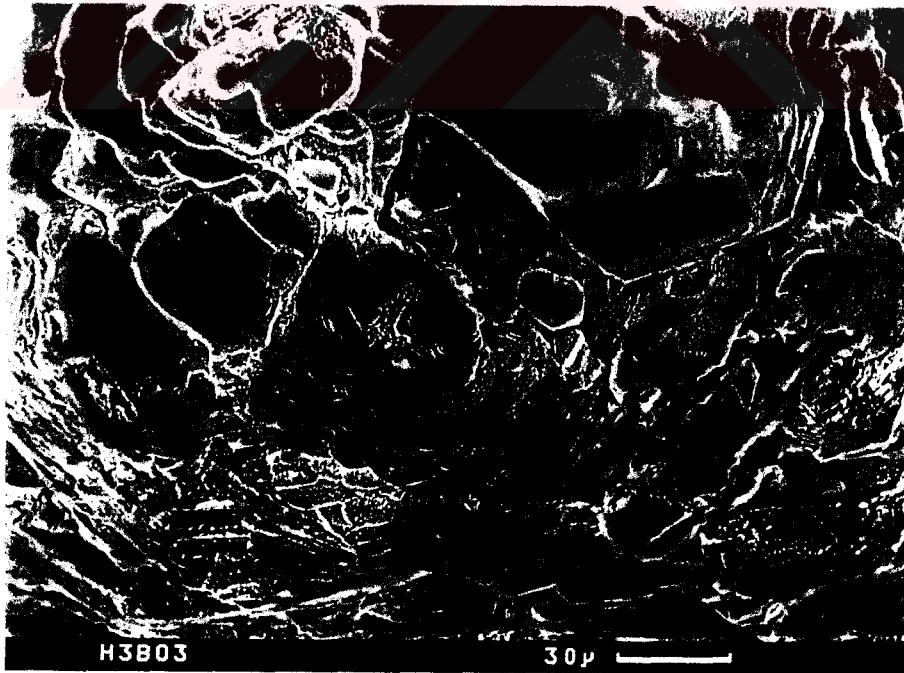
Şekil A.7 Akışkan Yatakta WT2439 Varlığında Büyütülmüş Mükemmel Asit Kristalinin Elektron Mikroskobu Fotoğrafı



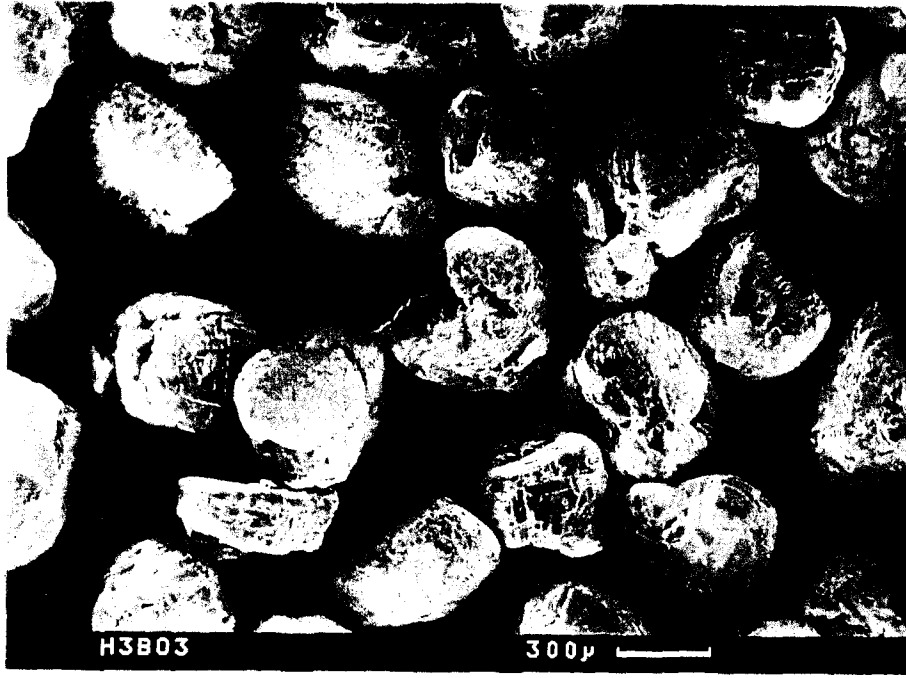
Şekil A.8 Akışkan Yatakta WT2439 Varlığında Büyütülmüş Mükemmel Borik Asit Kristalinin Elektron Mikroskobundaki Detay Fotoğrafı



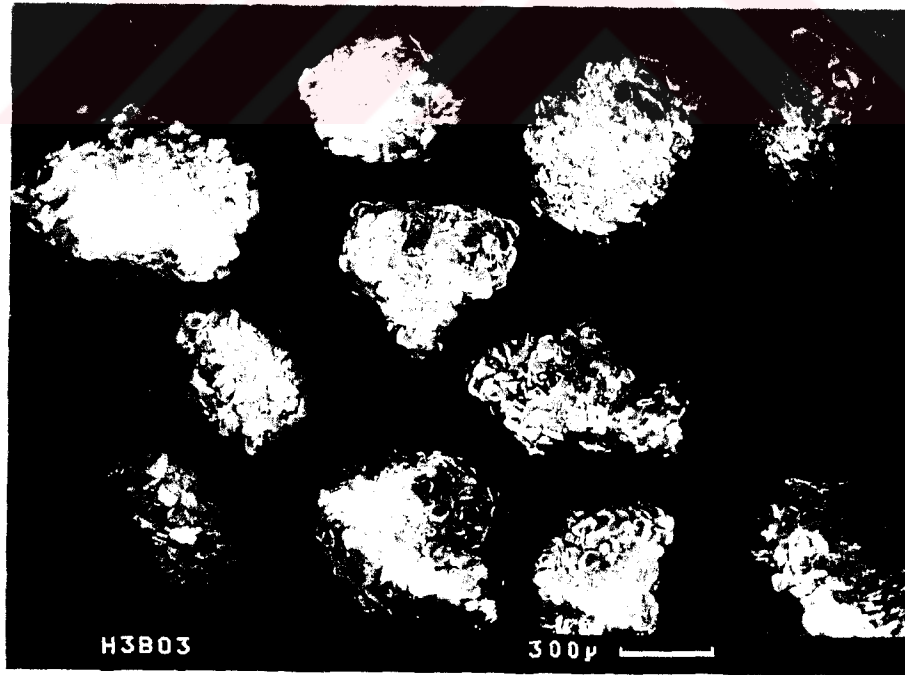
Şekil A.9 Akışkan Yatakta WT2479 Varlığında Büyütülmüş
Mükemmel Asit Kristalinin Elektron
Mikroskobu Fotoğrafı



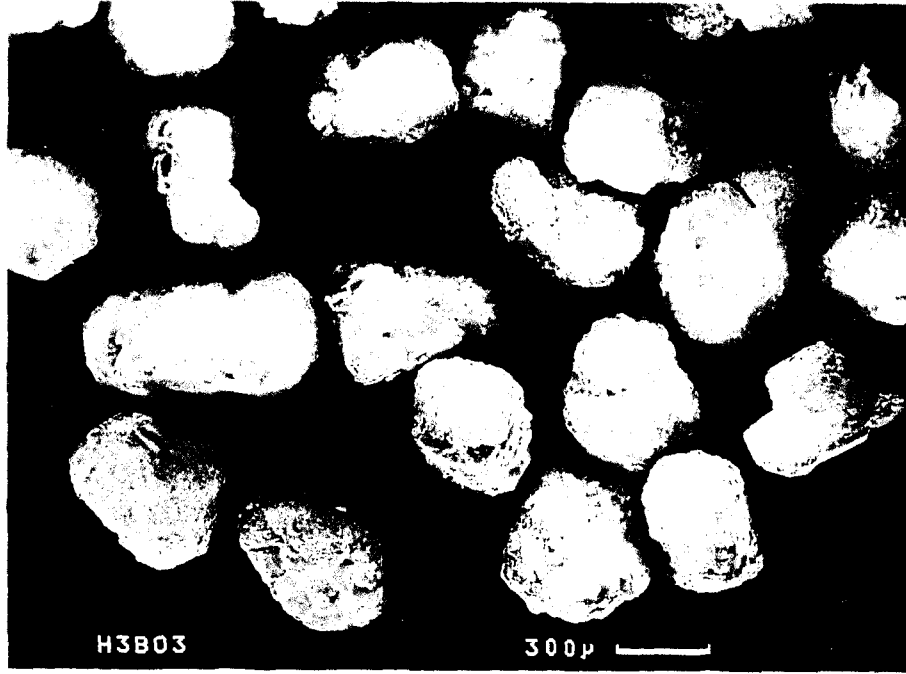
Şekil A.10 Akışkan Yatakta WT2479 Varlığında Büyütülmüş
Mükemmel Borik Asit Kristalinin Elektron
Mikroskobundaki Detay Fotoğrafı



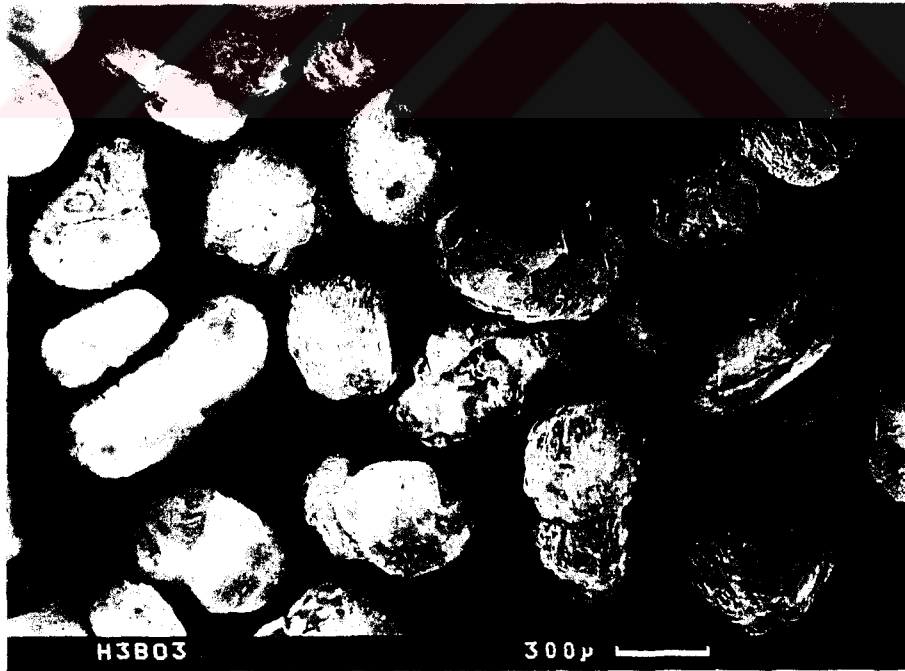
Şekil A.11 Akışkan Yatakta Hazırlanmış Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Elektron Mikroskobu Fotoğrafı



Şekil A.12 Akışkan Yatakta Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristallerinin Elektron Mikroskobu Fotoğrafı

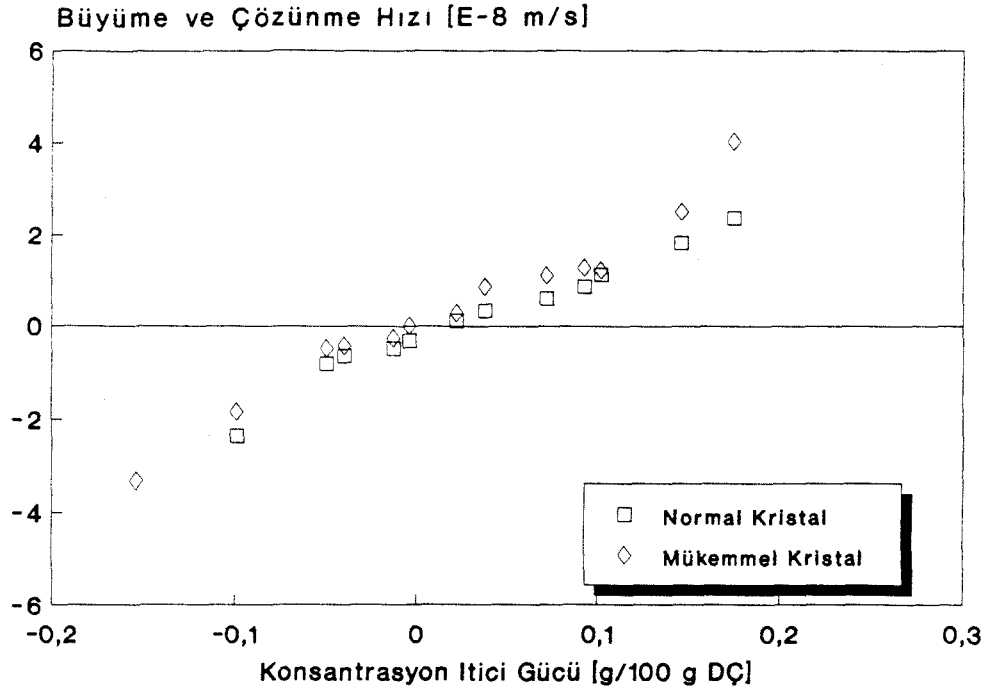


Şekil A.13 Akışkan Yatakta WT2439 Varlığında Büyütülmüş Normal Borik Asit Kristallerinin Elektron Mikroskobu Fotoğrafı

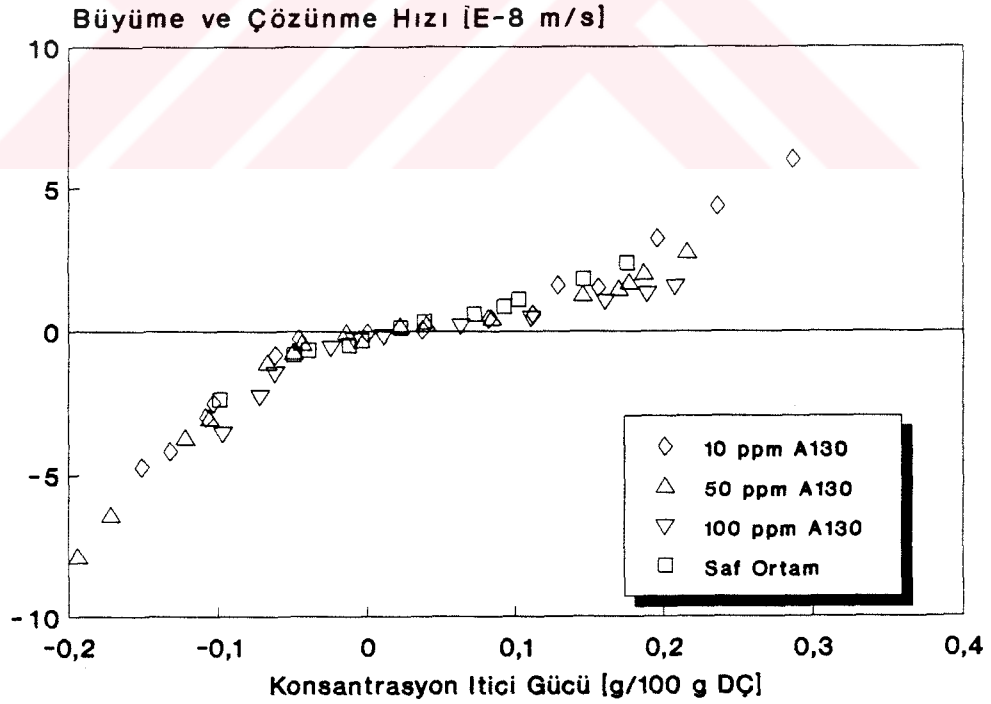


Şekil A.14 Akışkan Yatakta WT2479 Varlığında Büyütülmüş Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Elektron Mikroskobu Fotoğrafı

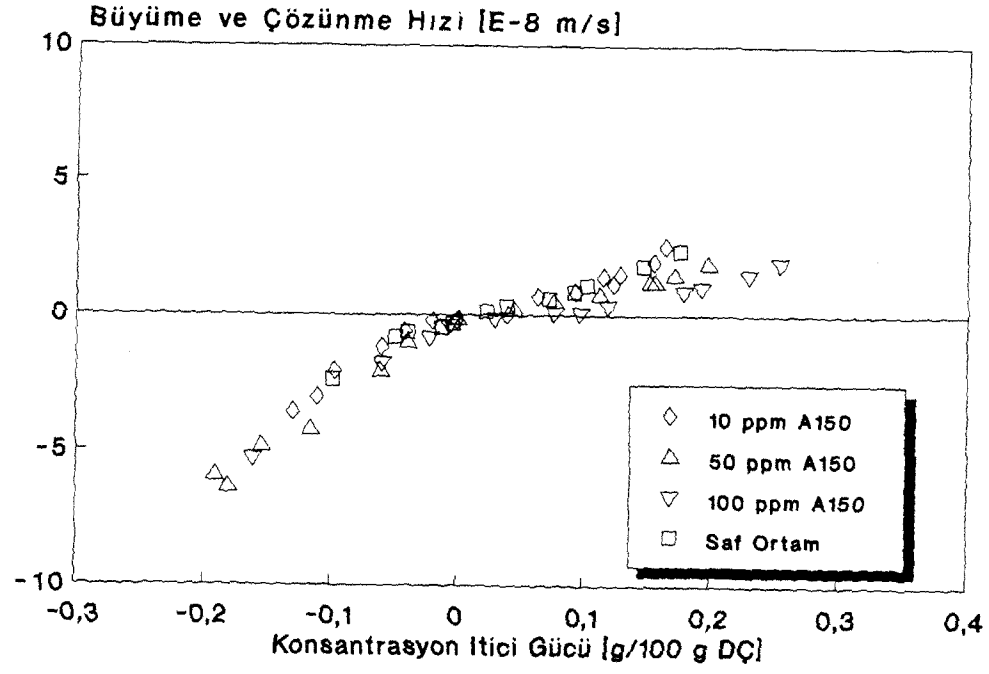
EK.B Akışkan Yataklı Büyüme Hücresinde -500+425 μ m ve
-425+355 μ m Tane Boyutuna Sahip, Normal ve Mükemmel
Borik Asit Kristallerin Büyüme ve Çözünme Hızları



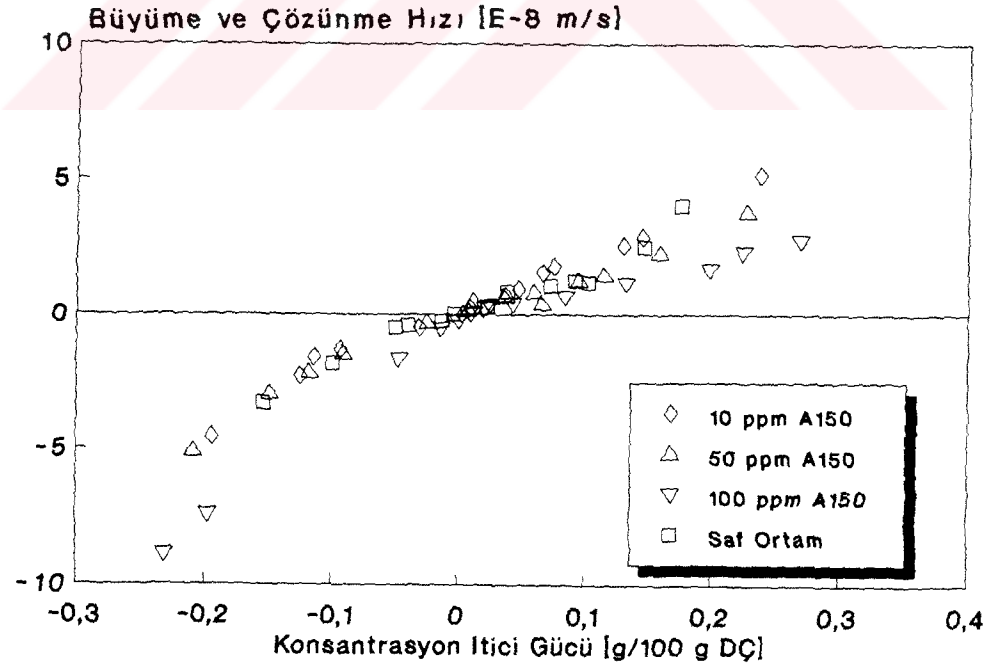
Şekil B.1 -425+355 μm Boyutuna Sahip Normal ve Mükemmel Kristallerin Büyüme ve Çözünme Hızları



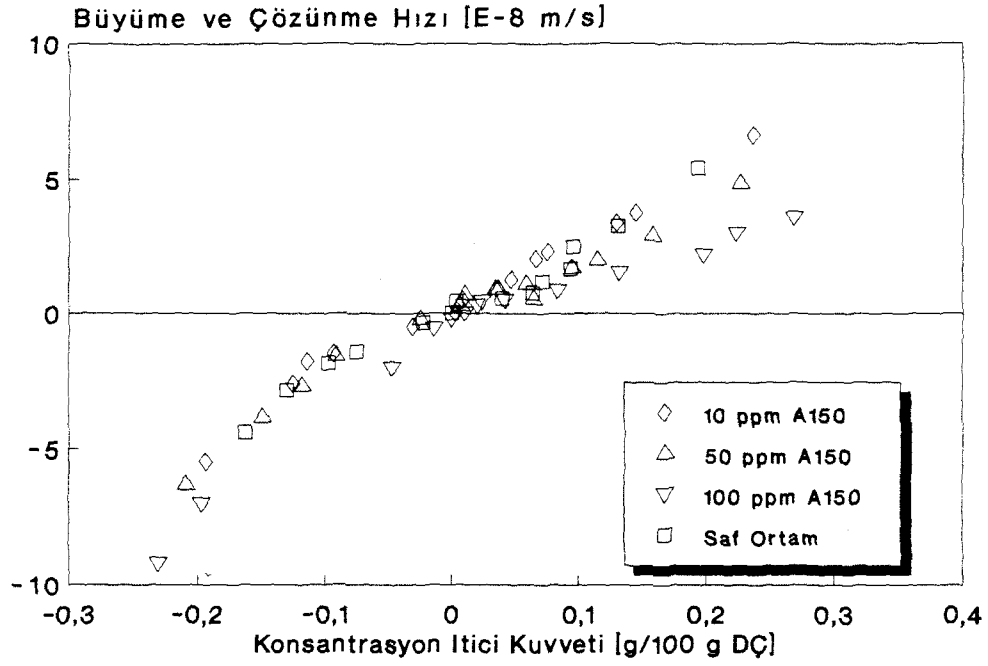
Şekil B.2 A130 Polielektrolitinin -425+355 μm Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi



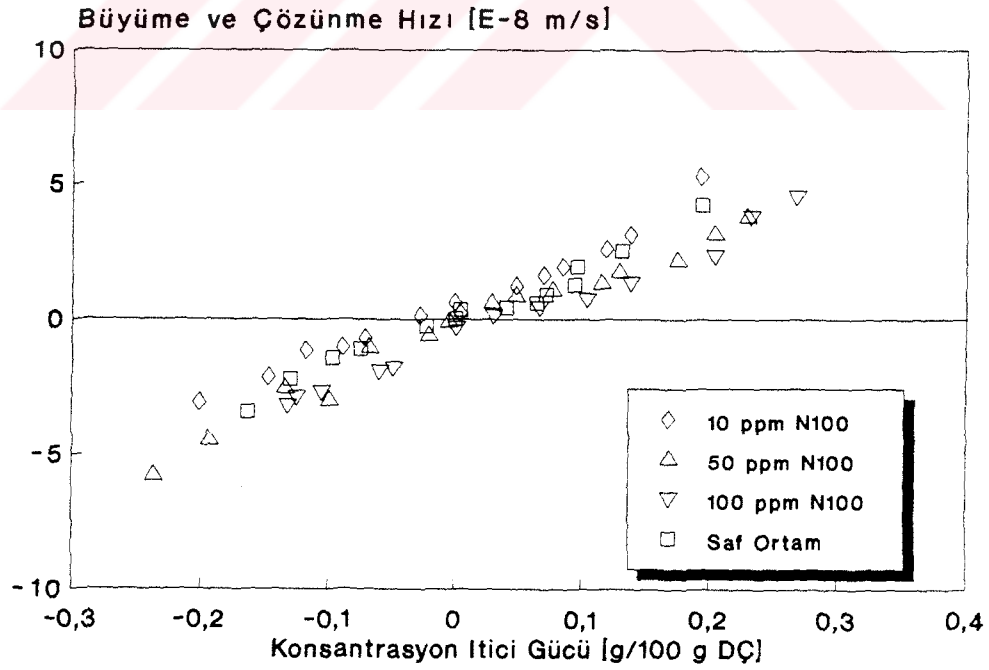
Şekil B.3 A150 Polielektrolitinin $-425+355 \mu\text{m}$ Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi



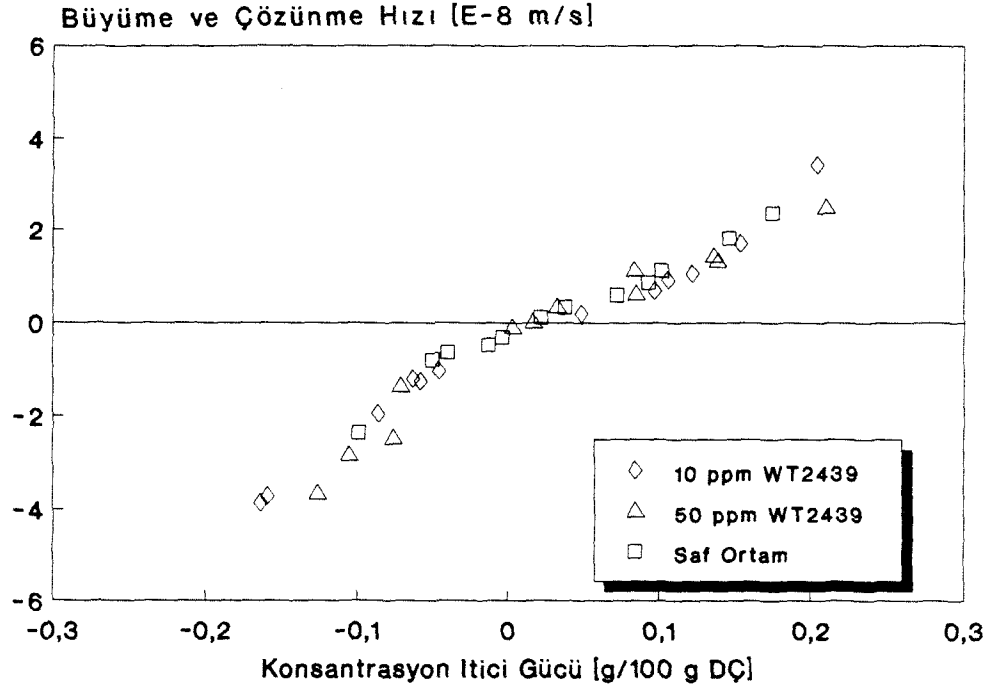
Şekil B.4 A150 Polielektrolitinin $-425+355 \mu\text{m}$ Boyutuna Sahip Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi



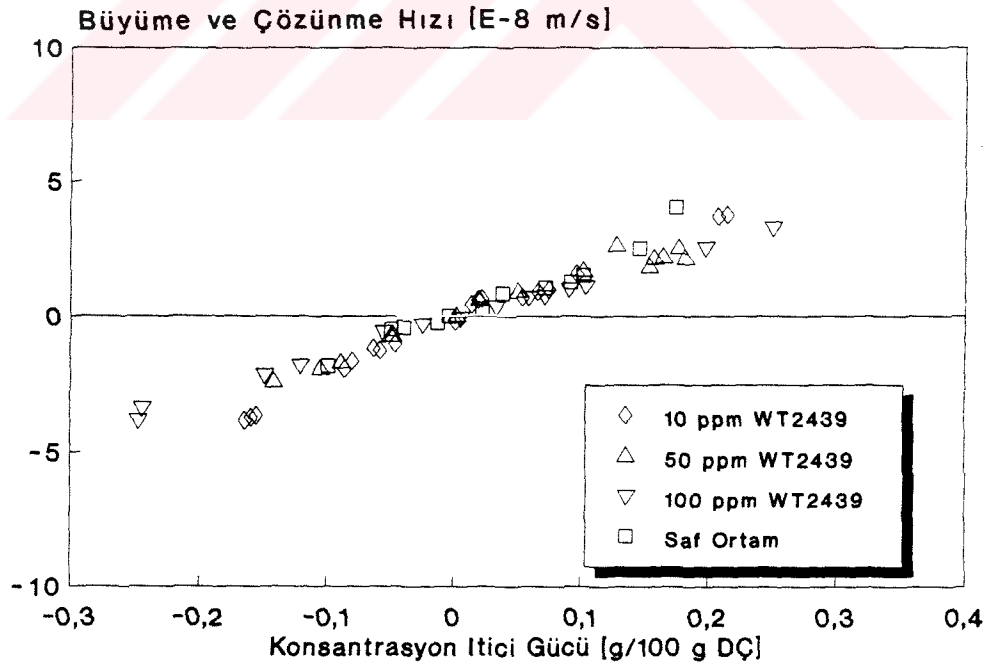
Şekil B.5 A150 Polielektrolitinin $-500+425$ μm Boyutuna Sahip Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi



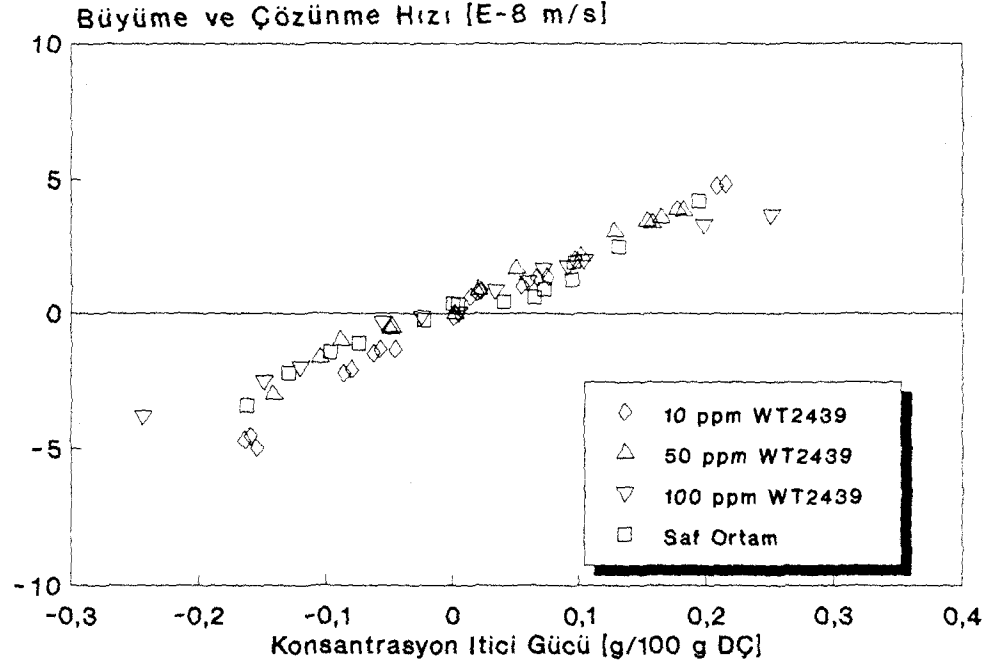
Şekil B.6 N100 Polielektrolitinin $-500+425$ μm Boyutuna Sahip Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi



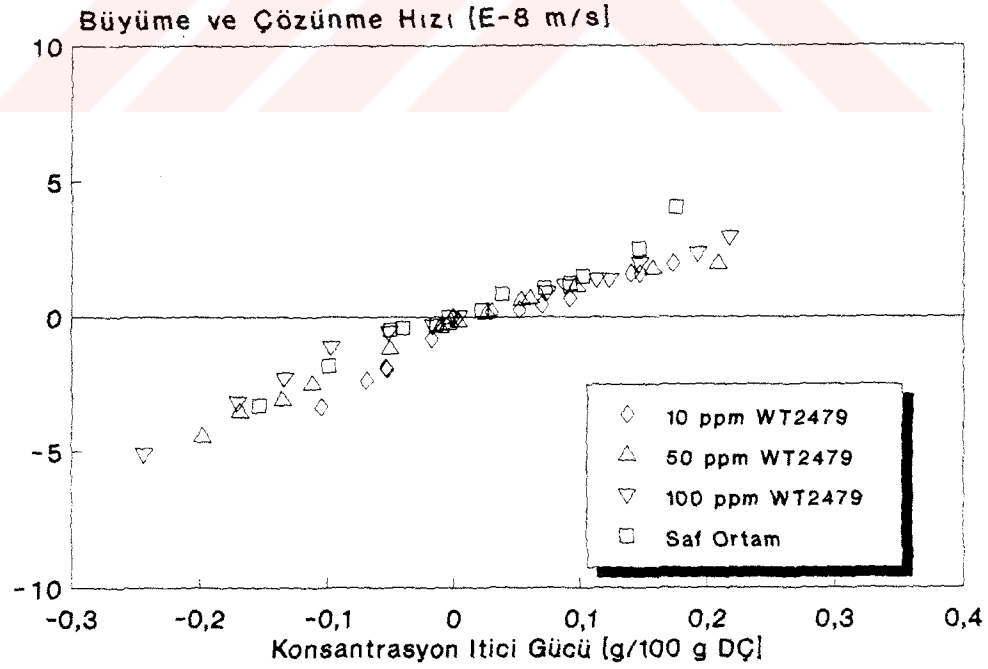
Şekil B.7 WT2439 Polielektrolitinin $-425+355$ μm Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi



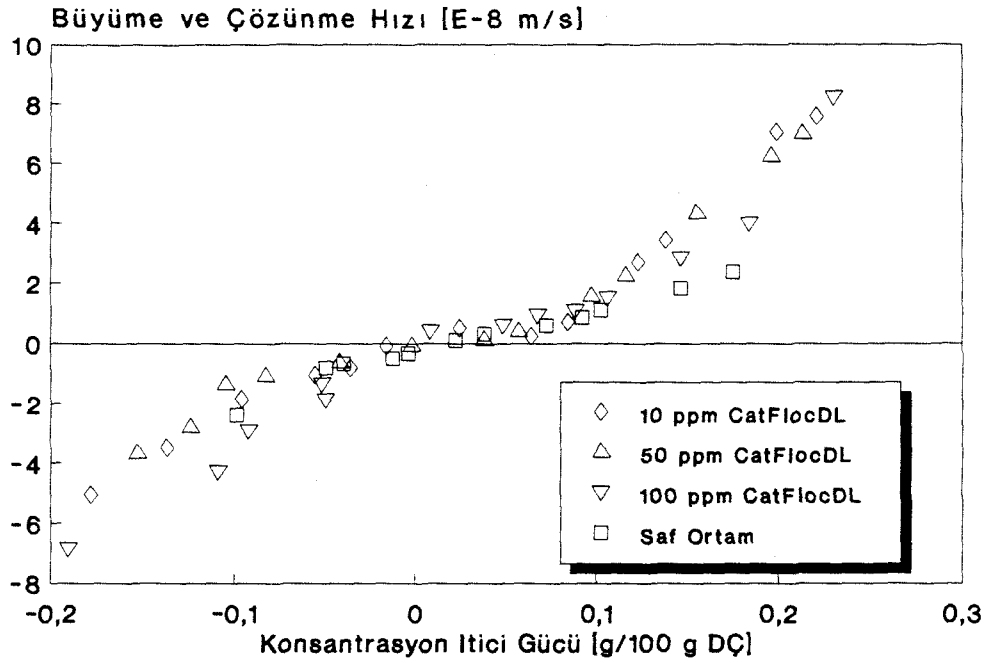
Şekil B.8 WT2439 Polielektrolitinin $-425+355$ μm Boyutuna Sahip Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi



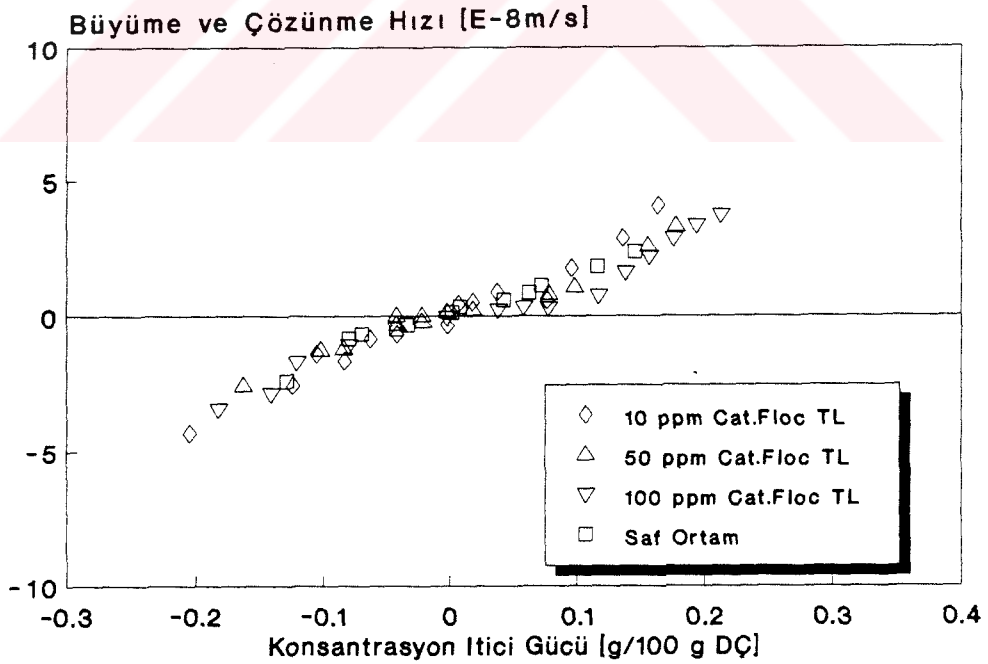
Şekil B.9 WT2439 Polielektrolitinin $-500+425$ μ m Boyutuna Sahip Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi



Şekil B.10 WT2479 Polielektrolitinin $-425+355$ μ m Boyutuna Sahip Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi

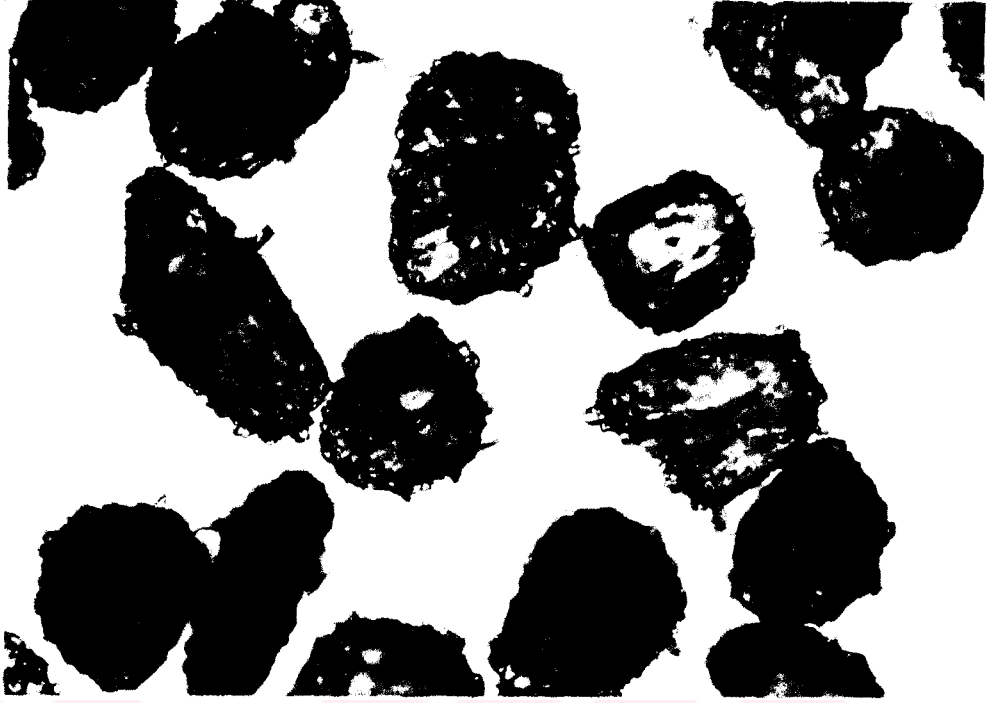


Şekil B.11 CatFlocDL Polielektrolitinin $-425+355 \mu\text{m}$ Boyutuna Sahip Normal Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi

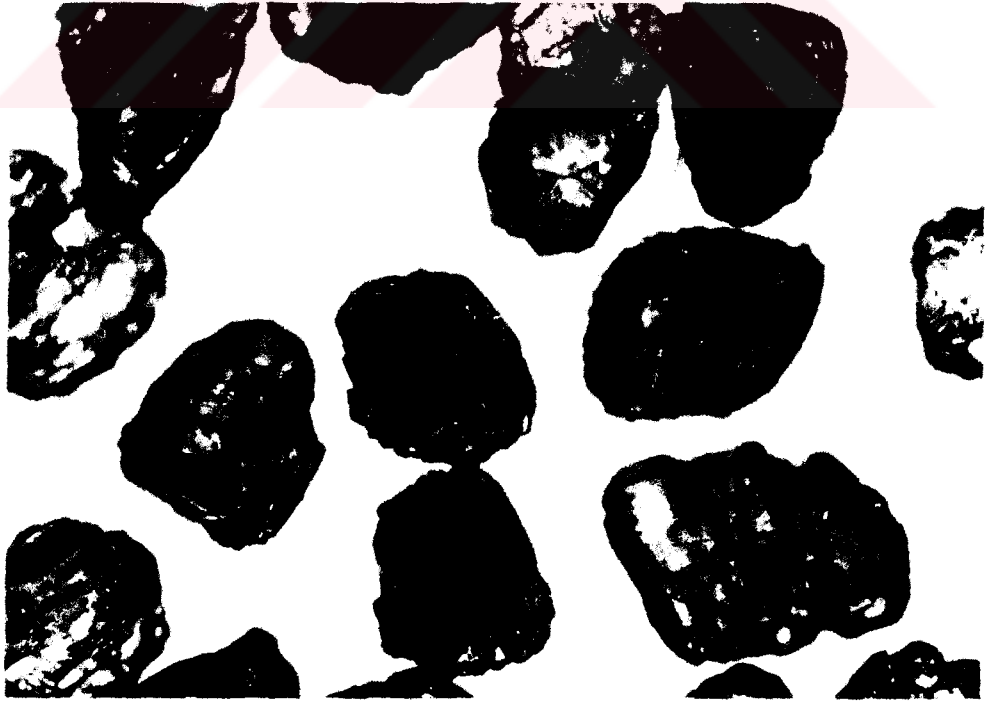


Şekil B.12 CatFlocTL Polielektrolitinin $-425+355 \mu\text{m}$ Boyutuna Sahip Mükemmel Borik Asit Kristallerinin Büyüme ve Çözünme Hızları Üzerine Olan Etkisi

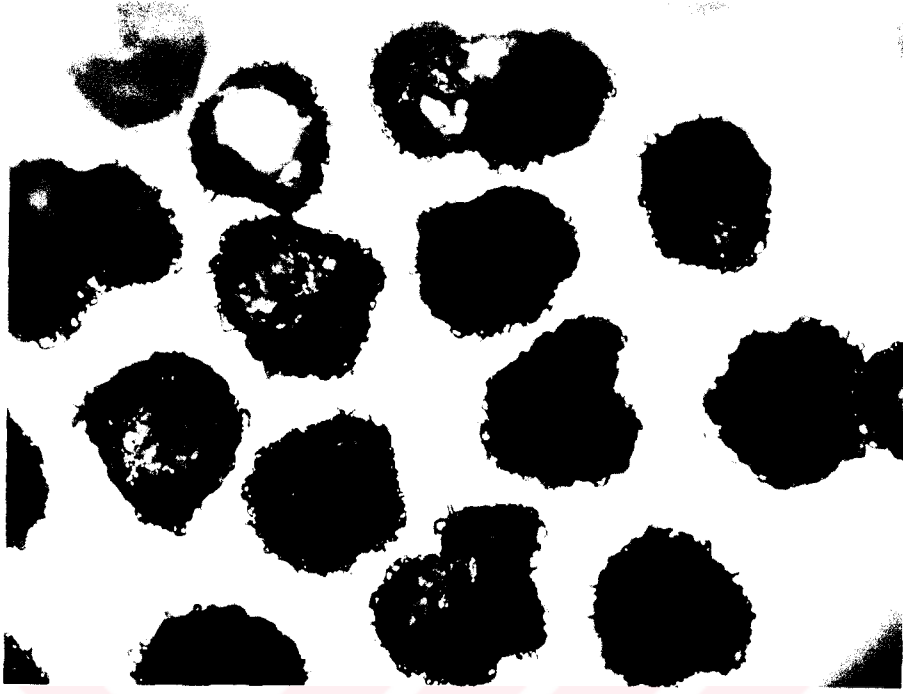
EK.C Akışkan Yataklı Büyüme Hücresinde, Değişik Polielek-
trolit Cins ve Konsantrasyonlarında Büyütülmüş Normal
ve Mükemmel Borik Asit Kristallerin Mikroskop
Fotografları



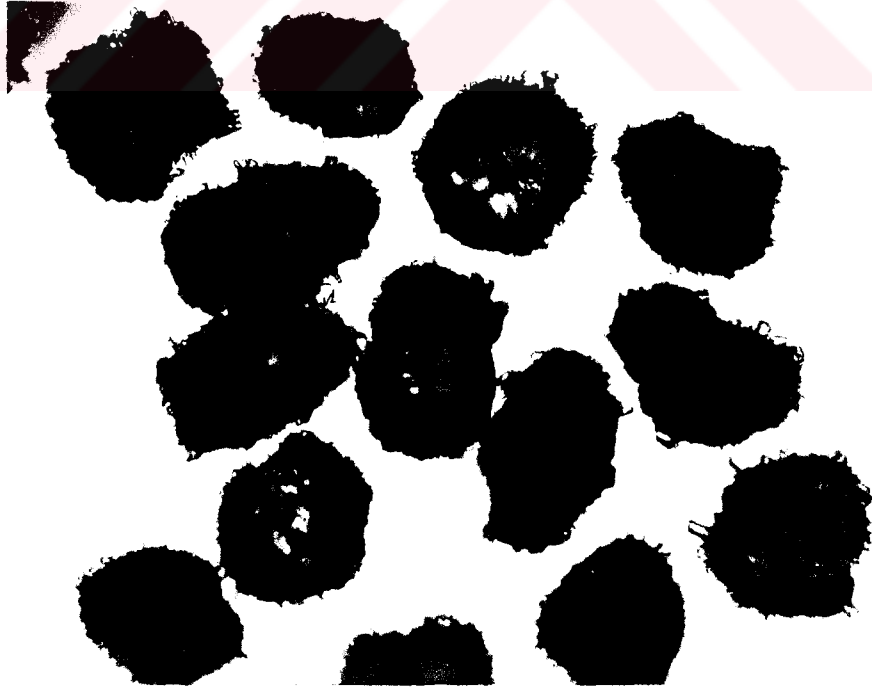
Şekil C.1 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1554$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
50 ppm A150 Polielektroliti Varlığında Büyümüş
Mükemmel Kristaller



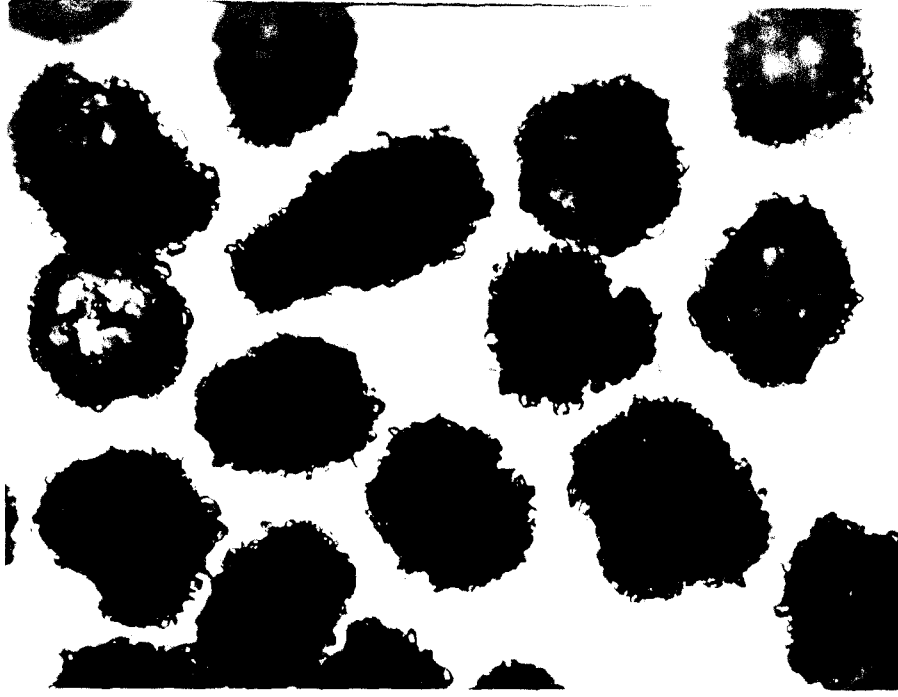
Şekil C.2 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1293$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
50 ppm N100 Polielektroliti Varlığında Büyümüş
Mükemmel Kristaller



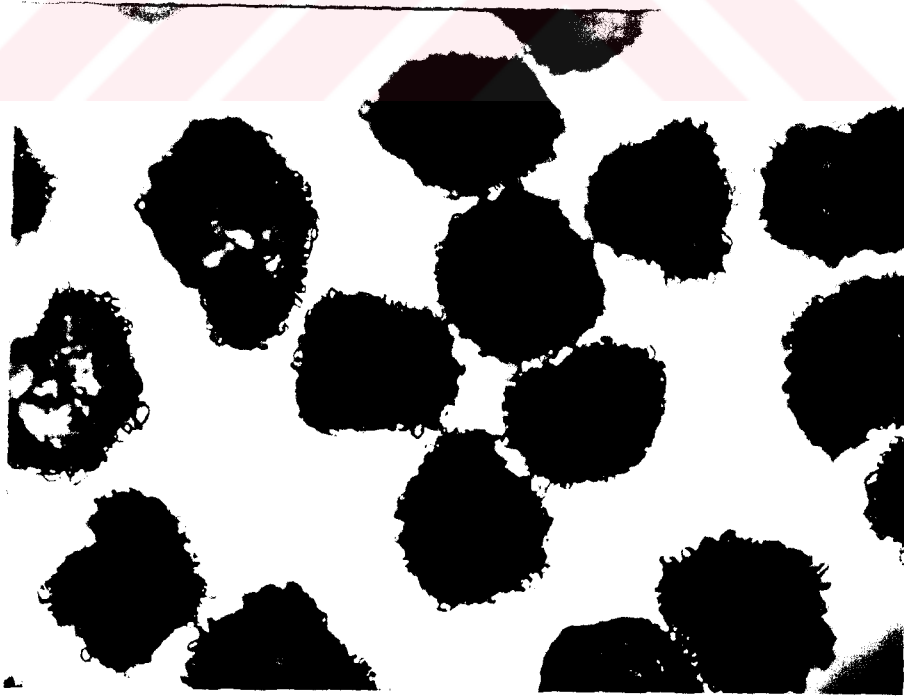
Şekil C.3 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1812$ g H_3BO_3 / 100 g DÇ)
10 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında Büyümüş
Normal Kristaller



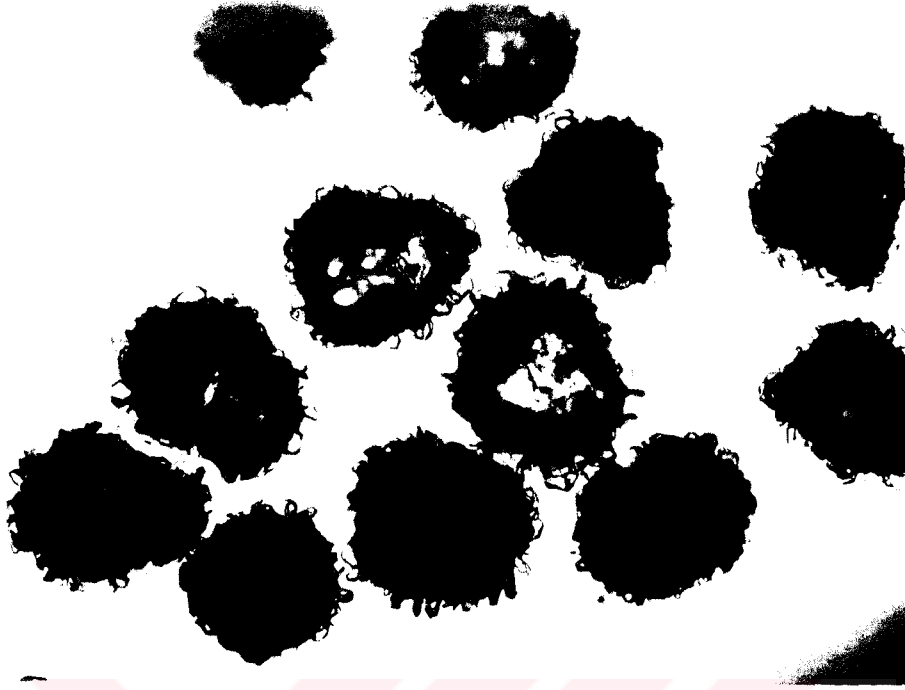
Şekil C.4 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.2210$ g H_3BO_3 / 100 g DÇ)
100 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller



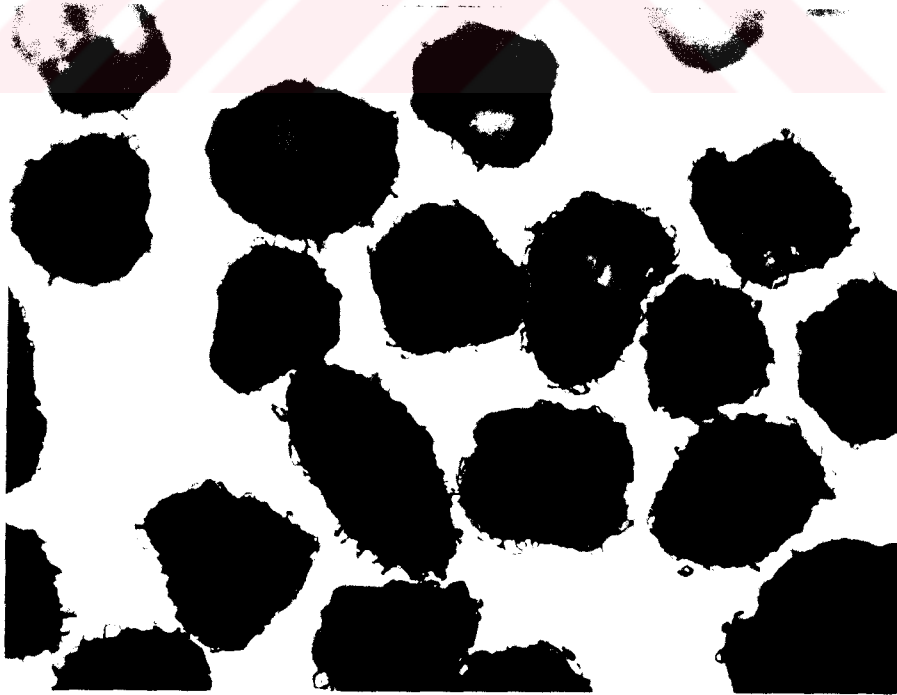
Şekil C.5 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.2182$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
10 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller



Şekil C.6 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.2544$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
100 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller



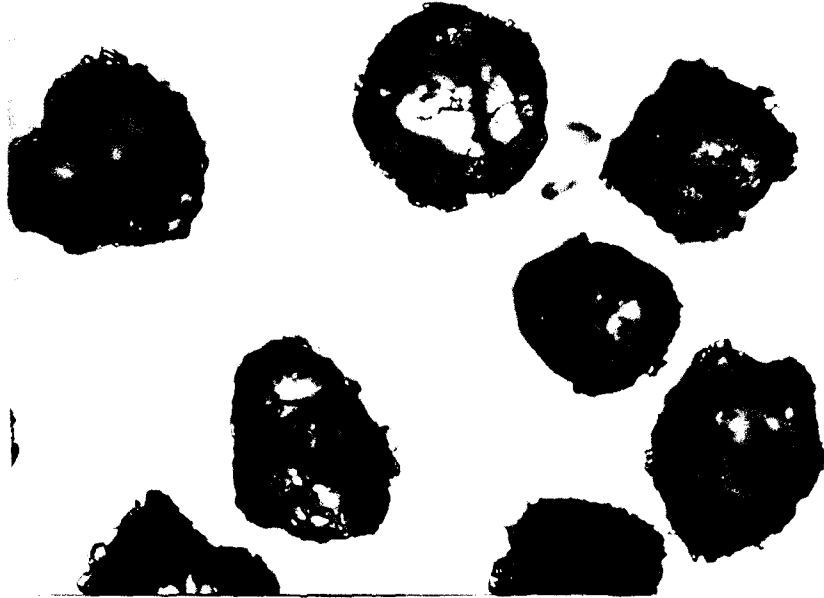
Şekil C.7 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1816$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
10 ppm FO4115 Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller



Şekil C.8 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1719$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
100 ppm FO4115 Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller



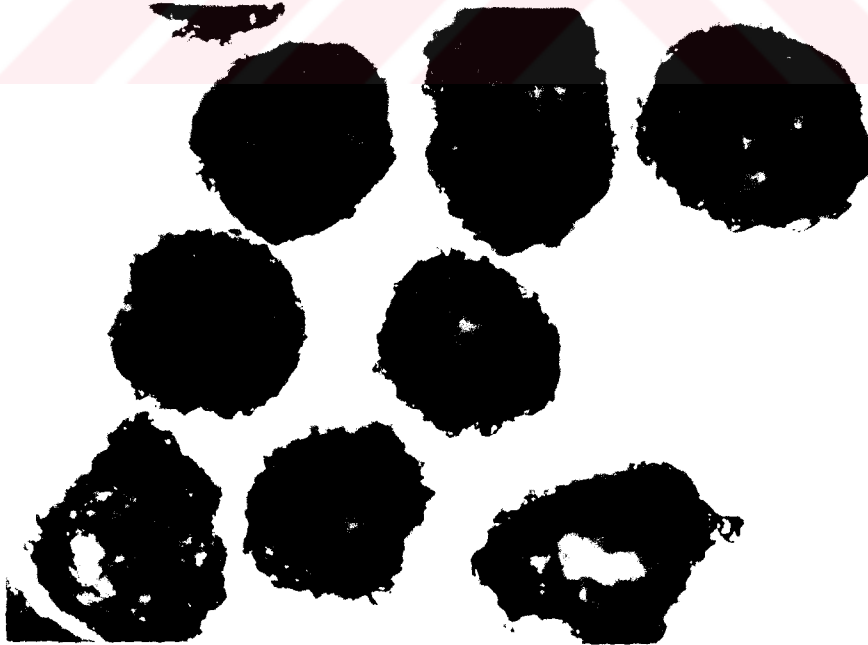
Şekil C.9 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1827$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
10 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller



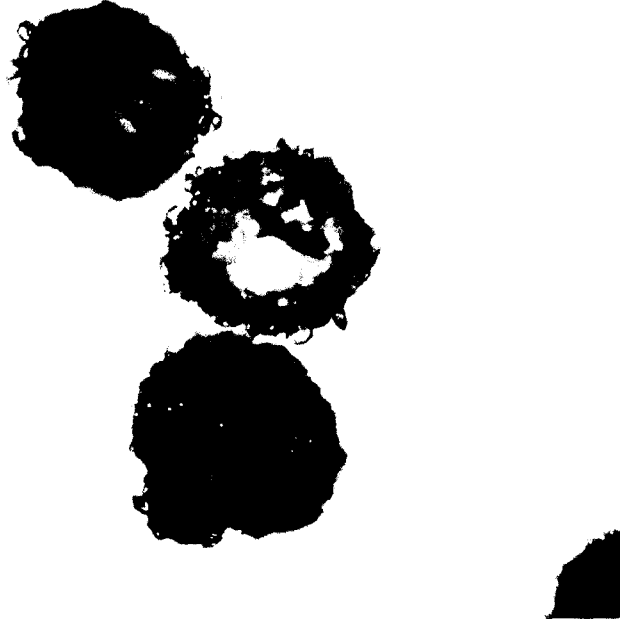
Şekil C.10 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.1684$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
100 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller



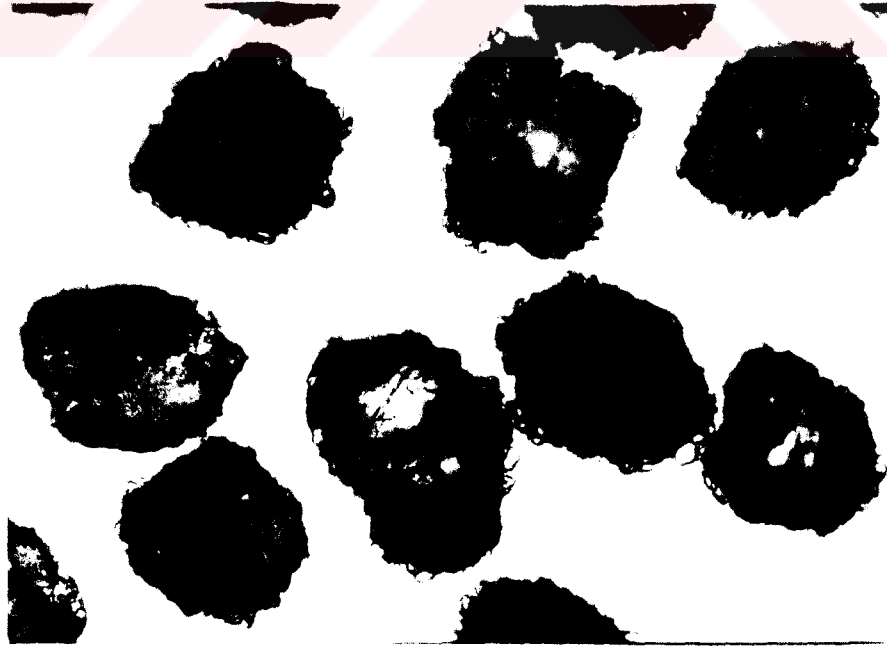
Şekil C.11 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.2231$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
500 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller



Şekil C.12 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.2135$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
2000 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller



Şekil C.13 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.2176$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
10 ppm CatFlocTL Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller

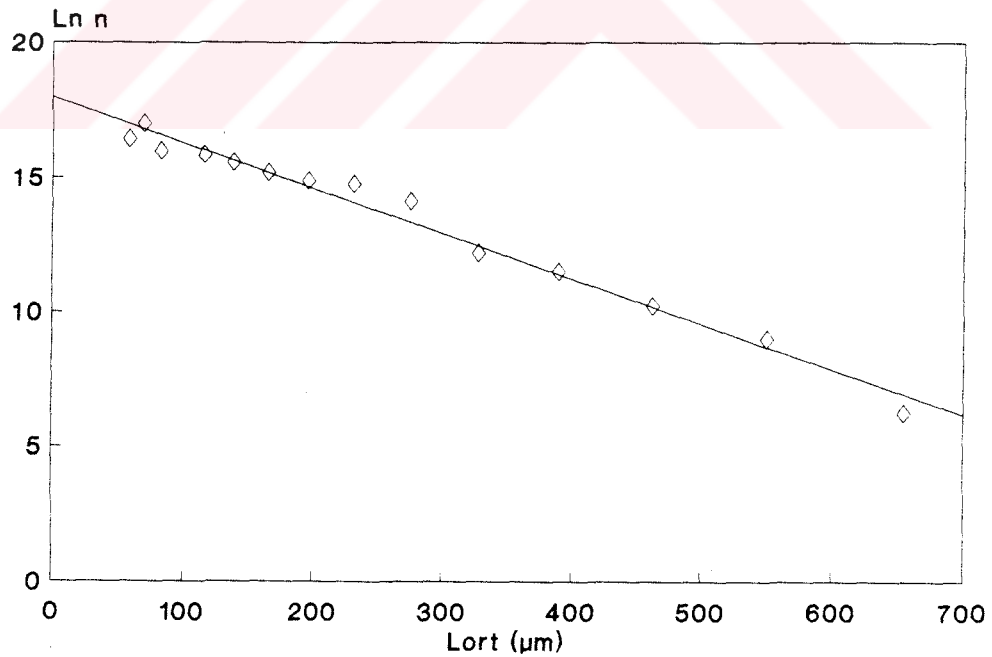


Şekil C.14 Akışkan Yatakta ($\Delta C=0.2147$ g H_3BO_3 /100 g DÇ)
100 ppm CatFlocTL Polielektroliti Varlığında
Büyümüş Normal Kristaller

EK.D Saf Ortamda, ve Değişik Polielektrolit Cins ve
Konsantrasyonlarında Yapılan MSMPR Deneylerine Ait
Sayı Yoğunluğu Tablo ve Grafikleri

TABLO D.1 Saf Çözelti Kullanılarak Yapılan MSMR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.05 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Bekleme Süresi : 0.5 h	
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.92 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı : 3.7 l/h	
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,265681	504,3385	6,223
+500	550	100	2,318785	8178,056	9,009
+425	462,5	75	3,450179	27284,93	10,214
+355	390	70	6,917524	97754,45	11,490
+300	327,5	55	6,395767	194255,7	12,177
+250	275	50	24,16637	1363707	14,126
+212	231	38	20,56169	2575829	14,762
+180	196	32	11,87412	2891750	14,877
+150	165	30	9,02826	3931051	15,184
+125	137,5	25	6,373491	5754491	15,565
+106	115,5	19	3,772471	7561431	15,839
+90	82,5	16	1,311648	8566694	15,963
+75	69	15	2,019791	24051692	16,996
+63	58	12	0,533611	13373252	16,409

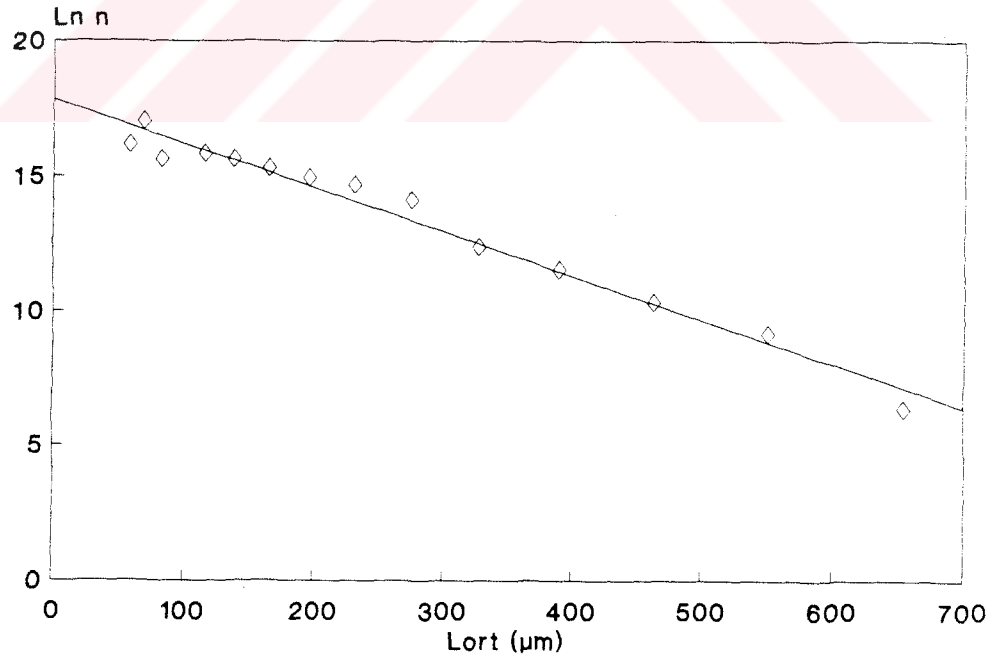


Şekil D.1 Saf Çözelti Kullanılarak Yapılan MSMR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.2 10 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.07 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.	Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.	Bekleme Süresi : 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.92 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.	Besleme Hızı : 3.7 l/h

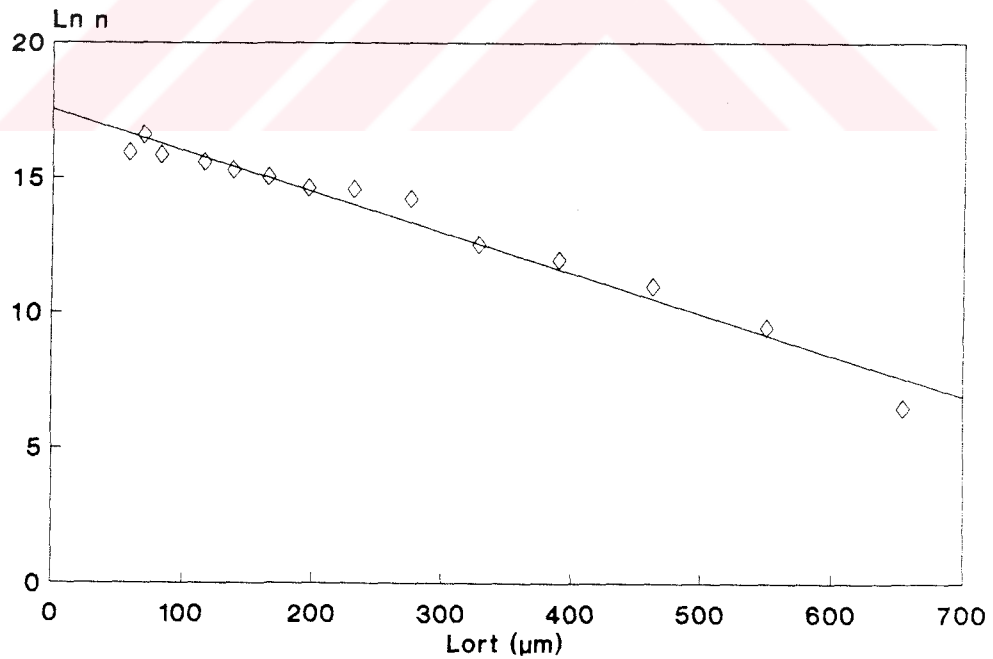
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,292307	554,8816	6,319
+500	550	100	2,62977	9274,859	9,135
+425	462,5	75	3,807542	30111,05	10,313
+355	390	70	7,046964	99583,61	11,509
+300	327,5	55	7,468832	226847,4	12,332
+250	275	50	23,41894	1321529	14,094
+212	231	38	18,47515	2314442	14,655
+180	196	32	12,37844	3014570	14,919
+150	165	30	9,892337	4307284	15,276
+125	137,5	25	6,633044	5988837	15,605
+106	115,5	19	3,707391	7430987	15,821
+90	82,5	16	0,915471	5979166	15,604
+75	69	15	2,117885	25219789	17,043
+63	58	12	0,417496	10463213	16,163



Şekil D.2 10 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.3 50 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

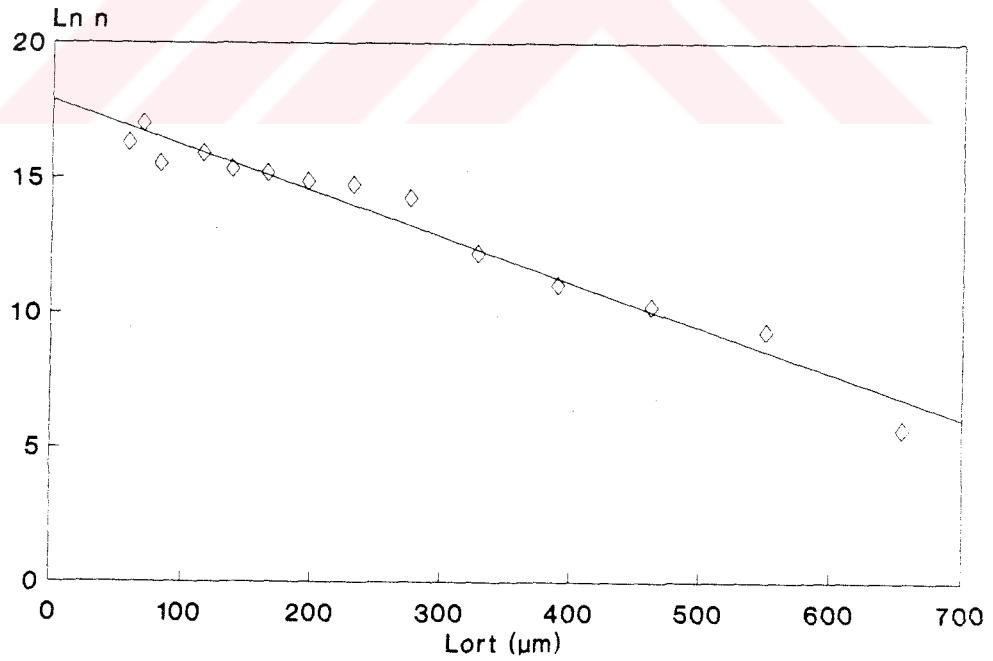
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.04 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Bekleme Süresi : 0.5 h	
Süspansiyon Yoğunluğu : 85.45 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı : 3.7 l/h	
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,332401	642,6404	6,466
+500	550	100	3,508896	12603,88	9,442
+425	462,5	75	7,034541	56657,98	10,945
+355	390	70	10,61301	152745,5	11,937
+300	327,5	55	8,765906	271157,7	12,510
+250	275	50	25,70721	1477436	14,206
+212	231	38	16,50498	2105800	14,560
+180	196	32	8,912996	2210687	14,609
+150	165	30	7,593483	3367361	15,030
+125	137,5	25	4,691197	4313774	15,277
+106	115,5	19	2,811025	5738349	15,563
+90	82,5	16	1,135705	7554494	15,838
+75	69	15	1,295034	15705959	16,570
+63	58	12	0,324671	8287055	15,930



Şekil D.3 50 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.4 100 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

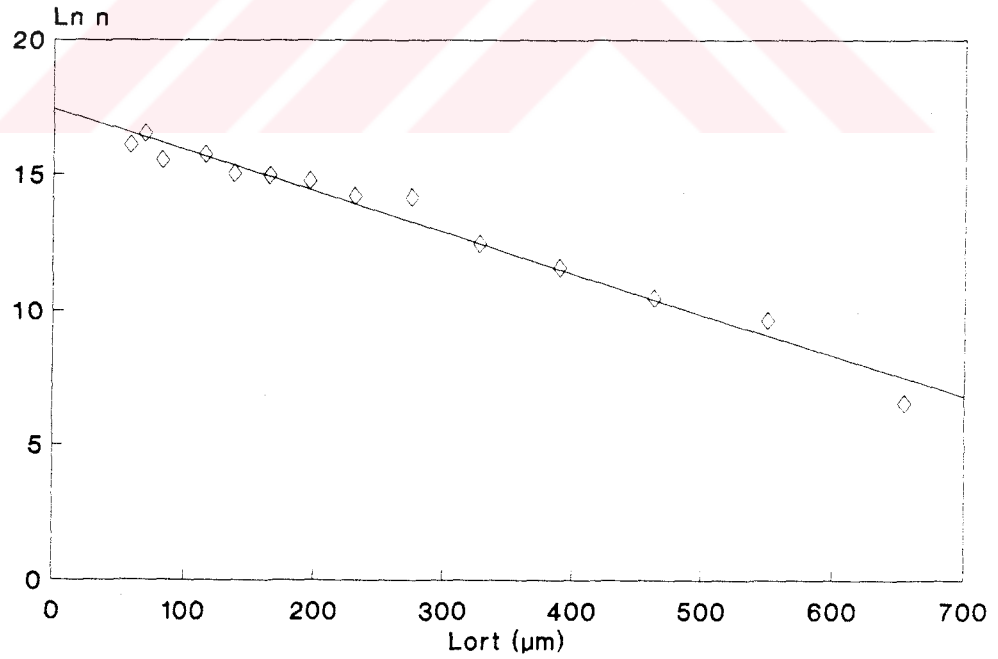
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.01 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Bekleme Süresi : 0.5 h	
Süspansiyon Yoğunluğu : 82.33 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı : 3.7 l/h	
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,15544	289,5373	5,668
+500	550	100	3,145044	10884,23	9,295
+425	462,5	75	3,560984	27633,29	10,227
+355	390	70	4,498947	62384,69	11,041
+300	327,5	55	6,750264	201179,2	12,212
+250	275	50	27,40983	1517739	14,233
+212	231	38	20,30015	2495391	14,730
+180	196	32	11,89268	2841977	14,860
+150	165	30	9,041926	3863197	15,167
+125	137,5	25	5,045342	4469938	15,313
+106	115,5	19	4,102463	8068711	15,904
+90	82,5	16	0,832698	5336604	15,490
+75	69	15	2,100792	24547290	17,016
+63	58	12	0,477583	11744721	16,279



Şekil D.4 100 ppm PRP6923 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.5 10 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

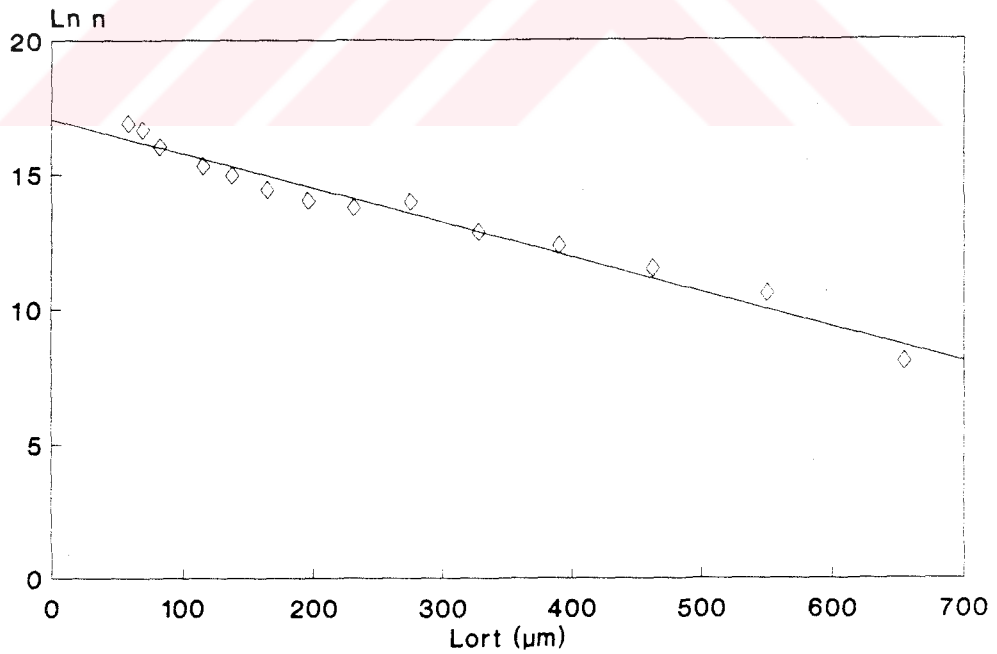
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.07 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.28 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 74.40 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı	: 3.7 l/h
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,400472	674	6,513
+500	550	100	4,839444	15133	9,625
+425	462,5	75	4,969432	34845	10,459
+355	390	70	8,399603	105245	11,564
+300	327,5	55	9,400782	253165	12,442
+250	275	50	27,52459	1377177	14,136
+212	231	38	13,25532	1472338	14,202
+180	196	32	11,82895	2554259	14,753
+150	165	30	8,073087	3116761	14,952
+125	137,5	25	4,219372	3377821	15,033
+106	115,5	19	3,7983	6750355	15,725
+90	82,5	16	0,952562	5516306	15,523
+75	69	15	1,419367	14986252	16,523
+63	58	12	0,44126	9805429	16,098



Şekil D.5 10 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.6 50 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

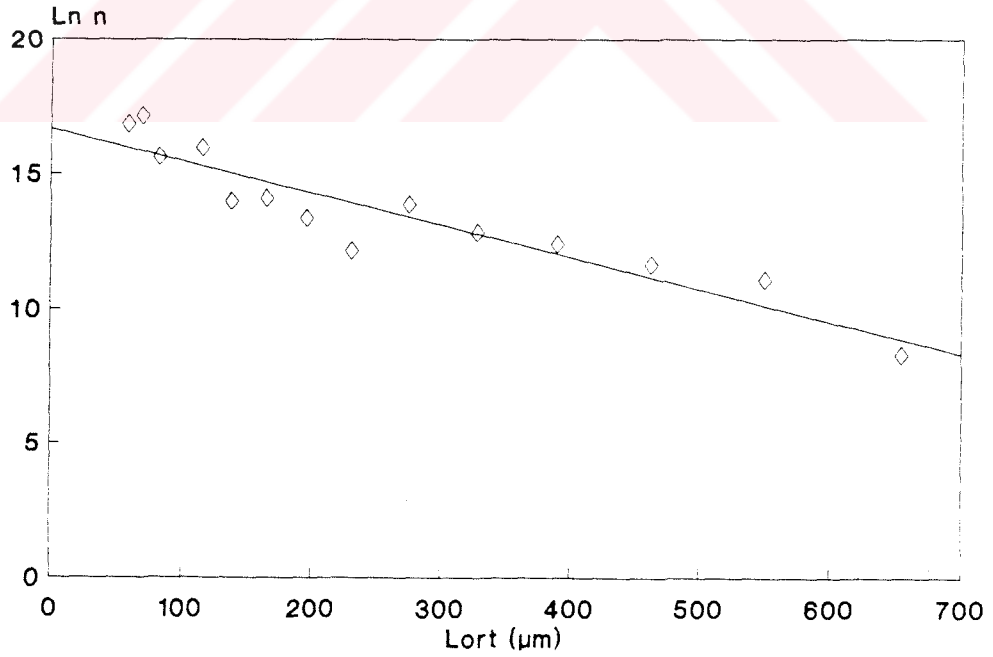
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.06 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.26 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.91 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı	: 3.7 l/h
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	1,583805	3006	8,009
+500	550	100	10,7134	37784	10,540
+425	462,5	75	11,98649	94792	11,459
+355	390	70	15,87556	224344	12,321
+300	327,5	55	12,04192	365743	12,810
+250	275	50	20,30876	1146022	13,952
+212	231	38	7,462015	934790	13,748
+180	196	32	4,921049	1198443	13,997
+150	165	30	4,154779	1809058	14,408
+125	137,5	25	3,455196	3119624	14,953
+106	115,5	19	2,19357	4396729	15,296
+90	82,5	16	1,408545	9199548	16,035
+75	69	15	1,454392	17318908	16,667
+63	58	12	0,884222	22160199	16,914



Şekil D.6 50 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.7 100 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

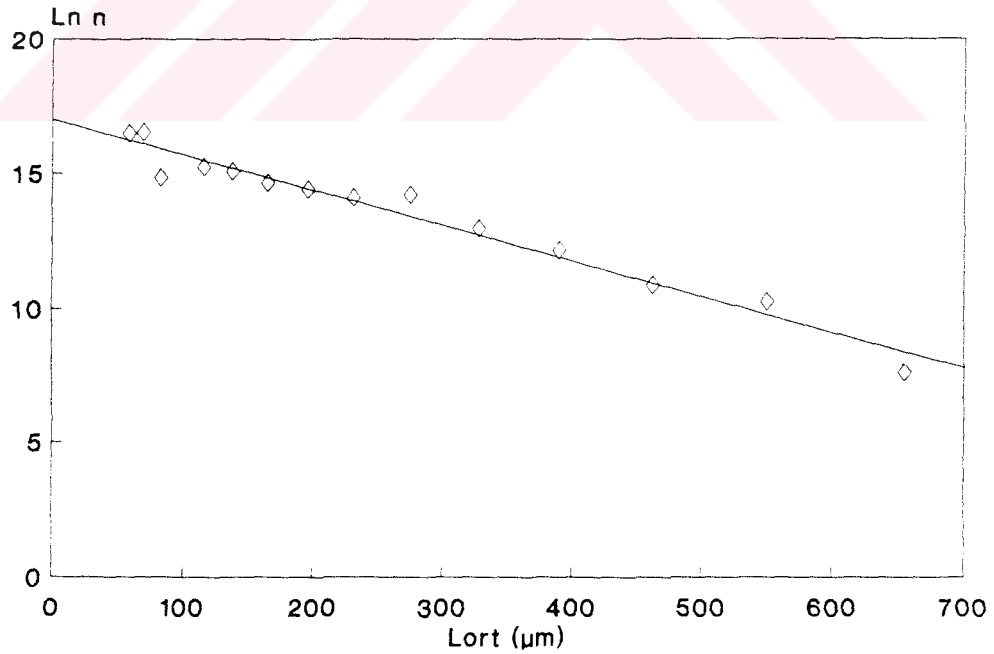
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.05 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.90 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı	: 3.7 l/h
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	2,109033	4003,	8,295
+500	550	100	18,12101	63910	11,065
+425	462,5	75	14,23511	112575	11,631
+355	390	70	16,62022	234867	12,367
+300	327,5	55	11,94505	362801	12,802
+250	275	50	18,05519	1018853	13,834
+212	231	38	1,492347	186951	12,139
+180	196	32	2,529974	616134	13,331
+150	165	30	2,9743	1295058	14,074
+125	137,5	25	1,269751	1146431	13,952
+106	115,5	19	4,237771	8494065	15,955
+90	82,5	16	0,931959	6086849	15,622
+75	69	15	2,230292	26558333	17,095
+63	58	12	0,809401	20285055	16,825



Şekil D.7 100 ppm EM949 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.8 10 ppm FL18 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.06 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.92 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı	: 3.7 l/h
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	1,053976	2000	7,601
+500	550	100	7,8648	27738	10,231
+425	462,5	75	6,582831	52058	10,860
+355	390	70	13,01016	183852	12,122
+300	327,5	55	13,61351	413476	12,932
+250	275	50	25,90056	1461567	14,195
+212	231	38	10,21683	1279895	14,062
+180	196	32	7,483884	1822580	14,416
+150	165	30	5,263524	2291824	14,645
+125	137,5	25	3,887417	3509867	15,071
+106	115,5	19	2,072601	4154261	15,240
+90	82,5	16	0,423417	2765442	14,833
+75	69	15	1,258733	14989010	16,523
+63	58	12	0,572368	14344585	16,479

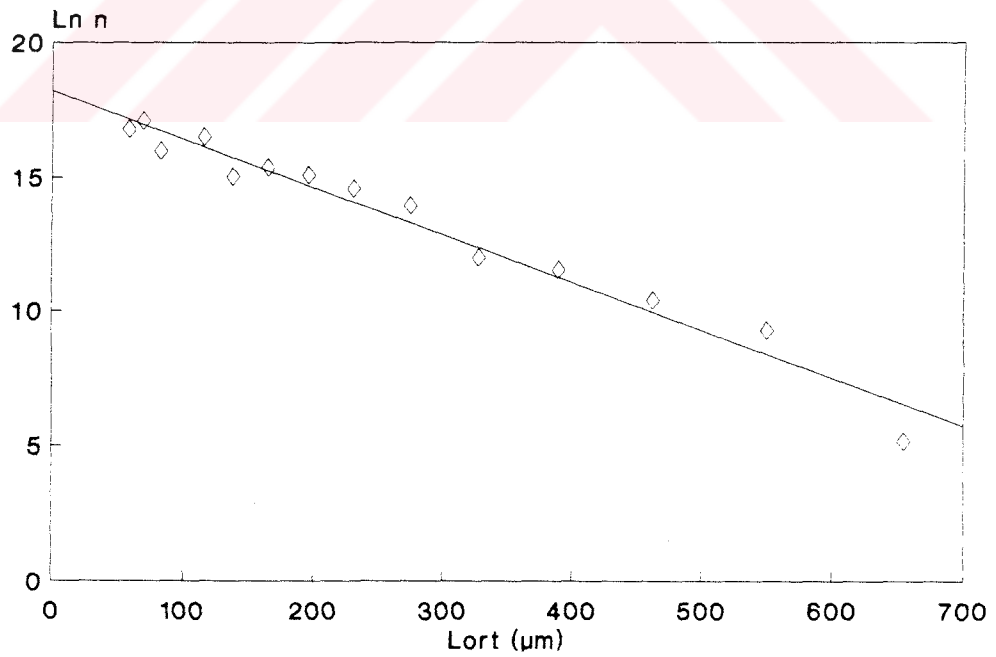


Şekil D.8 10 ppm FL18 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.9 50 ppm FL18 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.05 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.	Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.27 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.	Bekleme Süresi : 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 82.06 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.	Besleme Hızı : 3.7 l/h

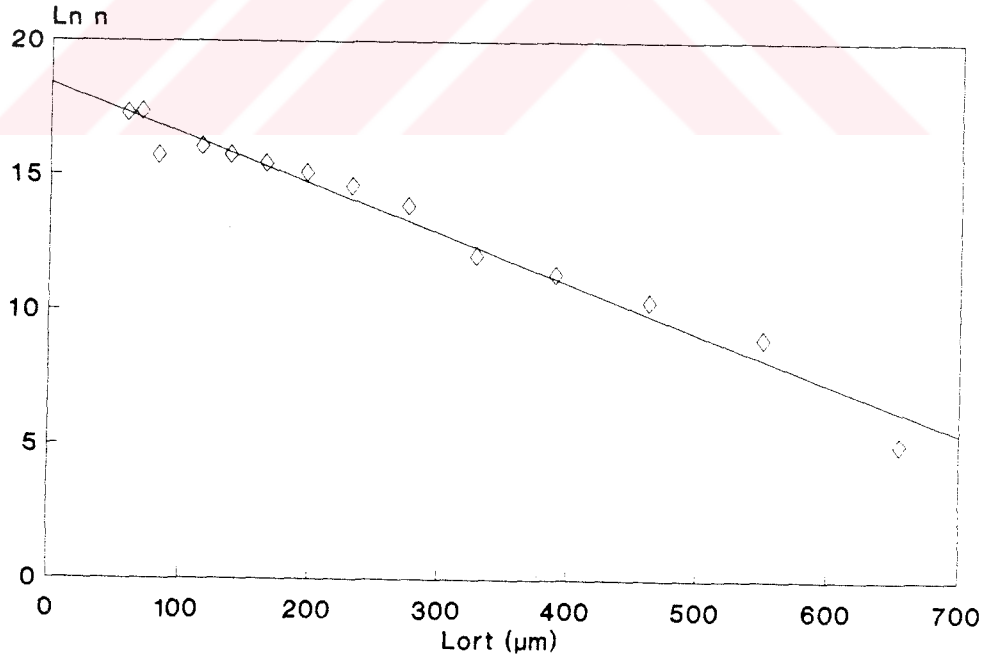
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,091099	169	5,131
+500	550	100	3,090487	10659	9,274
+425	462,5	75	4,154361	32129	10,378
+355	390	70	7,257834	100302	11,516
+300	327,5	55	5,306579	157620	11,968
+250	275	50	20,37317	1124310	13,933
+212	231	38	17,46429	2139572	14,576
+180	196	32	14,88754	3545686	15,081
+150	165	30	11,23865	4785603	15,381
+125	137,5	25	3,808066	3362419	15,028
+106	115,5	19	7,472498	14647440	16,500
+90	82,5	16	1,350551	8626302	15,970
+75	69	15	2,262527	26348187	17,087
+63	58	12	0,779558	19106381	16,766



Şekil D.9 50 ppm FL18 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.10 100 ppm FL18 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

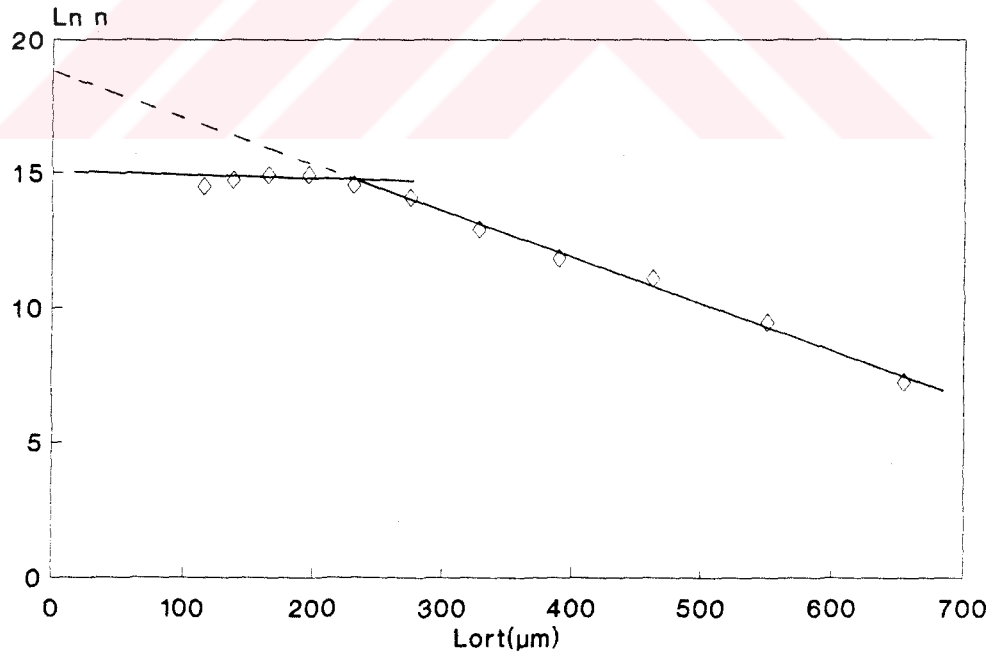
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.03 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.28 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 81.50 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı	: 3.7 l/h
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,086785	160	5,076
+500	550	100	2,339339	8019	8,990
+425	462,5	75	3,983577	30620	10,329
+355	390	70	5,97715	82100	11,316
+300	327,5	55	5,525376	163119	12,002
+250	275	50	19,12172	1048818	13,863
+212	231	38	17,70131	2155396	14,583
+180	196	32	15,25651	3611421	15,100
+150	165	30	11,87713	5026660	15,430
+125	137,5	25	7,764748	6814287	15,735
+106	115,5	19	4,588597	8939671	16,006
+90	82,5	16	1,033451	6560683	15,697
+75	69	15	2,874602	33272110	17,320
+63	58	12	1,26689	30861347	17,245



Şekil D.10 100 ppm FL18 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.11 10 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

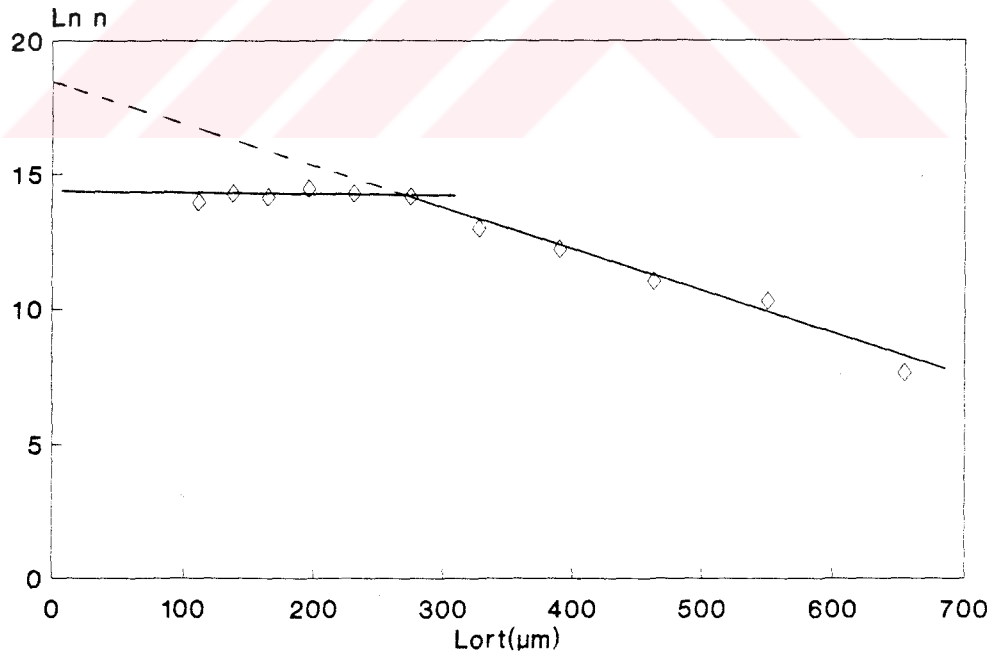
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.07 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Bekleme Süresi : 0.5 h	
Süspansiyon Yoğunluğu : 81.85 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı : 3.7 l/h	
L	L_{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,767271	1420	7,259
+500	550	100	3,729768	12831	9,460
+425	462,5	75	8,314334	64137	11,069
+355	390	70	9,71335	133893	11,805
+300	327,5	55	13,34994	395517	12,888
+250	275	50	23,72539	1305954	14,082
+212	231	38	16,52067	2018788	14,518
+180	196	32	12,60244	2993774	14,912
+150	165	30	6,961199	2956607	14,900
+125	137,5	25	2,812149	2476697	14,722
+106	115,5	29	1,503483	1925916	14,471



Şekil D.11 10 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.12 50 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

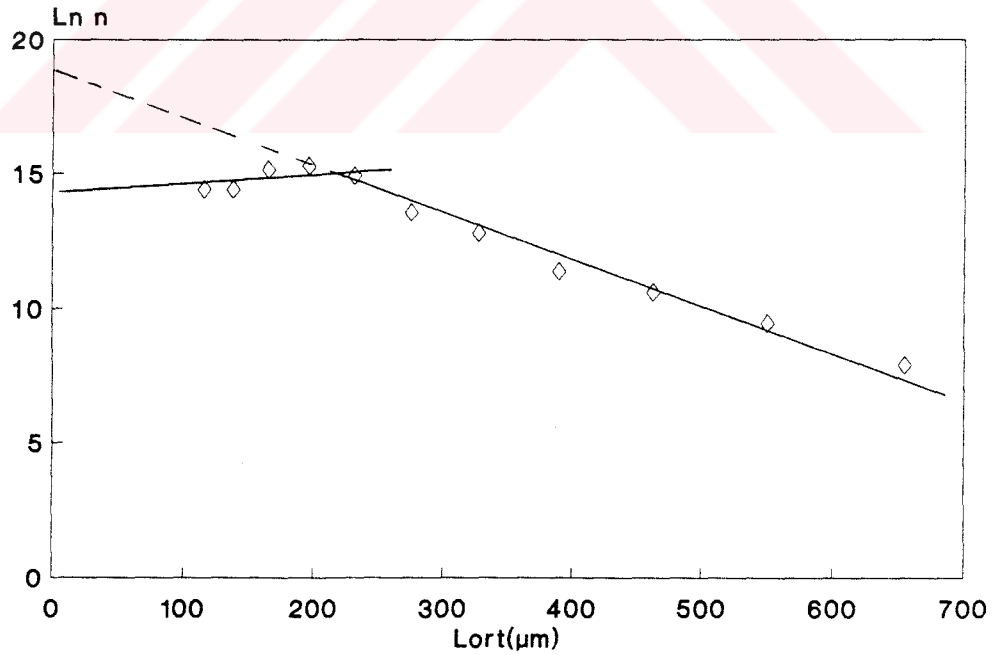
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.01 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.26 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Bekleme Süresi : 0.5 h	
Süspansiyon Yoğunluğu : 80.34 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı : 3.7 l/h	
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	1,109635	2016	7,609
+500	550	100	8,60392	29053	10,277
+425	462,5	75	7,991845	60512	11,011
+355	390	70	14,82132	200535	12,209
+300	327,5	55	14,57442	423828	12,957
+250	275	50	25,97239	1403265	14,154
+212	231	38	12,90456	1547816	14,252
+180	196	32	8,045462	1875982	14,445
+150	165	30	3,263373	1360472	14,123
+125	137,5	25	1,787684	1545392	14,251
+106	115,5	19	0,578978	1111114	13,921



Şekil D.12 50 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.13 100 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.06 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 81.97 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı	: 3.7 l/h
L	L_{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	1,483945	2751	7,920
+500	550	100	3,700163	12748	9,453
+425	462,5	75	5,085732	39289	10,579
+355	390	70	6,075721	83873	11,337
+300	327,5	55	11,85355	351698	12,771
+250	275	50	13,62707	751196	13,529
+212	231	38	24,40403	2986489	14,910
+180	196	32	17,99785	4281751	15,270
+150	165	30	8,815685	3749746	15,137
+125	137,5	25	5,536735	4883425	15,401
+106	115,5	29	1,419516	1821022	14,415

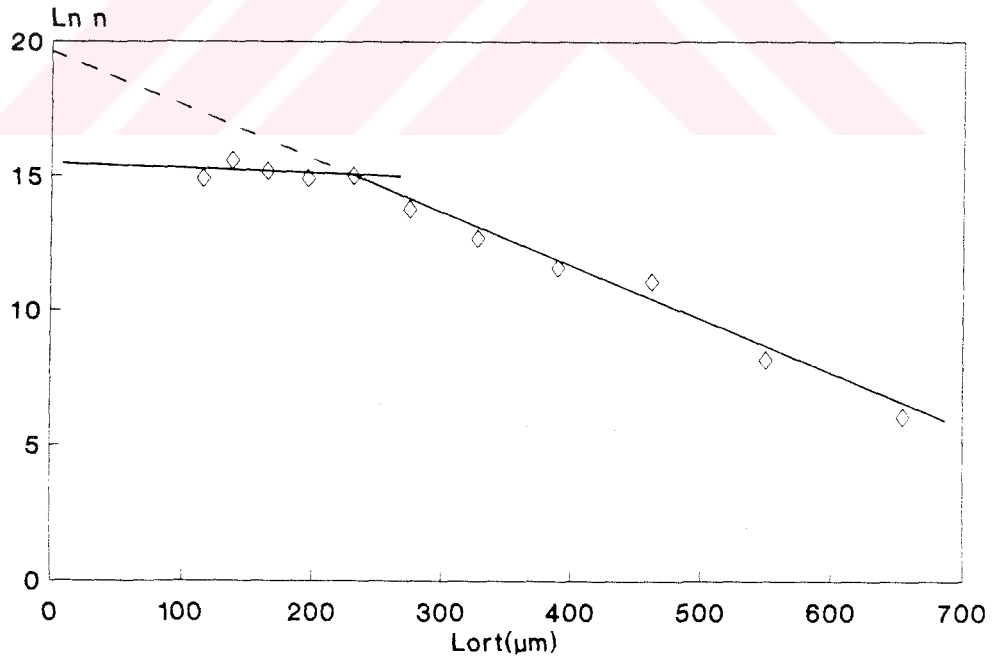


Şekil D.13 100 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.14 150 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.07 g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Bekleme Süresi : 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 82.05 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.	Besleme Hızı : 3.7 l/h

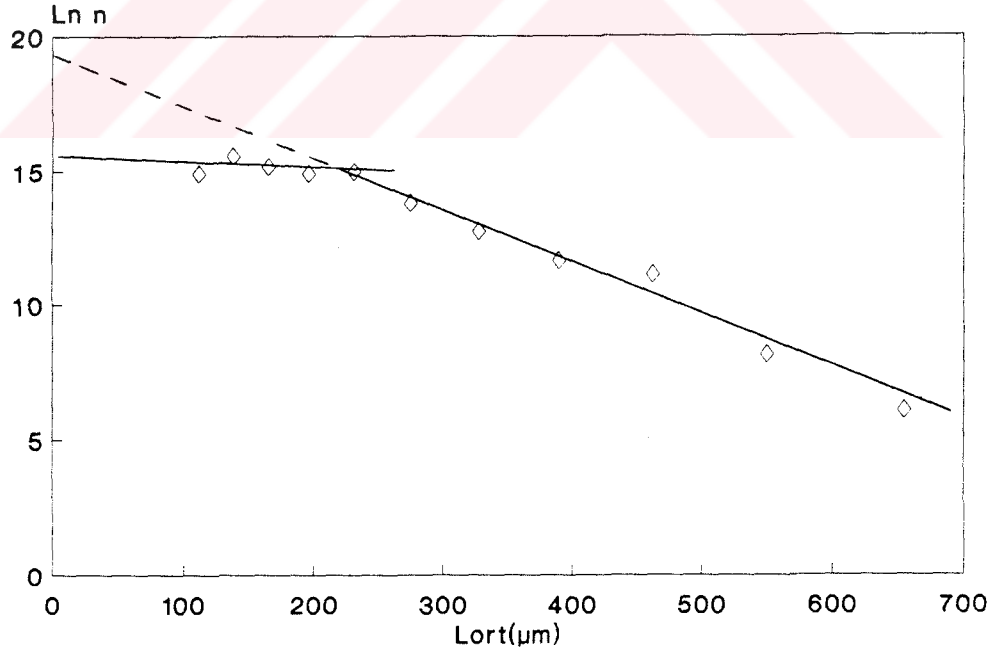
L	L_{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,223261	425	6,053
+500	550	100	0,944735	3343	8,115
+425	462,5	75	8,147374	64661	11,077
+355	390	70	7,849876	111326	11,620
+300	327,5	55	10,70388	326266	12,695
+250	275	50	16,66318	943664	13,758
+212	231	38	25,90817	3257203	14,996
+180	196	32	12,17542	2975729	14,906
+150	165	30	8,80176	3846131	15,163
+125	137,5	25	6,34204	5746568	15,564
+106	115,5	29	2,240308	2952510	14,898



Şekil D.14 150 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.15 1000 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.11 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Bekleme Süresi : 0.5 h	
Süspansiyon Yoğunluğu : 84.21 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı : 3.7 l/h	
L	L_{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,223261	425	6,053
+500	550	100	0,944735	3343	8,115
+425	462,5	75	8,147374	64661	11,077
+355	390	70	7,849876	111326	11,620
+300	327,5	55	10,70388	326266	12,695
+250	275	50	16,66318	943664	13,758
+212	231	38	25,90817	3257203	14,996
+180	196	32	12,17542	2975729	14,906
+150	165	30	8,80176	3846131	15,163
+125	137,5	25	6,34204	5746568	15,564
+106	115,5	29	2,240308	2952510	14,898

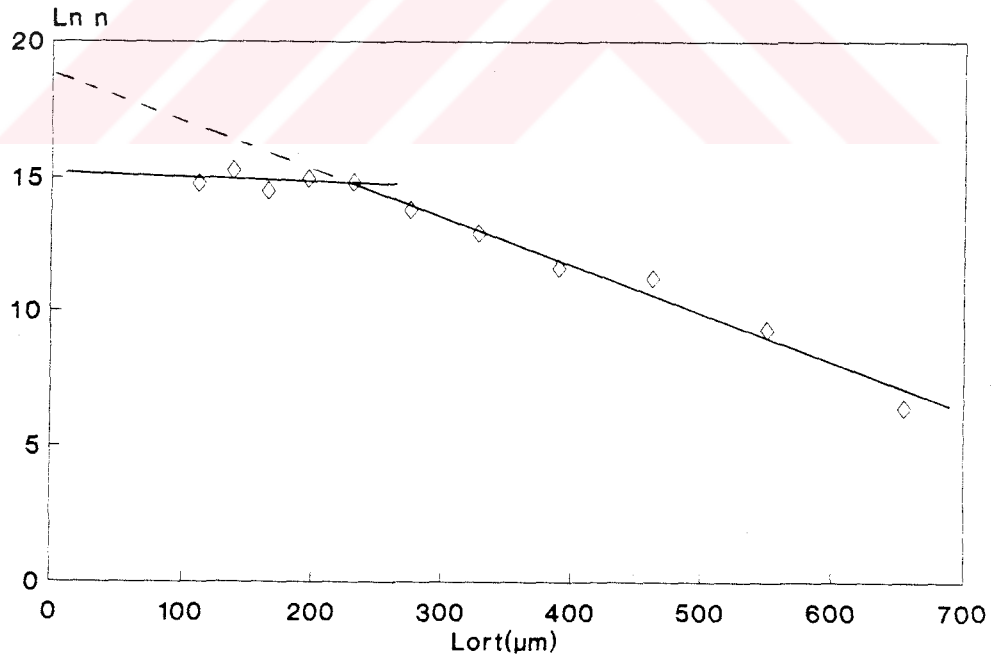


Şekil D.15 1000 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.16 2000 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.07 g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Bekleme Süresi : 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.14 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.	Besleme Hızı : 3.7 l/h

L	L_{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,319064	600	6,397
+500	550	100	3,119681	10901	9,297
+425	462,5	75	9,475891	74250	11,215
+355	390	70	7,809607	109348	11,602
+300	327,5	55	13,39697	403166	12,907
+250	275	50	17,46851	976701	13,792
+212	231	38	21,56406	2676609	14,800
+180	196	32	12,95785	3126719	14,955
+150	165	30	7,153871	3086328	14,942
+125	137,5	25	4,707533	4211330	15,253
+106	115,5	29	2,026966	2637403	14,785

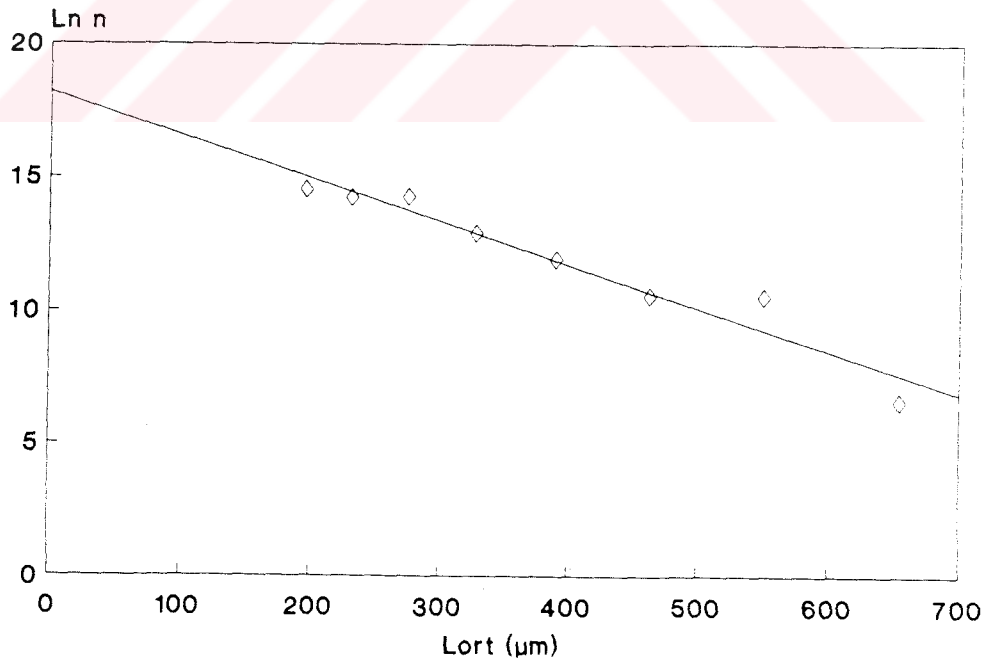


Şekil D.16 2000 ppm CatFlocDL Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.17 25 ppm WT2479 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.10 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.	Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.	Bekleme Süresi : 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.	Besleme Hızı : 3.7 l/h

L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,4	720	6,581
+500	550	100	11,05	37004	10,518
+425	462,5	75	5,24	39347	10,580
+355	390	70	11,14	149477	11,914
+300	327,5	55	13,42	387023	12,866
+250	275	50	28,55	1529747	14,240
+212	231	38	12,7	1510656	14,228
+180	196	32	8,75	2023352	14,520

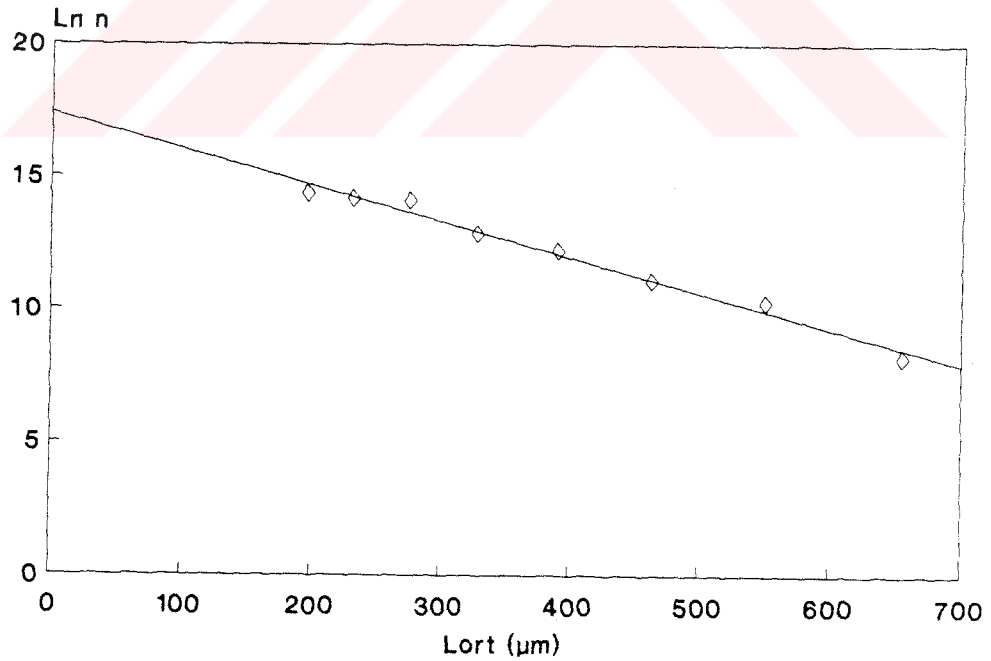


Şekil D.17 25 ppm WT2479 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.18 50 ppm WT2479 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu:	g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Kristalizasyon Sıcaklığı:	30.7 C
Ana Çözelti Konsantrasyonu:	6.25 g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu	: g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.	Besleme Hızı	: 3.7 l/h

L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	2,01	3622	8,195
+500	550	100	8,52	28532	10,258
+425	462,5	75	8,53	64052	11,067
+355	390	70	15,35	205967	12,235
+300	327,5	55	13,32	384139	12,858
+250	275	50	24,95	1336854	14,105
+212	231	38	12,03	1430960	14,173
+180	196	32	7,45	1722739	14,359

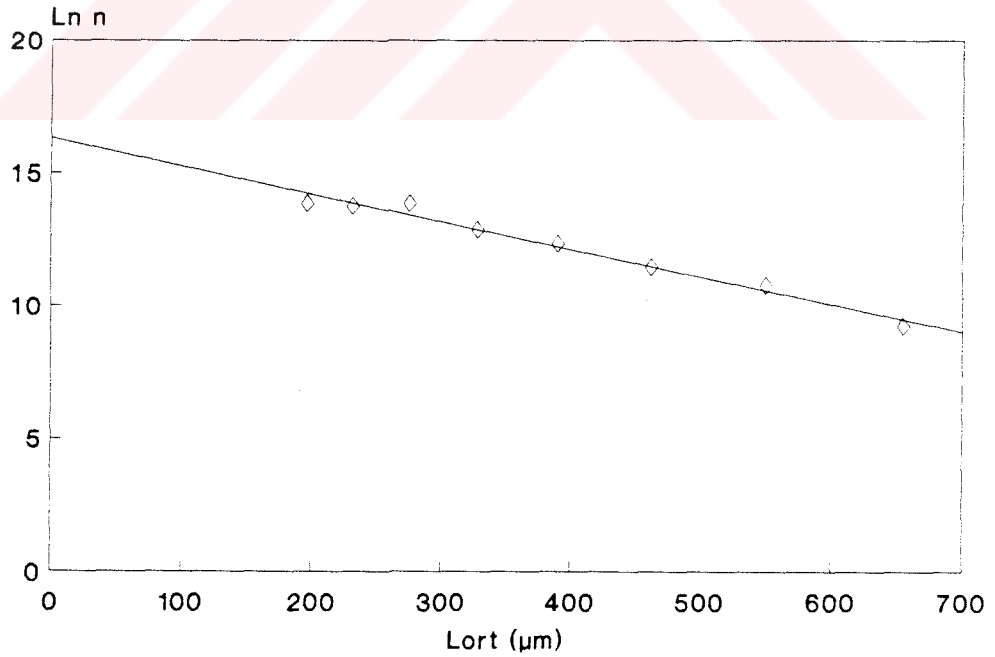


Şekil D.18 50 ppm WT2479 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.19 100 ppm WT2479 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu:	g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Kristalizasyon Sıcaklığı:	30.7 C
Ana Çözelti Konsantrasyonu:	6.25 g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu	: g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.	Besleme Hızı	: 3.7 l/h

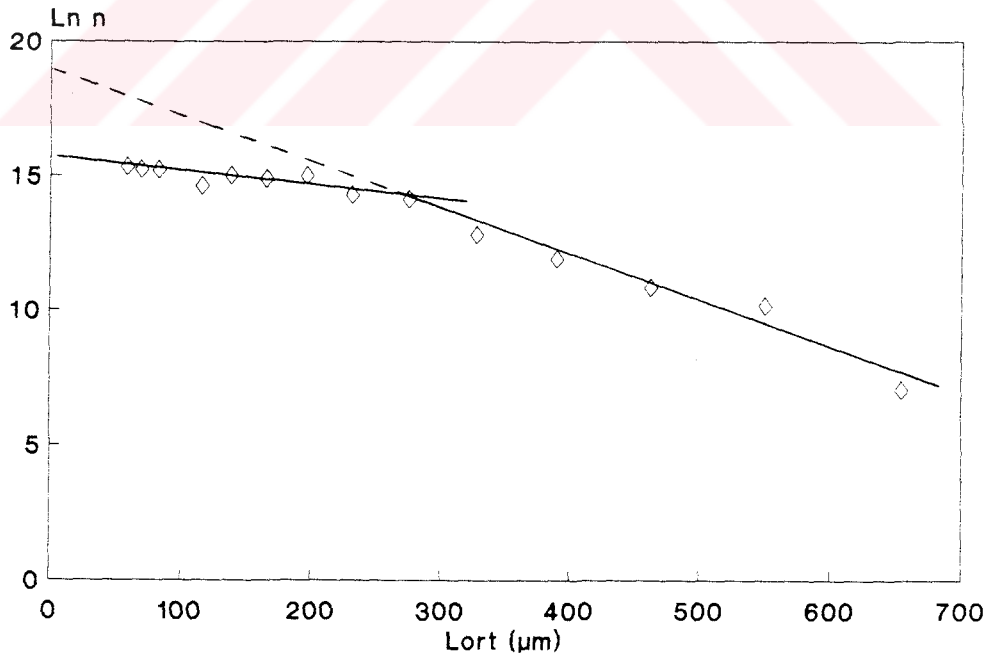
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	5,57	10039	9,214
+500	550	100	14,0	46883	10,755
+425	462,5	75	12,54	94163	11,452
+355	390	70	17,20	230790	12,349
+300	327,5	55	13,56	391061	12,876
+250	275	50	19,74	1057695	13,871
+212	231	38	7,97	948026	13,762
+180	196	32	4,58	1059080	13,872



Şekil D.19 100 ppm WT2479 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.20 10 ppm FO4115 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

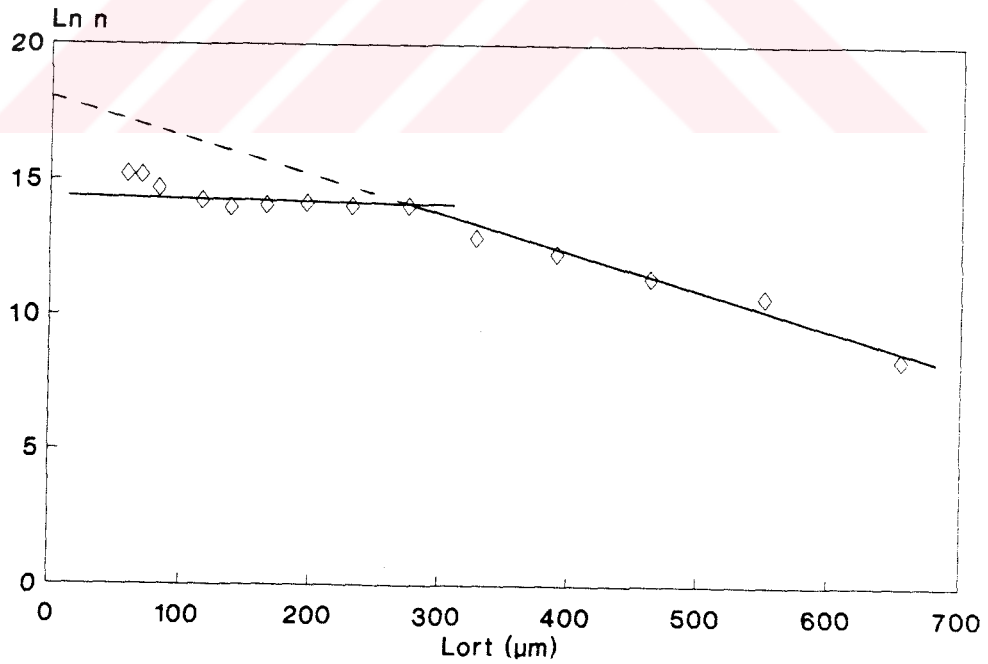
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.07 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H_3BO_3 /100 g DÇ.				Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.11 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı	: 3.7 l/h
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,610099	1147	7,045
+500	550	100	7,240039	25291	10,138
+425	462,5	75	6,424942	50325	10,826
+355	390	70	10,5758	148026	11,905
+300	327,5	55	11,9563	359681	12,793
+250	275	50	24,28347	1357250	14,121
+212	231	38	12,86434	1596192	14,283
+180	196	32	13,09446	3158541	14,966
+150	165	30	6,786688	2926861	14,889
+125	137,5	25	3,602121	3221272	14,985
+106	115,5	19	1,130818	2244970	14,624
+90	82,5	16	0,611656	3956785	15,191
+75	69	15	0,339512	4004370	15,203
+63	58	12	0,18054	4481512	15,315



Şekil D.20 10 ppm FO4115 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.21 50 ppm FO4115 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

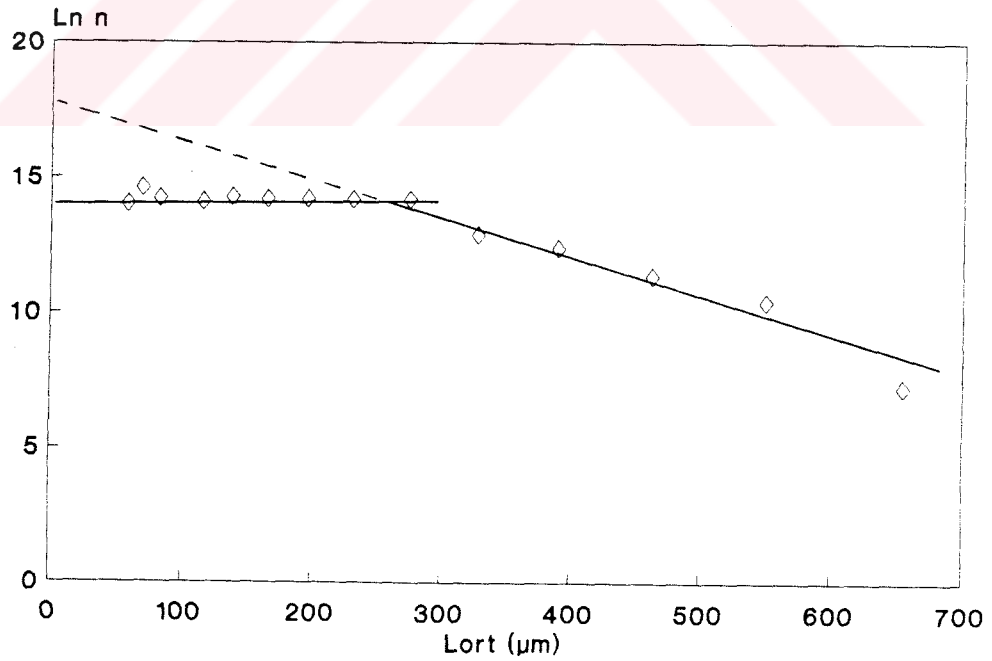
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.01 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Bekleme Süresi	: 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.07 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı	: 3.7 l/h
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	2,28127	4287	8,363
+500	550	100	12,14224	42395	10,655
+425	462,5	75	11,15021	87296	11,377
+355	390	70	15,24039	213212	12,270
+300	327,5	55	12,56383	377775	12,842
+250	275	50	22,25242	1243132	14,033
+212	231	38	9,966653	1236056	14,027
+180	196	32	5,643178	1360548	14,123
+150	165	30	2,932468	1264062	14,050
+125	137,5	25	1,299627	1161659	13,965
+106	115,5	19	0,755039	1498228	14,220
+90	82,5	16	0,360443	2330577	14,662
+75	69	15	0,32583	3841143	15,161
+63	58	12	0,1583	3927563	15,184



Şekil D.21 50 ppm FO4115 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.22 100 ppm FO4115 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.03 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Bekleme Süresi : 0.5 h	
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.10 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı : 3.7 l/h	
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,724052	1361	7,216
+500	550	100	9,438548	32971	10,403
+425	462,5	75	10,775	84399	11,343
+355	390	70	16,70382	233798	12,362
+300	327,5	55	12,73354	383062	12,856
+250	275	50	25,54634	1427835	14,172
+212	231	38	11,50054	1426974	14,171
+180	196	32	6,036562	1456092	14,191
+150	165	30	3,397706	1465311	14,198
+125	137,5	25	1,73058	1547608	14,252
+106	115,5	19	0,645153	1280797	14,063
+90	82,5	16	0,230372	1490270	14,214
+75	69	15	0,184967	2181594	14,596
+63	58	12	0,04894	1214833	14,010

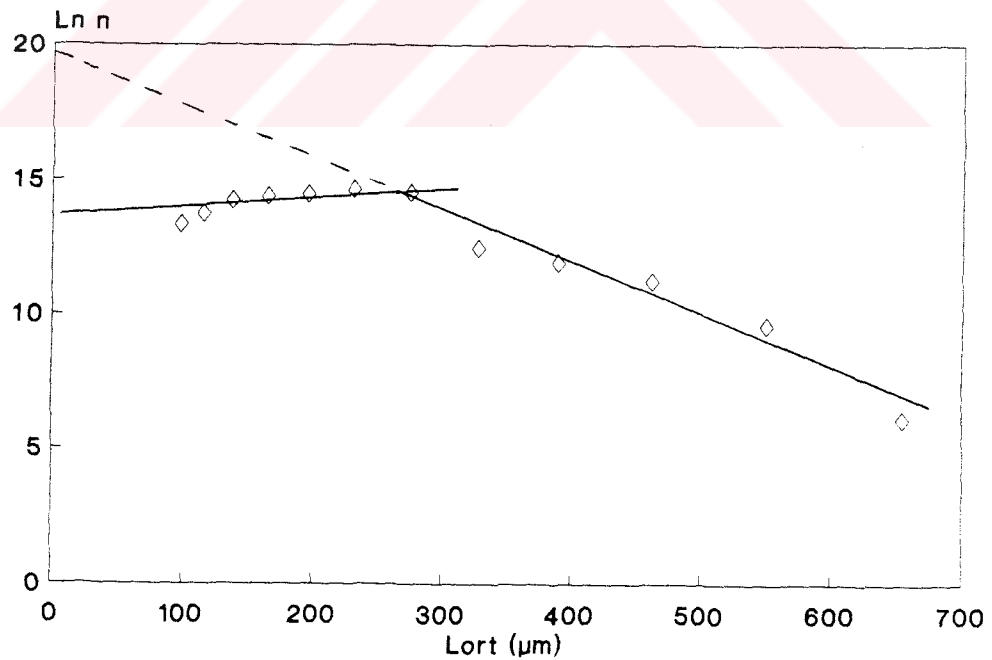


Şekil D.22 100 ppm FO4115 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.23 10 ppm N100 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.09 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.	Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.	Bekleme Süresi : 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 81.62 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.	Besleme Hızı : 3.7 l/h

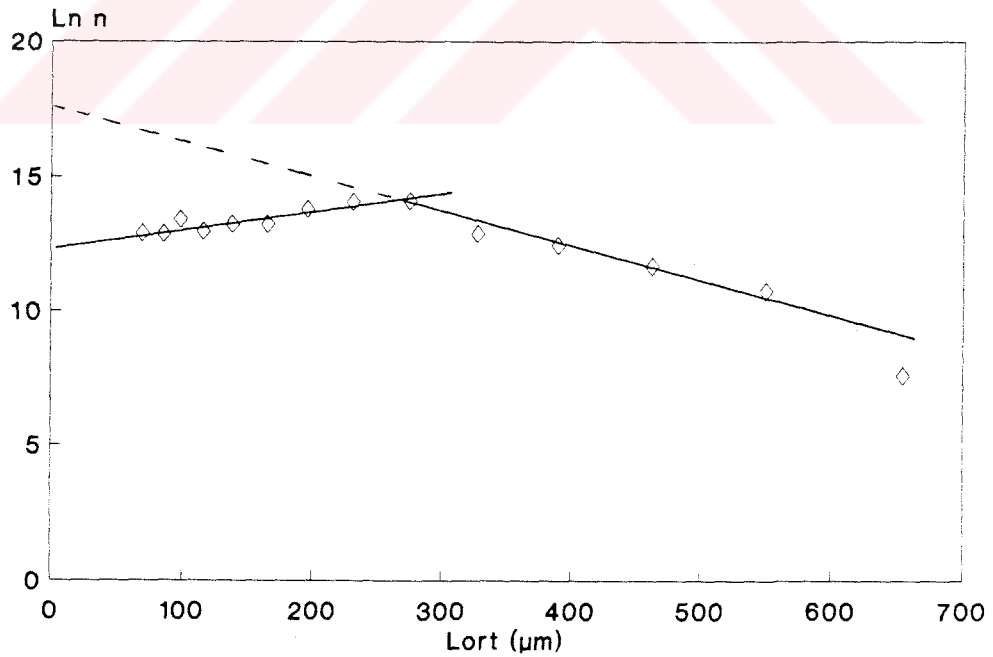
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	0,217902	402	5,997
+500	550	100	3,895531	13364	9,500
+425	462,5	75	8,661808	66630	11,107
+355	390	70	9,694817	133262	11,800
+300	327,5	55	7,680131	226899	12,332
+250	275	50	33,1469	1819430	14,414
+212	231	38	16,53521	2014887	14,516
+180	196	32	7,306683	1730863	14,364
+150	165	30	3,712597	1572408	14,268
+125	137,5	25	3,250439	2854660	14,864
+106	115,5	19	2,149389	4190599	15,248
+90	98	16	1,467434	5561873	15,531
+75	85,5	15	1,457271	8871793	15,998
+63	69	12	0,535711	7756441	15,864



Şekil D.23 10 ppm N100 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.24 50 ppm N100 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.05 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C	
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H ₃ BO ₃ /100 g DÇ.				Bekleme Süresi : 0.5 h	
Süspansiyon Yoğunluğu : 81.56 g H ₃ BO ₃ /l Ber.Çöz.				Besleme Hızı : 3.7 l/h	
L	L _{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	1,064306	1963	7,583
+500	550	100	13,07647	44827	10,711
+425	462,5	75	14,67106	112773	11,633
+355	390	70	17,81359	244681	12,408
+300	327,5	55	12,67465	374180	12,832
+250	275	50	23,64708	1297032	14,076
+212	231	38	10,4536	1272880	14,057
+180	196	32	4,024043	952545	13,767
+150	165	30	1,273961	539168	13,198
+125	137,5	25	0,620012	544118	13,207
+106	115,5	19	0,212362	413730	12,933
+90	98	16	0,17322	656057	13,394
+75	85,5	15	0,062667	381235	12,851
+63	69	12	0,026649	385565	12,862

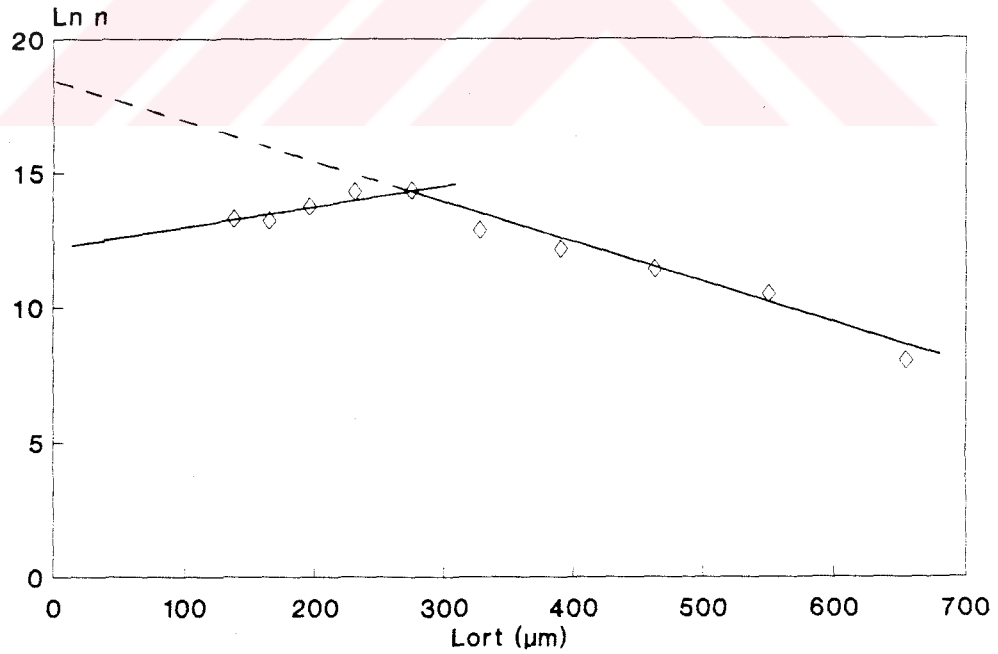


Şekil D.24 50 ppm N100 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

TABLO D.25 100 ppm N100 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Tablosu

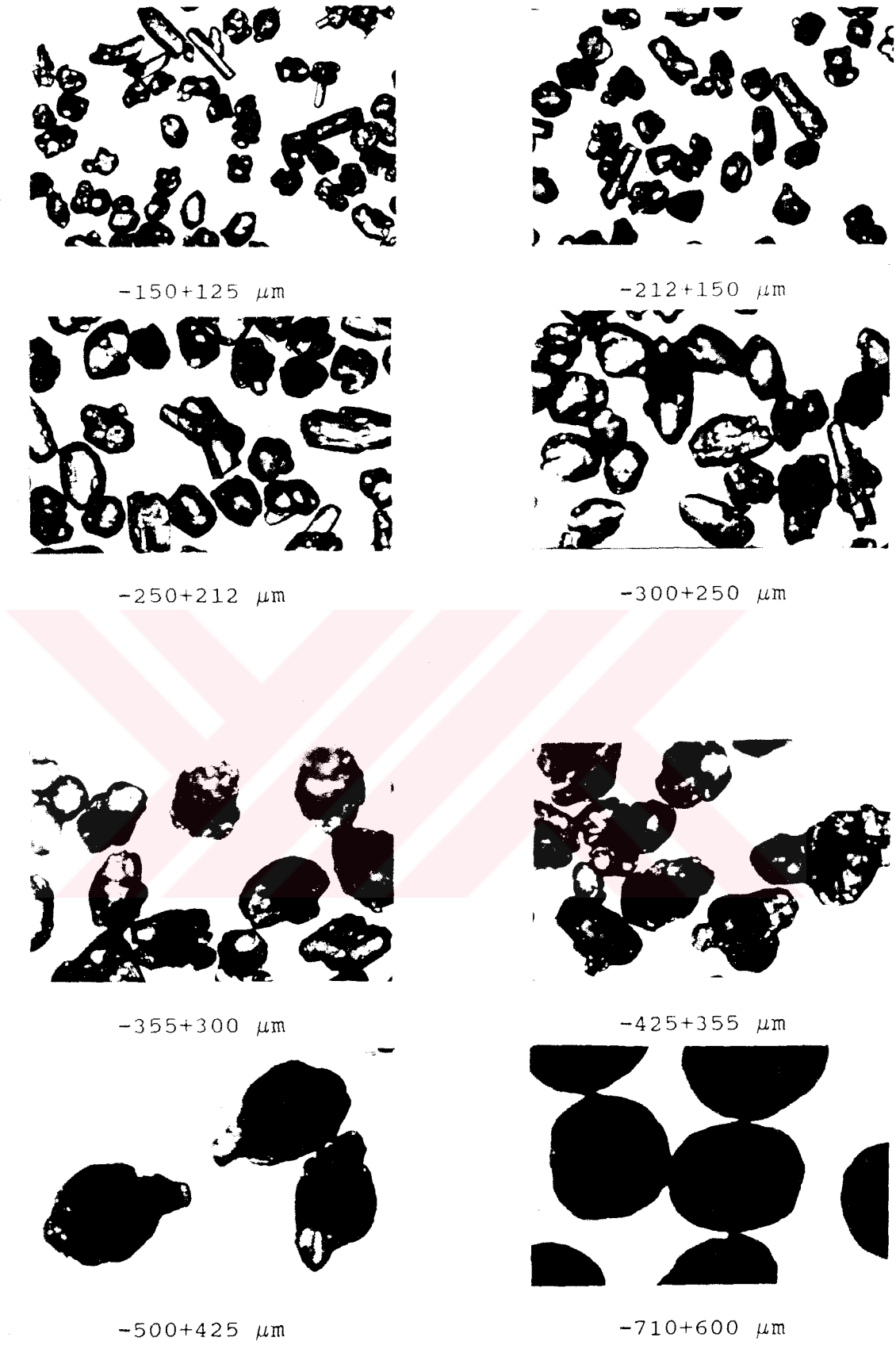
Besleme Çöz.Konsantrasyonu: 14.10 g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Kristalizasyon Sıcaklığı: 30.7 C
Ana Çözelti Konsantrasyonu: 6.25 g H_3BO_3 /100 g DÇ.	Bekleme Süresi : 0.5 h
Süspansiyon Yoğunluğu : 83.07 g H_3BO_3 /l Ber.Çöz.	Besleme Hızı : 3.7 l/h

L	L_{ort}	ΔL	ΔW	n	Ln n
+600	655	110	2,827615	5313	8,578
+500	550	100	17,65962	61659	11,029
+425	462,5	75	20,35212	159338	11,979
+355	390	70	24,32768	340343	12,738
+300	327,5	55	22,89791	688505	13,442
+250	275	50	6,858635	383157	12,856
+212	231	38	2,28202	283014	12,553
+180	196	32	1,175996	283528	12,555
+150	165	30	0,513027	221144	12,307

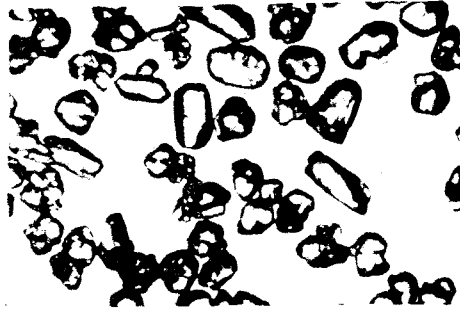


Şekil D.25 100 ppm N100 Polielektroliti Varlığında Yapılan MSMPR Deneyine Ait Sayı Yoğunluğu Değerlendirmesi

EK.E Saf Ortamda, ve Değişik Polielektrolit Cins ve
Konsantrasyonlarında Yapılan MSMPR Deneylerinde,
Elde Edilen Borik Asit Kristallerinin Mikroskop
Fotografları



Şekil E.1 Saf Çözelti Kullanılarak, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-180+150 µm



-250+212 µm

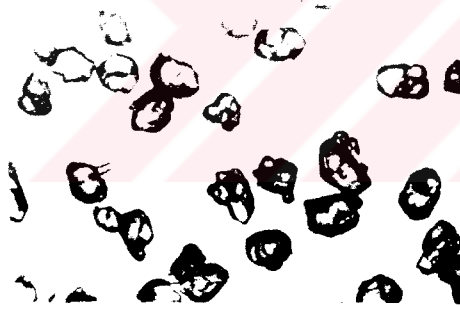


-425+355 µm

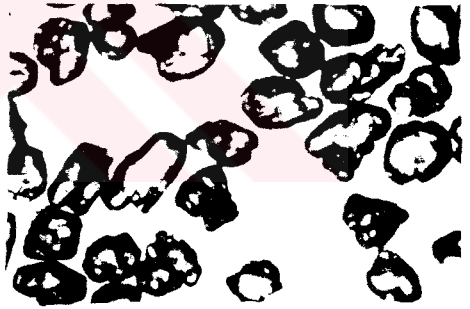


-500+425 µm

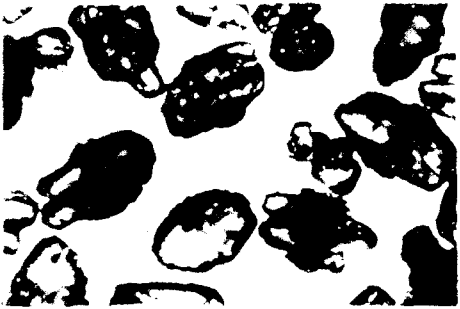
Şekil E.2 10 ppm PRP6923 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-150+125 µm



-212+180 µm

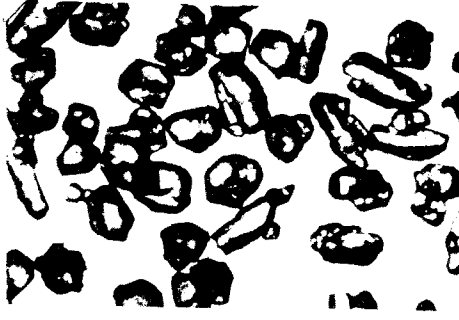


-300+250 µm



-425+355 µm

Şekil E.3 50 ppm PRP6923 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



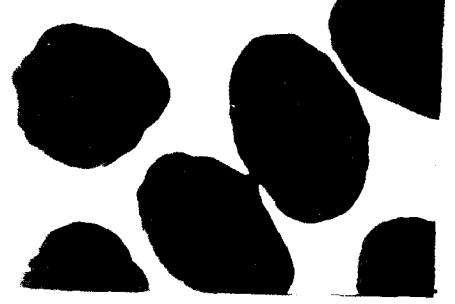
-180+150 μm



-250+212 μm



-355+300 μm



-500+425 μm

Şekil E.4 100 ppm PRP6923 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-150+125 μm



-212+180 μm

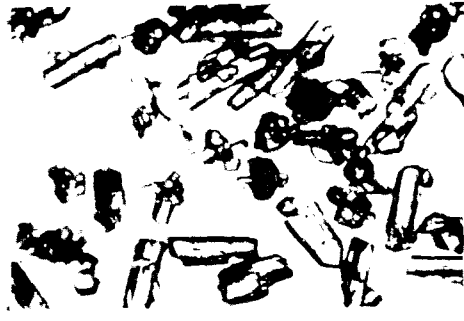


-300+250 μm

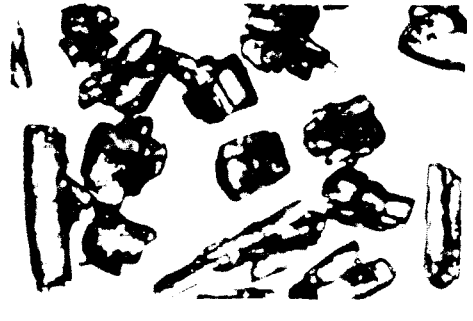


-425+355 μm

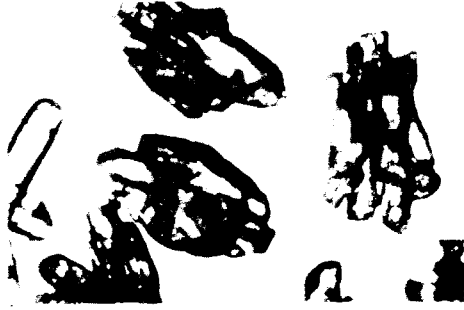
Şekil E.5 10 ppm EM949 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-150+125 μm



-250+212 μm



-425+355 μm



-600+500 μm

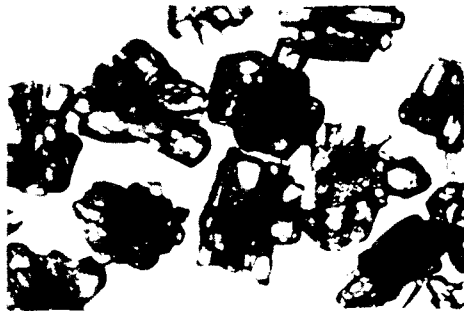
Şekil E.6 50 ppm EM949 Varlığında, MSMPR Tipi
Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-180+150 μm



-250+212 μm



-355+300 μm



-600+500 μm

Şekil E.7 100 ppm EM949 Varlığında, MSMPR Tipi
Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-180+150 μm



-250+212 μm



-425+355 μm



-600+500 μm

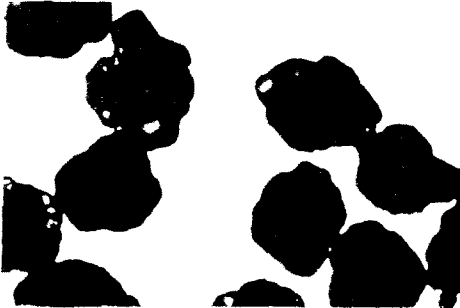
Şekil E.8 10 ppm FL18 Varlığında, MSMPR Tipi
Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



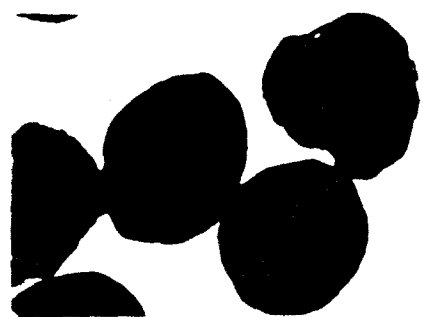
-150+125 μm



-250+212 μm



-355+300 μm

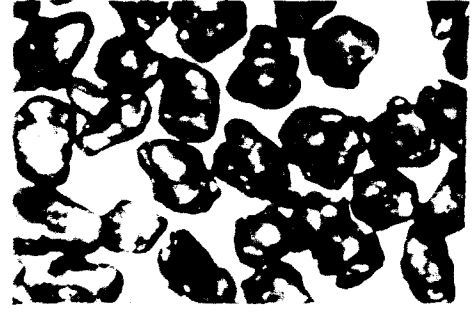


-600+500 μm

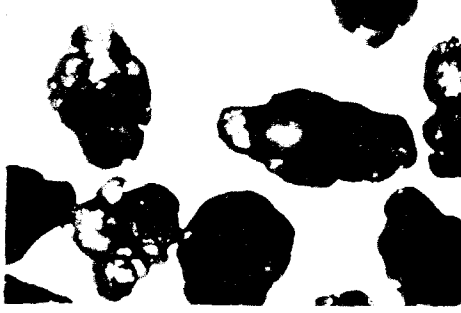
Şekil E.9 50 ppm FL18 Varlığında, MSMPR Tipi
Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



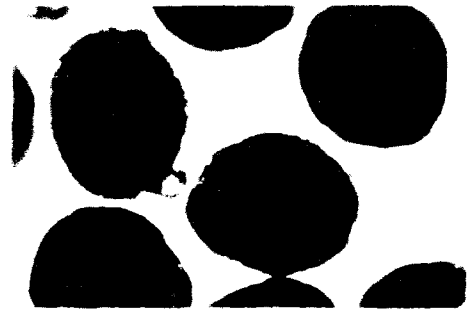
-212+180 μm



-300+250 μm



-425+355 μm



-710+600 μm

Şekil E.10 100 ppm FL18 Varlığında, MSMR Tipi
Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-212+180 μm



-250+212 μm

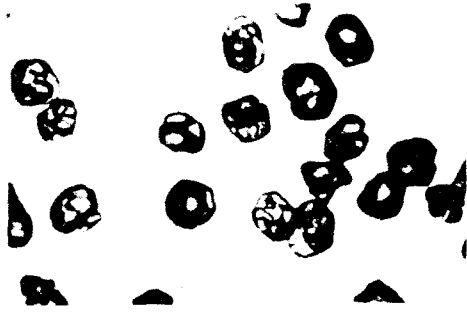


-355+300 μm



-500+425 μm

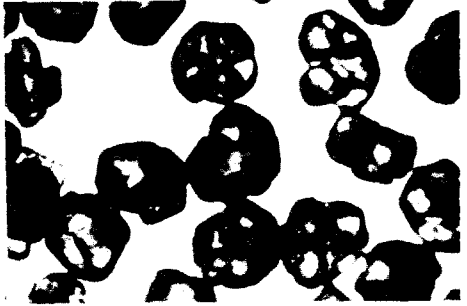
Şekil E.11 10 ppm CatFlocDL Varlığında, MSMR Tipi
Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-150+125 μm



-250+212 μm

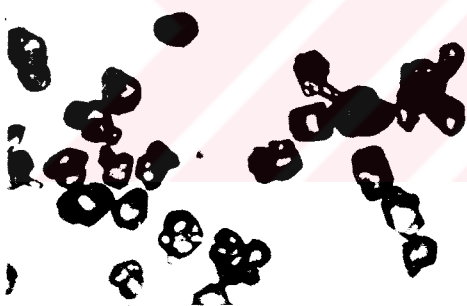


-300+250 μm

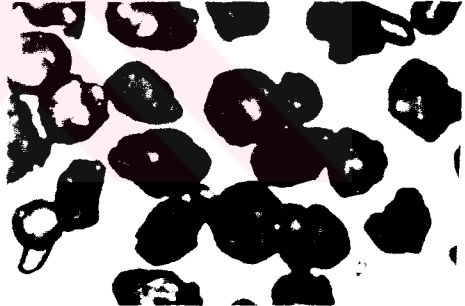


-600+500 μm

Şekil E.12 50 ppm CatFlocDL Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



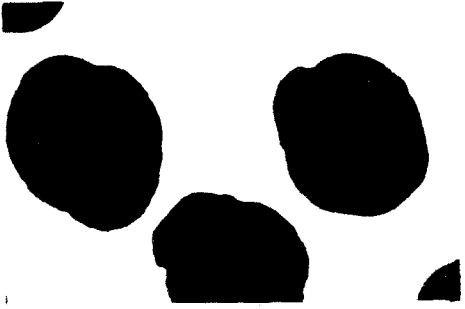
-150+125 μm



-250+212 μm

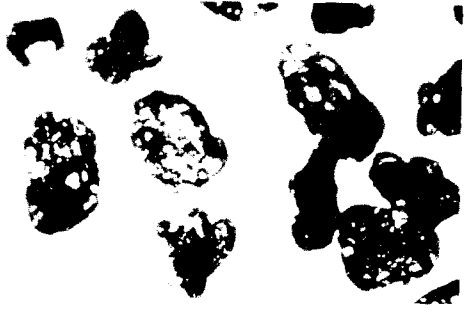


-355+300 μm



-600+500 μm

Şekil E.13 100 ppm CatFlocDL Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-250+212 μm



-500+425 μm

Şekil E.14 25 ppm WT2479 Varlığında, MSMPR Tipi
Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-300+250 μm

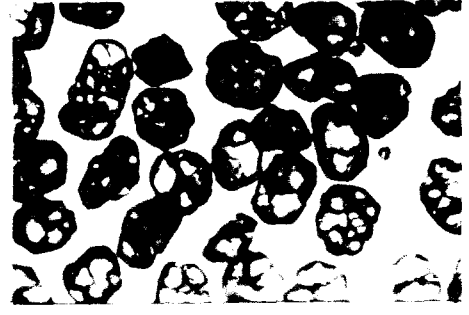


-425+355 μm

Şekil E.15 100 ppm WT2479 Varlığında, MSMPR Tipi
Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



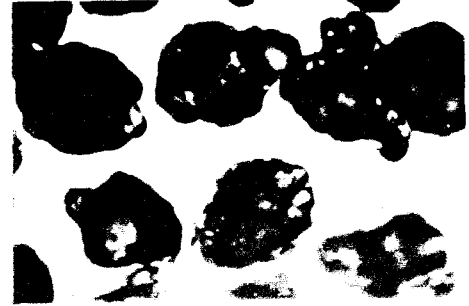
-150+125 μm



-212+180 μm



-300+250 μm



-425+355 μm

Şekil E.16 10 ppm FO4115 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



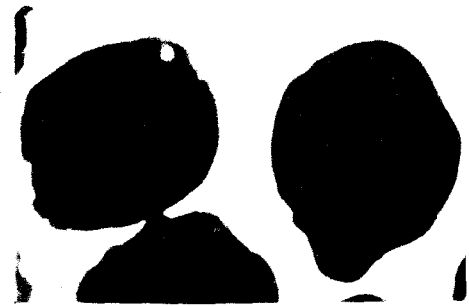
-250+212 μm



-300+250 μm



-425+355 μm

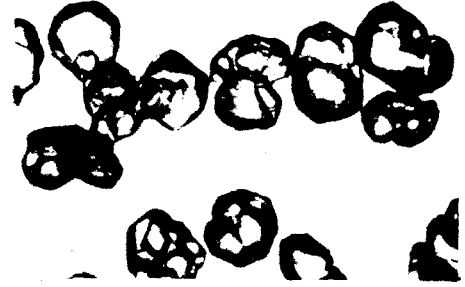


-710+600 μm

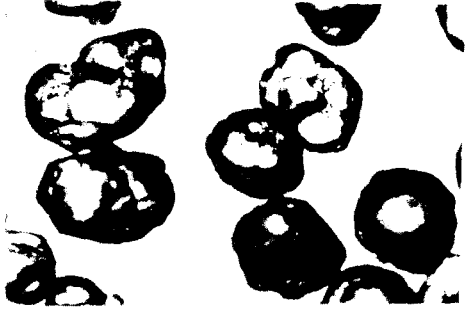
Şekil E.17 50 ppm FO4115 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-150+125 μm



-250+212 μm

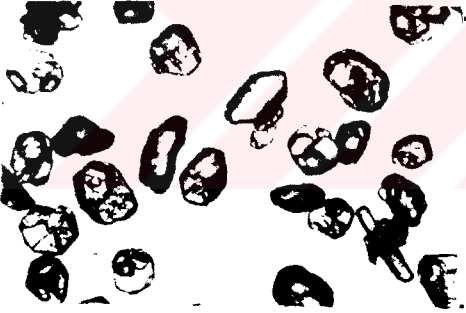


-355+300 μm

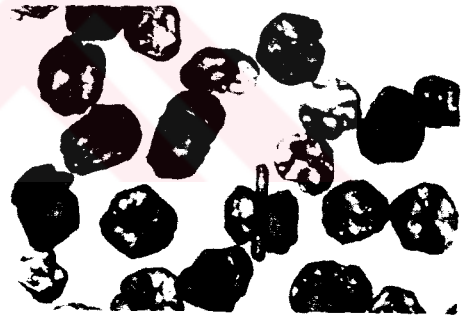


-500+425 μm

Şekil E.18 100 ppm FO4115 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



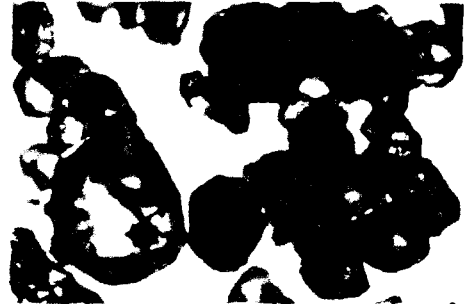
-180+125 μm



-250+212 μm



-425+355 μm

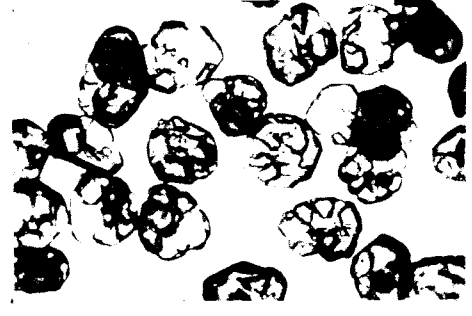


-710+600 μm

Şekil E.19 10 ppm N100 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-150+125 μm



-212+180 μm



-355+300 μm

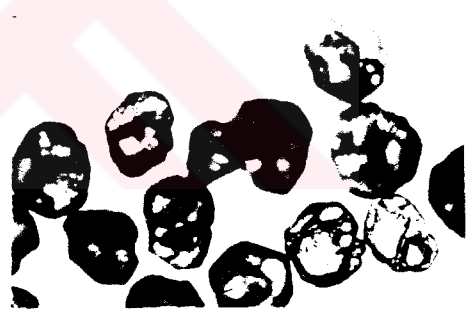


-500+425 μm

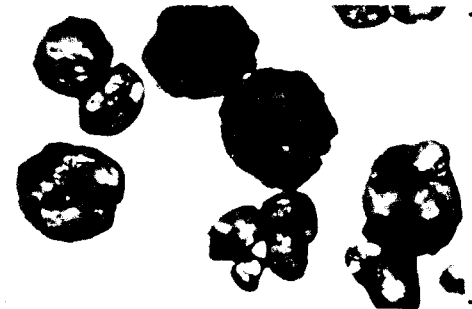
Şekil E.20 50 ppm N100 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri



-212+180 μm



-300+250 μm



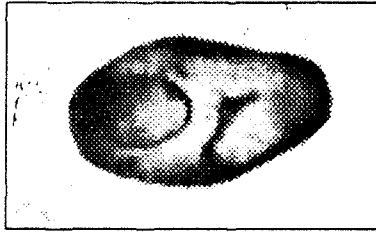
-425+355 μm



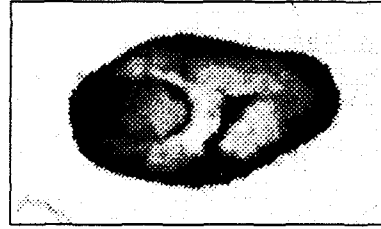
-710+600 μm

Şekil E.21 100 ppm N100 Varlığında, MSMPR Tipi Kristalizörde Üretilen Borik Asit Kristalleri

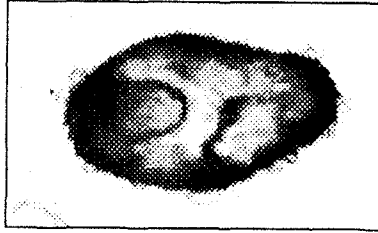
EK.F Durgun Ortamada, Tek Kristal Büyüme Hücresinde, Saf Ortamda ve Değişik Polielektrolitler Varlığında, Aşı Kristalinden ve Nükleiden Kademeden Büyütülmüş Borik Asit Kristallerin Mikroskop Fotoğrafları



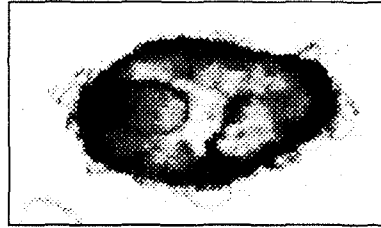
t=0. Dakika



t=10. Dakika

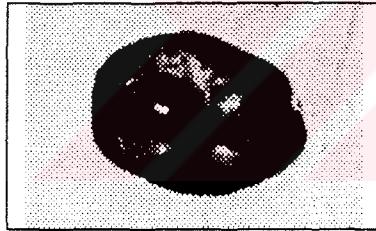


t=15. Dakika

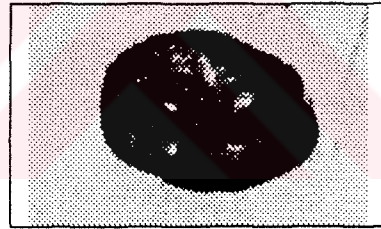


t=20. Dakika

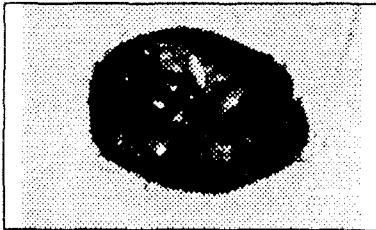
Şekil F.1 Durgun Çözelti Ortamında Saf Çözeltiden ($\Delta C = 0.2851$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) -500+425 μm Tane Boyutuna Sahip Borik Asit Kristalinin Büyüme Şekli



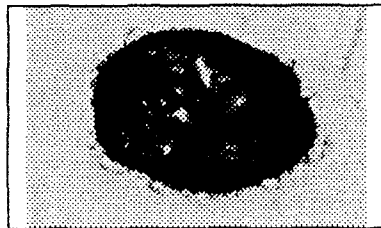
t=0. Dakika



t=10. Dakika

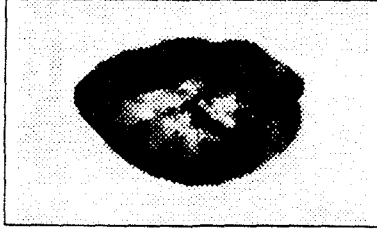


t=15. Dakika



t=20. Dakika

Şekil F.2 Durgun Çözelti Ortamında 50 ppm N100 varlığında ($\Delta C = 0.1531$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) -500+425 μm Tane Boyutuna Sahip Borik Asit Kristalinin Büyüme Şekli



t=0. Dakika



t=10. Dakika

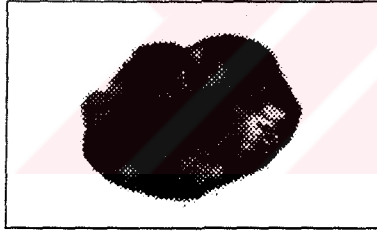


t=15. Dakika

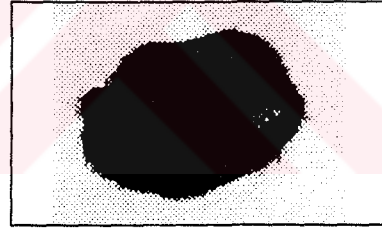


t=20. Dakika

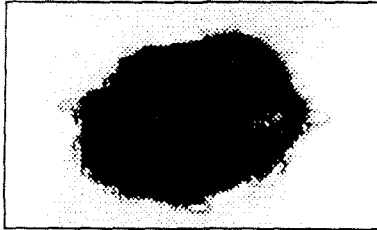
Şekil F.3 Durgun Çözelti Ortamında 50 ppm FO4115 Varlığında ($\Delta C=0.4368$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) -500+425 μm Tane Boyutuna Sahip Borik Asit Kristalinin Büyüme Şekli



t=0. Dakika



t=10. Dakika

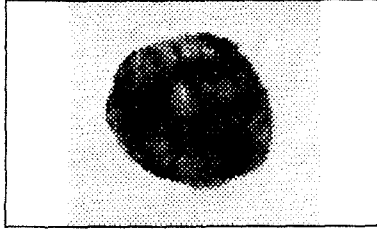


t=15. Dakika

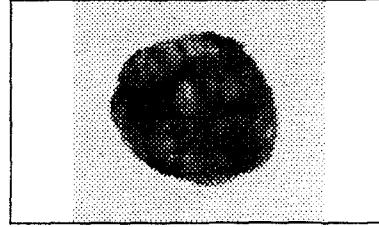


t=20. Dakika

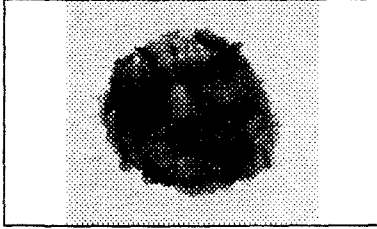
Şekil F.4 Durgun Çözelti Ortamında 50 ppm WT2479 Varlığında ($\Delta C=0.2854$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) -500+425 μm Tane Boyutuna Sahip Borik Asit Kristalinin Büyüme Şekli



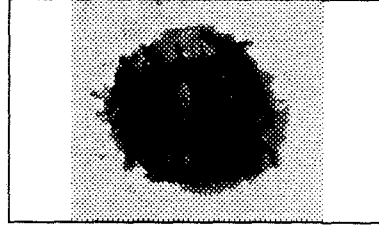
t=0. Dakika



t=10. Dakika

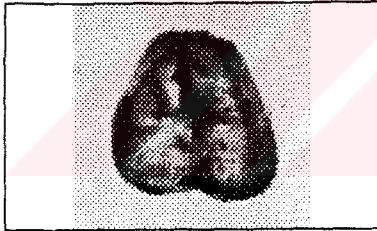


t=15. Dakika

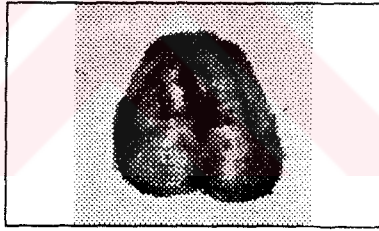


t=20. Dakika

Şekil F.5 Durgun Çözelti Ortamında 10 ppm CatFlocDL Varlığında ($\Delta C=0.3488$ g $H_3BO_3/100$ g DÇ) -500+425 μm Tane Boyutuna Sahip Borik Asit Kristalinin Büyüme Şekli



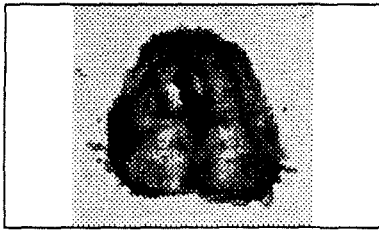
t=0. Dakika



t=10. Dakika

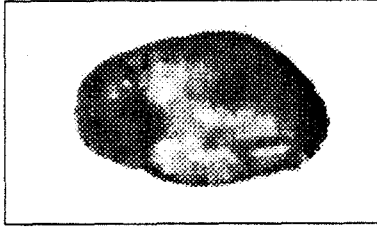


t=15. Dakika

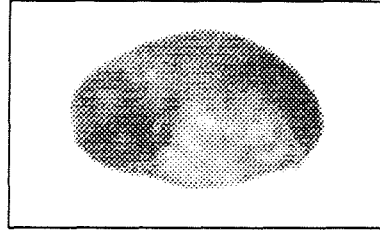


t=20. Dakika

Şekil F.6 Durgun Çözelti Ortamında 50 ppm CatFlocDL Varlığında ($\Delta C=0.3432$ g $H_3BO_3/100$ g DÇ) -500+425 μm Tane Boyutuna Sahip Borik Asit Kristalinin Büyüme Şekli



t=0. Dakika



t=10. Dakika

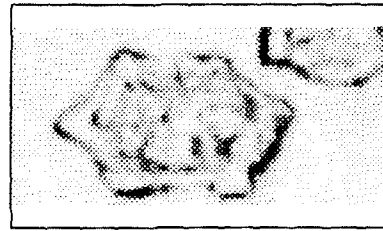
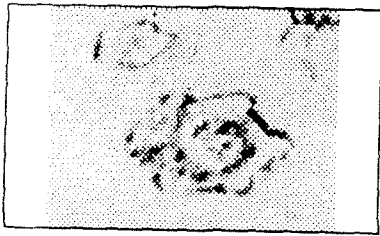
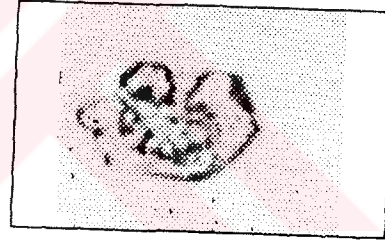
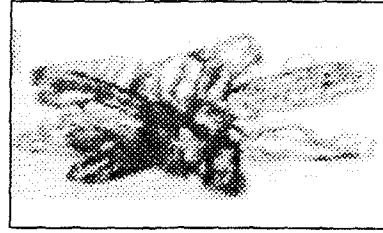
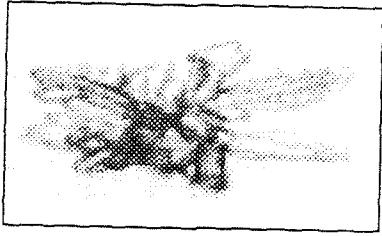


t=15. Dakika

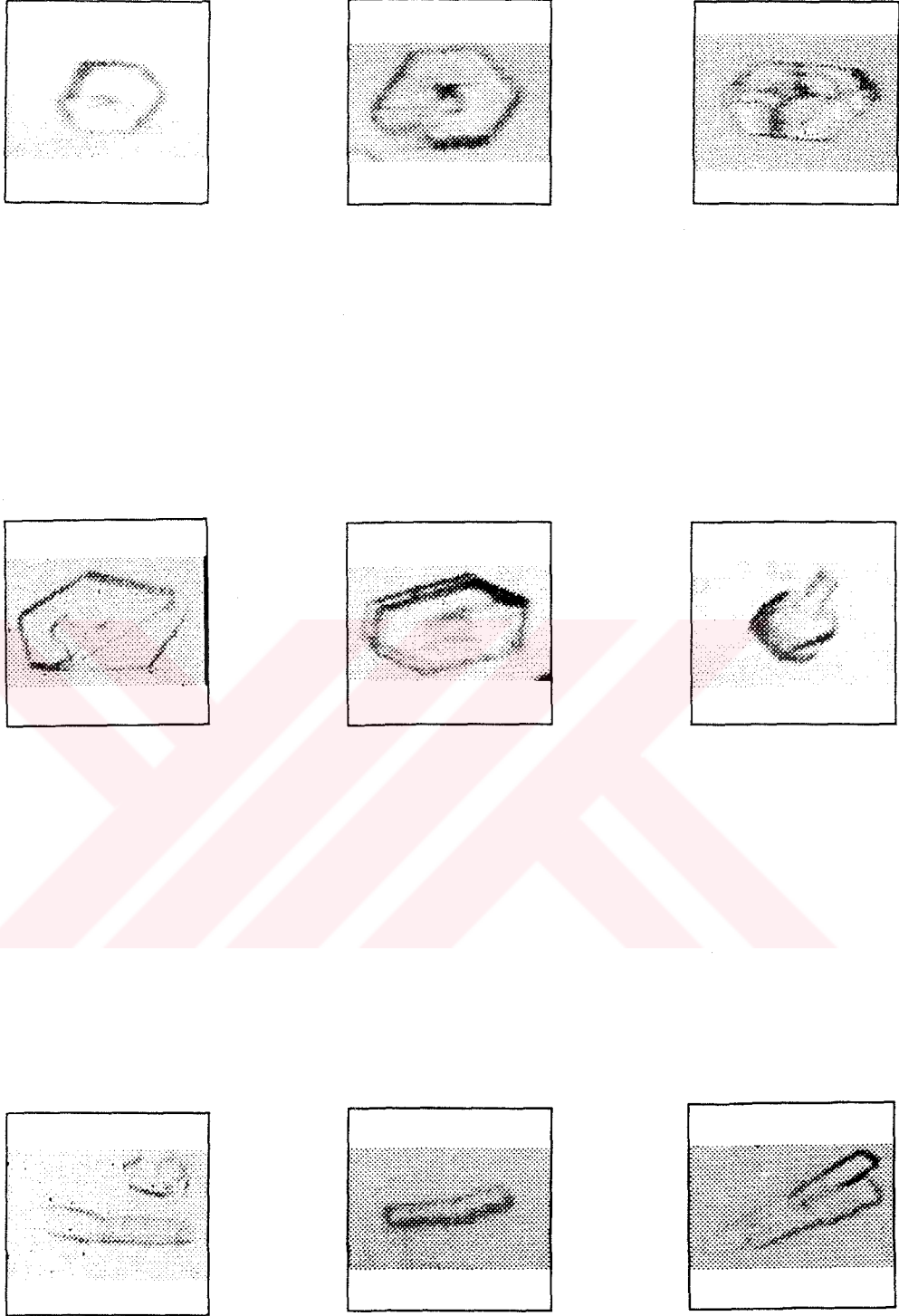


t=20. Dakika

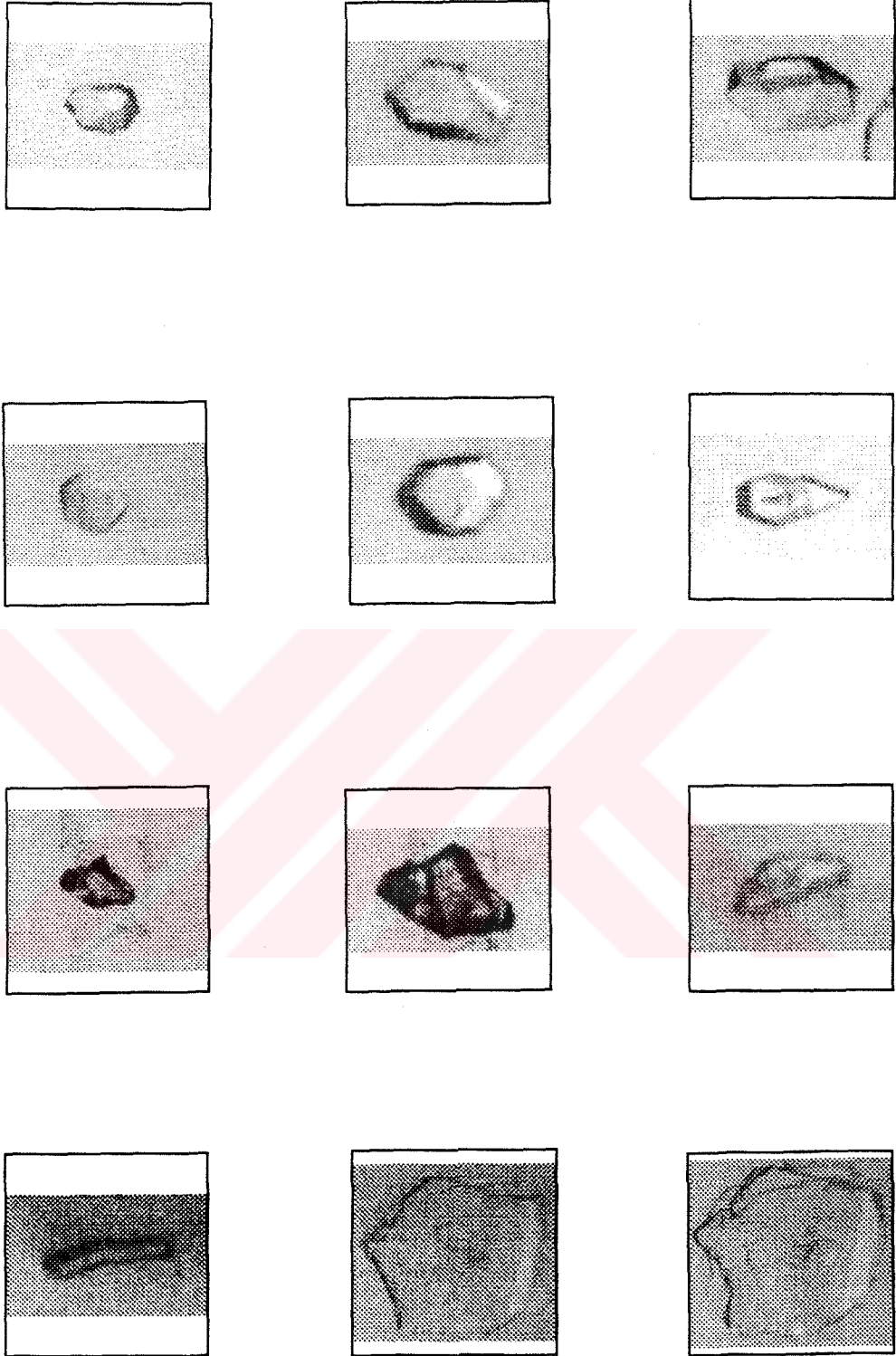
Şekil F.7 Durgun Çözelti Ortamında 100 ppm CatFlocDL Varlığında ($\Delta C=0.3496$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) -500+425 μm Tane Boyutuna Sahip Borik Asit Kristalinin Büyüme Şekli



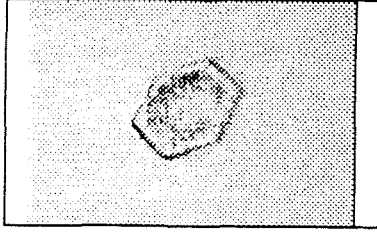
Şekil F.8 Durgun Çözelti Ortamında Saf Çözeltiden
($\Delta C = 0.3217$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) Nüklei
Boyutundan Büyüyen Borik Asit Kristalleri



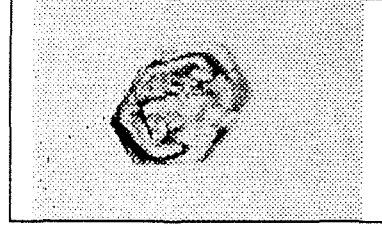
Şekil F.9 Durgun Çözelti Ortamında 50 ppm FO4115 Varlığında ($\Delta C=0.3217$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) Nüklei Boyutundan Büyüyen Borik Asit Kristalleri



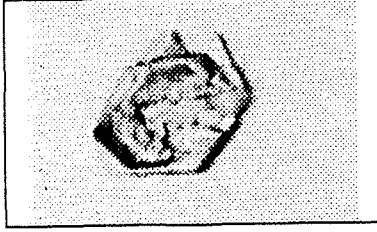
Şekil F.10 Durgun Çözelti Ortamında 50 ppm N100 Varlığında ($\Delta C = 0.3217$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) Nüklei Boyutundan Büyüyen Borik Asit Kristalleri



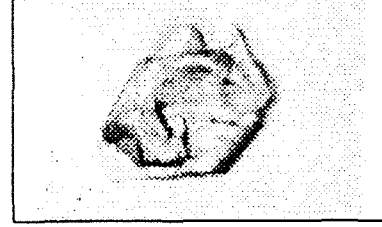
t=0. Dakika



t=15. Dakika



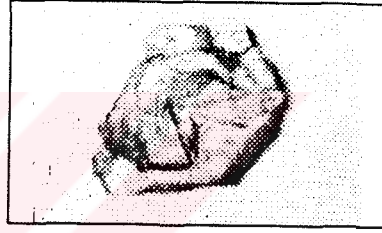
t=30. Dakika



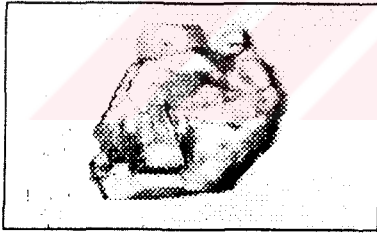
t=45. Dakika



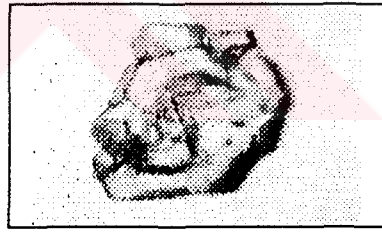
t=60. Dakika



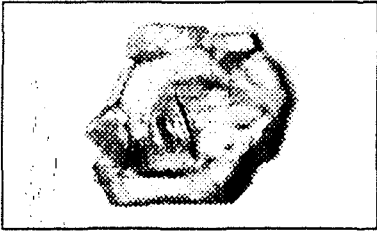
t=75. Dakika



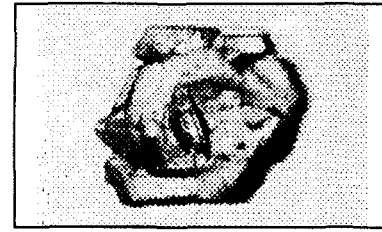
t=90. Dakika



t=120. Dakika



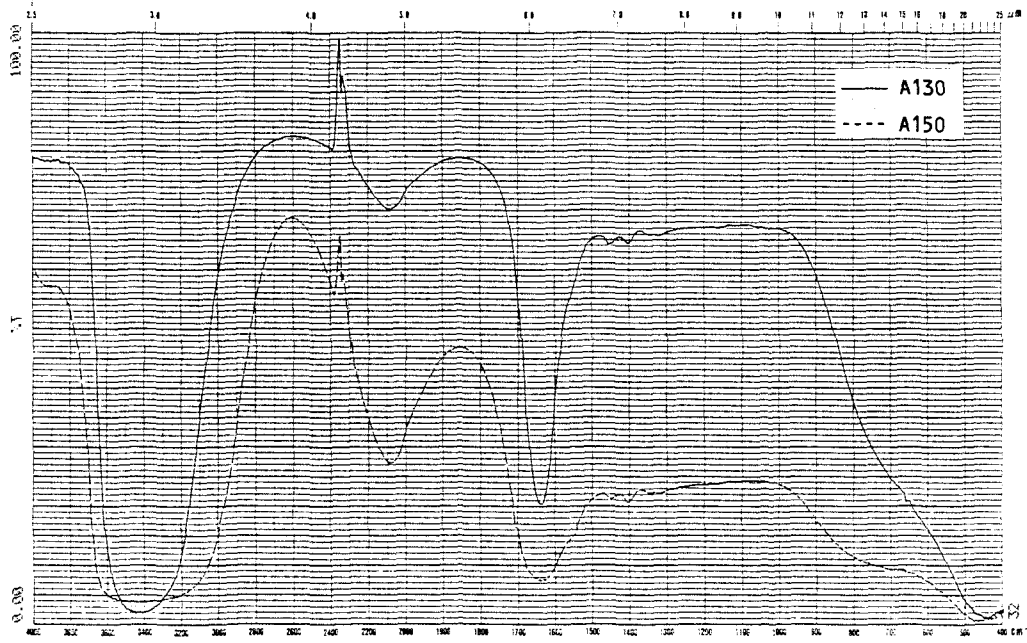
t=150. Dakika



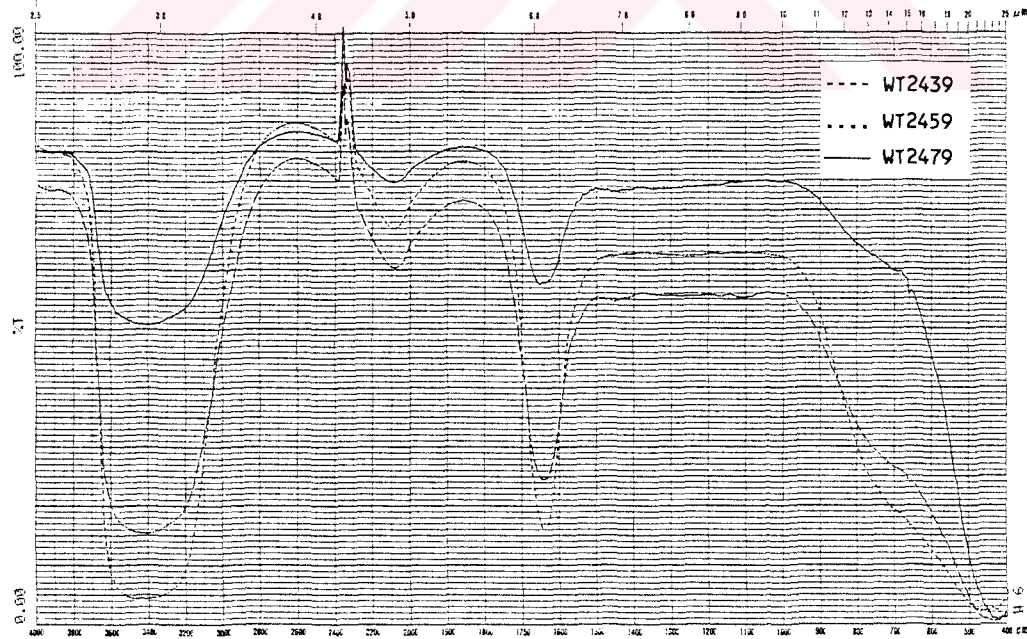
t=180. Dakika

Şekil F.11 Durgun Çözelti Ortamında 50 ppm FO4115 Varlığında ($\Delta C=0.2841$ g H_3BO_3 /100 g DÇ) Tek Bir Borik Asit Nükleisinin Büyüme Adımları

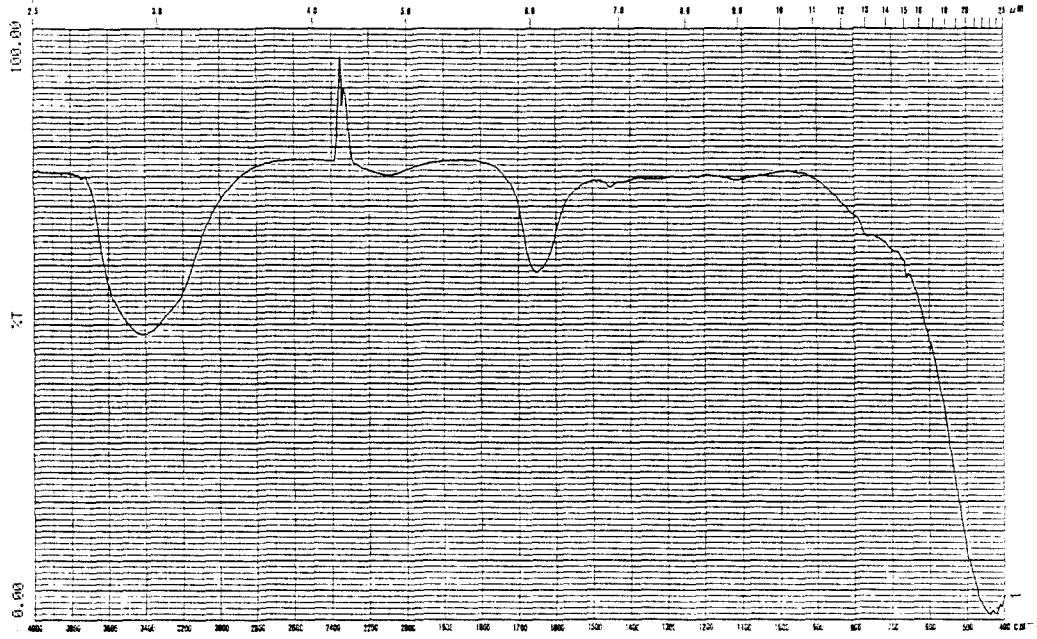
EK.G Deneylerde Kullanılan Polielektrolitlerin IR
Spekturumları



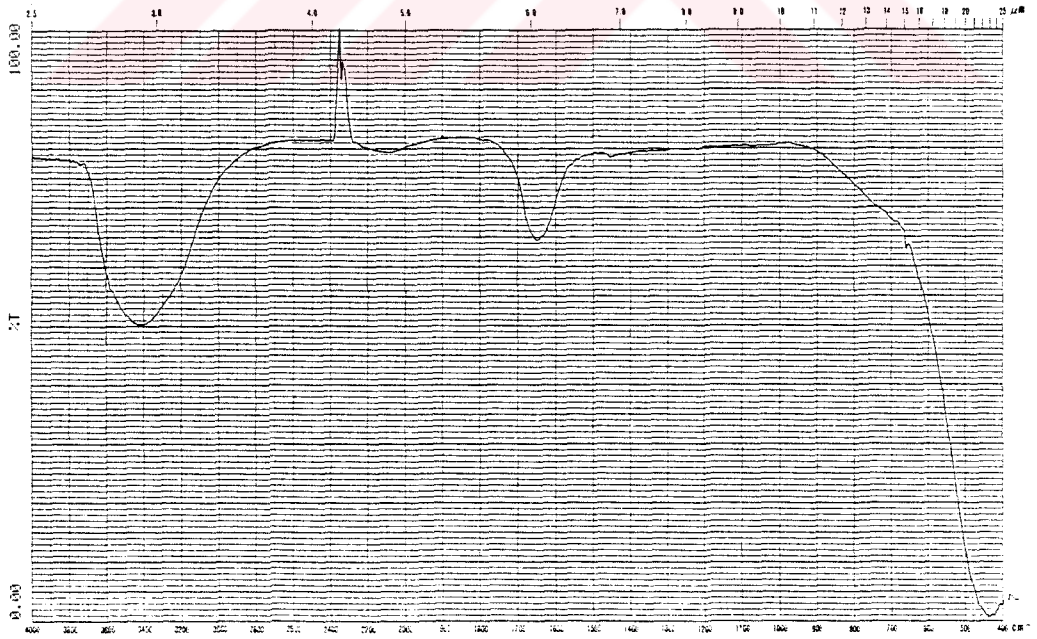
Şekil G.1 A130 ve A150 Polielektrolitlerinin IR Spektrumları



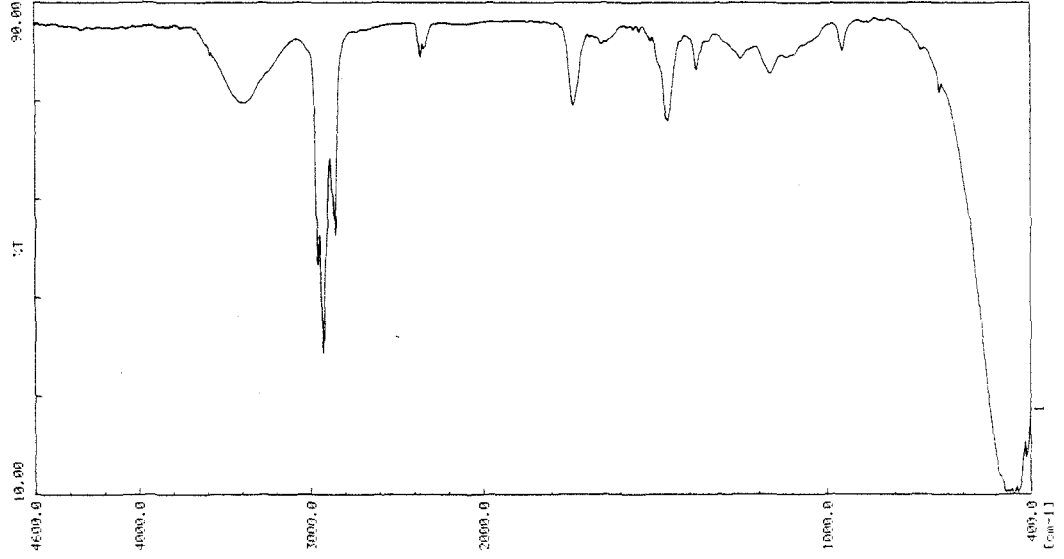
Şekil G.2 WT2439, WT2479 ve WT2479 Polielektrolitlerinin IR Spektrumları



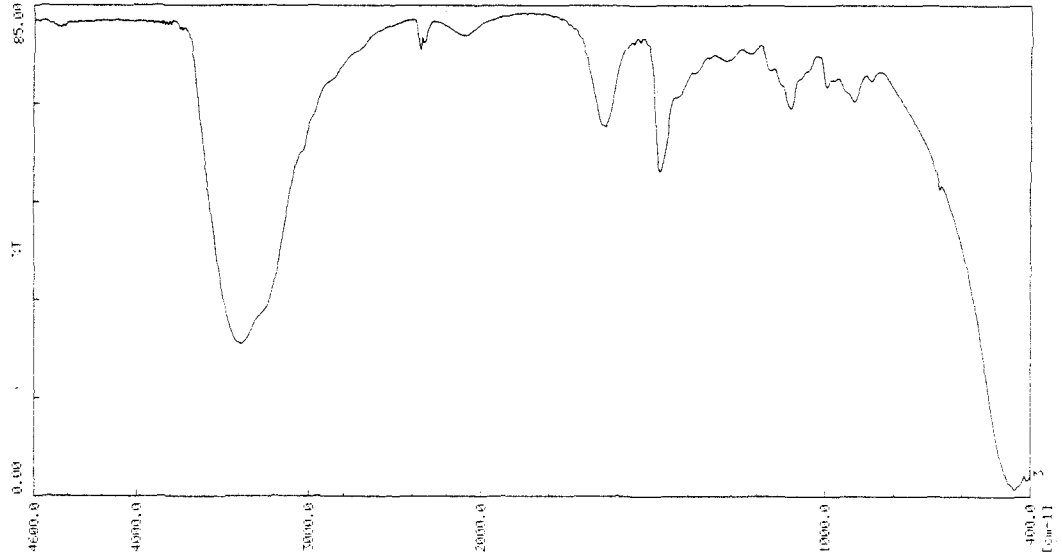
Şekil G.3 N100 Polielektrolitinin IR Spektrumu



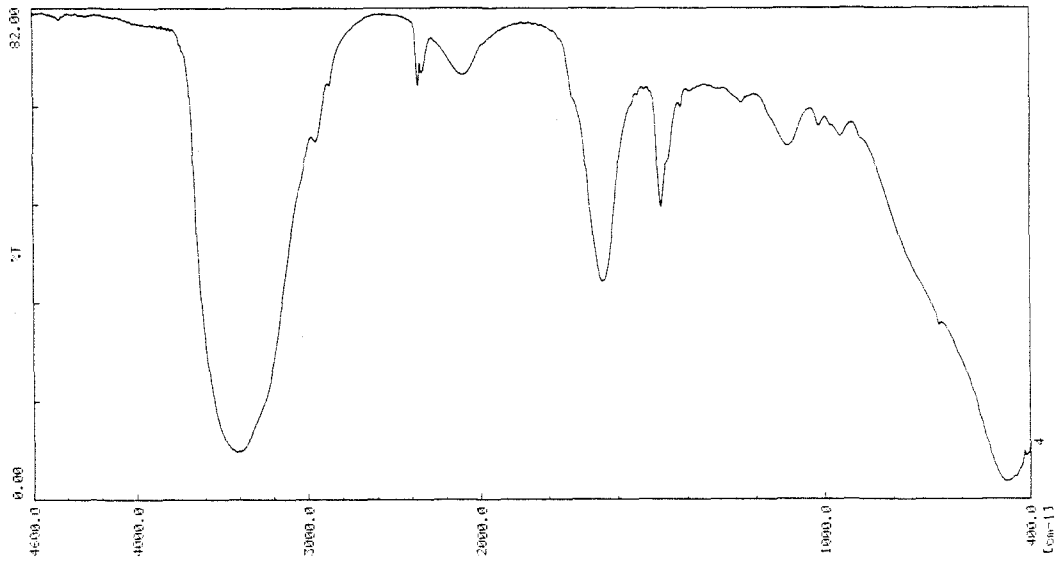
Şekil G.4 FO4115 Polielektrolitinin IR Spektrumu



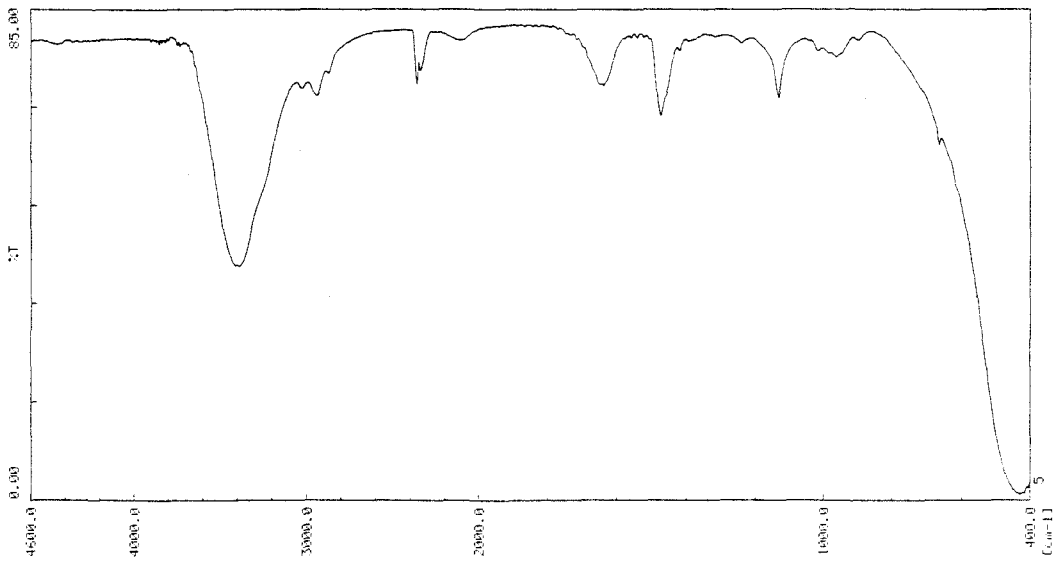
Şekil G.5 EM949 Polielektrolitinin IR Spektrumu



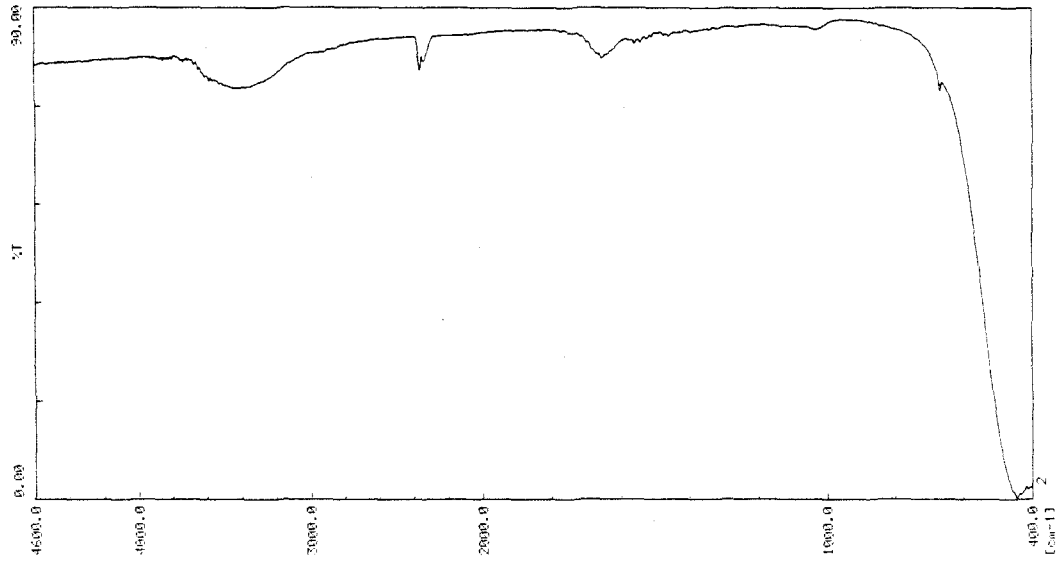
Şekil G.6 FL18 Polielektrolitinin IR Spektrumu



Şekil G.7 CatFlocTL Polielektrolitlerinin IR Spektrumu



Şekil G.8 CatFlocDL Polielektrolitinin IR Spektrumu



Şekil G.9 PRP6923 Polielektrolitinin IR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Perviz Sayan, 1965'te İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini İran İlkokulunda, orta öğrenimini Gedikpaşa Ortaokulu ve İstanbul Pertevniyal Lisesi'nde tamamladı. 1982 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi'nin Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 1986 yılında aynı fakülteden kimya mühendisi olarak mezun oldu. 1986 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programında başladığı yüksek lisans öğrenimini, 1989'da tamamladı ve aynı yıl doktora öğrenimine başladı. 1988 yılından bu yana, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.