

14089

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM PERBORAT KRİSTALİZASYONUNUN STOKİOMETRİK
VE STOKİOMETRİK OLMAYAN ŞARTLARDA İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Y.Müh.G.Yıldız YÜKSEL

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Ekim 1988

Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Ocak 1989

Tez Danışmanı

: Doç.Dr.A.Nusret BULUTCU

Diğer Jüri Üyeleri

: Doç.Dr.A.Oğuz RECEPOĞLU

Doç.Dr. Bedri D. EMİR

OCAK, 1989

ÖNSÖZ

Dünyanın en zengin bor yataklarına sahip olan ülkemizde, hammaddenin mamul madde haline getirilmesinde uygulanan endüstriyel üretimlerden biri, sodyum perborattır. Yabancı teknoloji ile kurulan 20.000 ton/yıl kapasiteli Etibank Bandırma sodyum perborat tesisindeki üretimin, bilimsel çalışmalarla desteklenerek gerekli bilgi birikiminin temini zorunlu görüldüğü için bu çalışma yürütülmüştür.

Bu çalışmanın yürütülmesi için gerekli her türlü imkanı sağlayan, çalışmamın her aşamasında çok büyük emeği geçen, yakın ilgisini ve kıymetli yardım ve desteğini esirgemeyen hocam, Sayın Doç.Dr.A. Nusret BULUTÇU'ya bu vesile ile teşekkür edebilmek benim için büyük bir görev ve mutluluktur.

Bu çalışmaya başlamamı sağlayan, yakın ilgi ve desteğini gördüğüm hocam, Sayın Prof.Dr. Raşit TOLUN'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yaşantımın her safhasında olduğu gibi, bu çalışmada da her türlü maddi ve manevi yardımlarını gördüğüm, bana sonsuz emekleri geçen annem, babam ve kardeşlerime, tüm çalışmam boyunca sabır ve feragat gösteren, bana destek olan eşime derin şükranlarımı sunarım.

Samimi ilgi ve yardımlarından dolayı değerli mesai arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür edebilmek benim için büyük bir mutluluktur.

Ayrıca, bu çalışma sırasında tecrübelerinden yararlandığım, yardımlarını gördüğüm Etibank Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları Müessesesi elemanlarına ve çalışmamın daktilo edilmesinde gösterdiği özen ve gayretlerinden dolayı Sayın Zekiye ŞERMET'e burada da teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

NOTASYON LİSTESİ	v
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. SODYUM PERBORAT ÜRETİMİ ÜZERİNDE GENEL BİLGİLER	4
2.1. Sodyum Perboratlar	4
2.2. Sodyum Perborat Tetrahidrat Üretim Yöntemleri	7
2.2.1. Metaborat Yöntemi İle Sodyum Perborat Üretimi	7
2.3. Sodyum Perborat Tetrahidrat Ürününü Karakterize Eden Özellikler	11
2.4. Deterjan Sanayiine Uygun Sodyum Perborat Tetrahidrat Üretimi İçin Geliştirilen Yöntemler	14
2.5. Literatür Çalışmalarının Değerlendirilmesi	22
BÖLÜM 3. DENEYSEL TEKNİĞİN TEORİK ESASLARI	25
3.1. Sayı Yoğunluğu Teorisi	26
3.2. MSMPR Kristalizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	29
3.3. Sayı Yoğunluğu Teorisinden Sapmalar	31
3.4. Deneysel Tekniklerin Seçimi	34
BÖLÜM 4. DENEYSEL TEKNİKLER VE ANALİTİK YÖNTEMLER	36
4.1. Deneylerde Kullanılan MSMPR Tipi Kristalizör	36
4.2. Nükleasyon Hızı Ölçüm Tekniği	39
4.3. Saf Reaktanların Hazırlanması	42
4.3.1. Saf Hidrojen Peroksit Çözeltisinin Hazırlanması	42
4.3.2. Saf Sodyum Metaborat Çözeltisinin Hazırlanması	42
4.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri	43
4.4.1. Kimyasal Analiz Yöntemleri	43
4.4.2. Fiziksel Analiz ve Kalite Kontrol Yöntemleri	44
BÖLÜM 5. DENEYSEL KISIM	48
5.1. MSMPR Tipi Kristalizasyonla Yapılan Deneyler	48
5.1.1. Stokiyometrik Ortamda Kristalizasyon	48
5.1.2. pH=10.17'de NaBO ₂ Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon	50
5.1.3. pH=10.4'de NaBO ₂ Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon	52
5.1.4. pH=10.6'da NaBO ₂ Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon	53
5.1.5. pH=10.0'da NaBO ₂ ve Na ₂ B ₄ O ₇ Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon	54

5.1.6. pH=10.4'de NaBO ₂ ve Na ₂ B ₄ O ₇ Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon	55
5.2. Nükleasyon Ölçümleri	57
BÖLÜM 6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	61
KAYNAKLAR	66
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ	109



NOTASYON LİSTESİ

A	: Sabit	-
B	: Nükleasyon hızı	kg/m ³ .h
b	: Soğuma hızı	°C/h
c	: Çözelti konsantrasyonu	kg/kg çözelti
c*	: Verilen sıcaklıktaki denge konsantrasyonu	kg/kg çözelti
Δc	: Aşırı doymuluk (konsantrasyon itici gücü)	kg/kg çözelti
Δc _{max.}	: Maksimum aşırı doymuluk	kg/kg çözelti
G	: Kristal lineer büyüme hızı	m/h
g	: Kristal büyüme hız mertebesi	-
i	: Kinetik mertebe (l/g)	-
k _G	: Kristal büyüme hız sabiti	kg ^{1-g} .m ^{3g-2} .h ⁻¹
k _N	: Nükleasyon hız sabiti	kg ^{1-l} .m ^{3l-3} .h ⁻¹
L	: Kristal boyutu	cm
$\bar{L}$	: Ortalama kristal boyutu	cm
ΔL	: İki elek arasındaki açıklık farkı (elek açıklığı)	cm
ℓ	: Nükleasyon hız mertebesi	-
M _T	: Süspansiyon yoğunluğu	g katı/ml berrak çözelti
n	: Sayı yoğunluğu	adet/cm (ml berrak çözelti)
n ^o	: Nüklei yoğunluğu	adet/cm (ml berrak çözelti)
Q	: Volumetrik debi	m ³ /h
R _G	: Kristal büyüme hızı	kg/m ² .s
S	: Aşırı doymuluk oranı	-
T	: Sıcaklık	°C
ΔT _{max.}	: Maksimum aşırı soğuma	°C
t	: Zaman	h
V	: Hacim	cm ³ veya ℓ
W	: Ağırlık	g

ΔW	: Elek fraksiyonu ağırlığı	g
Y	: Yüzey alanı	cm ²
α	: Hacim şekil faktörü	-
α_m	: Ağırlıklı şekil faktörü	-
ρ_s	: Katı yoğunluğu	g/cm ³
τ	: Ortalama kalma süresi	h



ÖZET

Sodyum metaborat ve hidrojen peroksit hammaddeleri kullanılarak kimyasal yöntemle sodyum perborat tetrahidrat üretiminde, kristalizasyon şartlarına hammadde oranlarının etkisini inceleyen herhangi bir bilimsel yayın literatürde mevcut değildir. Bu çalışmada bu eksikliği gidermek için, stokiometrik şartlardaki ve, metaborat ve boraks fazlalığı olacak şekilde stokiometrik olmayan şartlardaki kristalizasyonlar incelenerek en uygun teknolojik üretim şartları bilimsel yöntemlerle açıklanmaya çalışılmıştır.

Çalışmada, sürekli karıştırmalı ve sürekli ürün çekişli kristalizasyon deneyleri gerçekleştirilerek, endüstriyel üretimle benzeşim sağlanmaya çalışılmıştır. Kristalizasyonlardan elde edilen ürünlerin elek analizi sonuçları sayı yoğunluğu teorisi kullanılarak değerlendirilmiş ve bu sonuçlar, nükleasyon hız ölçümleri ile desteklenmiştir. Bu kristalizasyonlarda, döküm yoğunluğu, mekanik mukavemet gibi endüstri açısından önemli olan fiziksel özellikler de incelenmiştir.

Bu araştırma sonucunda, stokiometrik ortamdaki kristalizasyonun nükleasyona yatkın olduğu, kristalizasyon çözeltisindeki metaborat fazlalığının artışının kinetik mertebede azalmaya, boraks miktarındaki artışın ise kinetik mertebedeki artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Kinetik mertebenin azalması, ürünün ortalama partikül boyutunu artırdığı için sodyum perborat üretiminde metaborat fazlalığının gerekliliği ispatlanmıştır.

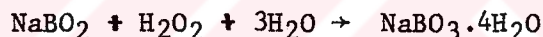
Ortalama partikül boyutu, partikül şekli ve dağılımı, döküm yoğunluğu ve mekanik mukavemet gibi ürün kalitesini belirleyen tüm faktörler gözönüne alındığında, kristalizasyon ana çözeltisinde 27 gram/litre civarında NaBO_2 ve 5 gram/litre civarında $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren ve pH'ın 10.40'da tutulduğu kristalizasyonun üretim için en uygun durumu sağladığı tespit edilmiştir.

INVESTIGATION OF CRYSTALLIZATION OF SODIUM PERBORATE AT STOICHIOMETRIC AND NON-STOICHIOMETRIC CONDITIONS

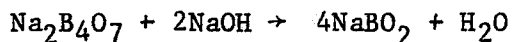
SUMMARY

In this study, crystallization kinetics of sodium perborate tetrahydrate which is produced by reaction crystallization from sodium metaborate and hydrogen peroxide, is studied in stoichiometric and non-stoichiometric conditions. For this purpose mixed suspension mixed product removal (MSMPR) crystallizer is used and products from this crystallizer are examined not only from the point of crystal size distribution but also from the point of some industrially important parameters such as particle shape, bulk density and mechanical resistance to abrasion and breakage. Excess of sodium metaborate and sodium tetra borate are used during the reaction crystallization in the non-stoichiometric part of this study.

Factors affecting the crystallization of sodium perborate tetrahydrate are numerous. Besides supersaturation ratio, mixing intensity, crystallization temperature and effects of impurities which are normally encountered in all crystallization processes, ratio of reactants in the following equation:



are also very important. In addition to this main equation, preparation of sodium metaborate from NaOH and borax by the following equation:



impose some additional parameters such as excess of borax or sodium hydroxide in metaborate solution. Excess of some reactants may result in different nucleation and crystal growth mechanism which in turn may influence the crystal size distribution and other physical properties.

Besides some impurities which may exist in reactants, some chemicals are added to hydrogen peroxide as stabiliser and inhibitors and these also may affect the crystallization kinetics depending on the kind and concentration. Similarly adding magnesium sulfate and sodium silicate to produce magnesium silicate in the crystallizer in order to stabilise the sodium perborate tetrahydrate affect the phenomena depending on the concentration of magnesium silicate and excess of one of the components.

Literature survey shows that present information about this subject is mainly in form of patent literature. Each patent deals with only one property of the product taking only one parameter, disregarding the other parameters. As it can be expected many

contradictory results exist in the literature because of the complexity of the system. No systematic research is performed up to the present time in order to quantify the different effects. The reason for this is the fact that no scientific base for this system has been established before. In order to construct main base, in this study crystallization of sodium perborate is performed by using extra pure components. In this pure media only stoichiometric conditions are changed to see the effect. After the establishment of this base, different impurities may be added deliberately to the system to see the final effect.

From the literature and from the industrial experiments, excess of hydrogen peroxide is known to cause porous crystals which have low bulk density. Since this type of structure is not preferred, excess of hydrogen peroxide was not used at the present work.

Particle size distribution of products from MSMPR reaction crystallizer are used to determine nuclei population density and the growth rate as it is shown in figure 3-2 using the well-known population balance theory. Results from three different retention times at the same stoichiometry permit the evaluation of the kinetic order i.e. the ratio of the order of nucleation to the order of crystal growth as shown in figure 3-3.

Figure 4-1 shows the MSMPR crystallizer system. Crystallizer has a 2.5 liter active volume and is equipped with four flow breakers. Spiral made of glass in the crystallizer acts both as a heat exchanger and also as an internal draft tube. Temperature inside the crystallizer is kept at $20 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ using a magnetic valve, a contact thermometer and a cryostat combination. A three-blade stirrer rotated at 720 rpm is used to maintain a homogeneous suspension in the crystallizer. 20%, w/w sodium metaborate solution is fed continuously at constant rate by using a diaphragm pump which is equipped with a pulsation dampener and working against the 6 bar back pressure in order not to change the feed rate by solution level at the feed tank. 30%, w/w H_2O_2 is fed from two channels. First feeding is done by using a diaphragm pump similar to the one explained above, in such a way that greater part of the H_2O_2 (almost 90%) necessary for any stoichiometric condition is conducted from this channel. The rest of H_2O_2 is fed from the second channel in controlled manner by using a pH-controlled pump which takes signal from the combined glass electrode in the crystallizer. Keeping pH constant in the crystallizer serves to control of stoichiometric ratio of the reactant. Contrary to the continuous feeding, suspension withdrawal is made discontinuously in order to ensure isokinetic withdrawal and not to cause particle classification in the outlet. For this reason, 10% increase in the volume of crystallizer is permitted and this excess is sucked at high velocity by using vacuum.

In order to attain steady state in the crystallizer, system is run for a period of 8 residence times and then the characteristic sample is fed to a graduated flask. After measuring the volume of

suspension, crystals are filtered and chemical analyses of the mother liquor are performed immediately. Crystals on the filter are washed by diethylether saturated with sodium perborate and then air dried. Sieving and physical tests to determine bulk density, volume shape factor, shape of the crystals and other factors are performed on this sample.

Pure $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is prepared from technical $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NaOH by double recrystallization. Pure H_2O_2 is prepared from technical 50% H_2O_2 in two step distillation in all-glass apparatus. In the first step, H_2O_2 is totally distilled under vacuum to be freed from non-volatile matter. In the second step fractional distillation is carried out at 58 - 60 mm Hg and 96 - 100°C to separate the volatile matter. By this method H_2O_2 in pure state is obtained. This is diluted to 30% before being used.

Volume shape factors of the different sieve fractions are determined by the method proposed by Harris [72]. Apparatus used in the determination of bulk density is shown in figure 4-3. Shape of the particles is observed by microscope.

MSMPR results are shown in Tables A.1 to A.17 for different pH values which control the stoichiometric conditions. In these tables composition, density, refractive index and pH of the mother liquor and suspension density, M_T are shown at the headings. Parameters which are necessary to calculate the population density figures are clearly indicated in these tables, where

ΔL = Size increment, cm

$\bar{L}$ = Mean crystal size, cm

ΔW = Weight fraction of crystals appearing in size increment ΔL

α = Volume shape factor

n = Crystal population density, number/cm.(ml clear filtrate)

Figures A.1 to A.17 show the particle size distribution in RRS diagram for respective population balance tables.

Figures B.1 to B.17 show the variation of volume shape factors with mean particle size.

Figures C.1 to C.17 show the population balance plots for different pH's and different retention times respectively. In these plots, least square regression method is used to obtain a linear relationship between population density and mean particle size. Calculated nuclei density, n^0 and crystal growth rate, G from these

figures are used to evaluate the kinetic order in the specific stoichiometric conditions as they are shown in figures 5.1 to 5.6.

In order to support the MSMPR results, rate of nucleations are measured in the mother liquor obtained from MSMPR experiments using the experimental system shown in figure 4-2 to fit the values to equations 4.2 and 4.3. Cooling rate (b), dissolution temperature, nucleation temperature and maximum supercooling (ΔT_{max}) values obtained for each sample are listed respectively in Table 5.1 determination of nucleation order (ℓ) and rate constant (k_N) is shown in figures 5-7 to 5-10 and is given in Table 5-2.

From the experimental results listed in Table 6.1 the following conclusions can be obtained:

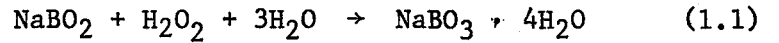
- a) In real stoichiometric condition; kinetic order is 2.94 which implies that dominant particle size decreases with increasing supersaturation (or retention time)
- b) Free metaborate in the mother liquor causes the kinetic order (i) to decrease.
- c) Free borax in the mother liquor causes the kinetic order to increase.
- d) The most suitable crystallization condition is obtained when mother liquor contains about 27 g/l $NaBO_2$ and about 5 g/l $Na_2B_4O_7$ at pH = 10.40.
- e) In pure media all crystals has the form of prismatic structures. Twin and triple crystals are obtained when particle size increases. The crystals became spherical in shape as a result of this.
- f) Growth dispersion is the dominant factor in the crystallization. Particles between 150 - 250 μm in size have the highest growth rate. Particles smaller and bigger than this size range have smaller growth rate. For smaller sizes size-dependent growth rate is observed.
- g) Shape factors are size dependent because of gradual changing of the crystal shape from prismatic to spherical.

- h) Homogeneous nucleation rate decreases with increasing metaborate concentration. Increasing borax concentration shows the reverse effect. This observation is in good agreement with MSMPR results.
- i) The most proper control parameter in crystallization is pH which shows the stoichiometric ratio. In addition to this density or refractive index should be checked in order to control the supersaturation level.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

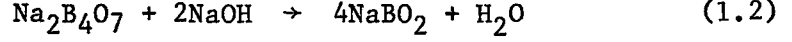
Bu çalışmada, kimyasal yöntemle sodyum perborat tetrahidrat üretiminde, partikül boyutu ve şekli, döküm yoğunluğu, akıcılık, mekanik mukavemet gibi ürün kalitesini belirleyen bazı fiziksel özelliklere, reaksiyonda kullanılan hammaddelerin miktar oranlarının değişiminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, stokiometrik oranda, sodyum metaborat aşırısı ile ve sodyum metaborat aşırısının yanında serbest boraks varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan üretilen sodyum perborat tetrahidratların kalitesini belirleyen özellikler incelenmiş ve en uygun hammadde oranları bilimsel yöntemlerle saptanmaya çalışılmıştır.

Sodyum perborat tetrahidrat kristalizasyonuna etki eden faktörler son derece fazladır. Bu faktörler arasında, tüm kristalizasyon olaylarını etkileyen aşırı doygunluk oranı, karıştırma hızı, kristalizasyon sıcaklığı ve safsızlıklar gibi genel faktörler yanında,



reaksiyon denklemine göre gerçekleştirilen reaksiyonlu kristalizasyon işlemini etkileyen reaktanların birbirine oranı da sayılabilir. Sodyum perborat tetrahidrat kristalizasyonu işleminin en önemli özelliği, reaktarlarda mevcut olabilecek genel safsızlıklar yanında, özellikle katılan ve safsızlık sayılabilen birçok maddenin varlığıdır. Normal şartlarda stabil olmayan hidrojen peroksit içine katılan stabilizör ve inhibitörün cins ve konsantrasyonu, hidrojen peroksit üretiminde kullanılan ve çok az miktarda da olsa ürüne geçen antrakınon türevlerinin, kullanılan katalizörün ve diğer katkı maddelerinin cins ve konsantrasyonları ile üretilecek sodyum perboratı stabilize etmek için reaksiyon ortamına magnezyum sülfat ve sodyum silikat ilavesi ile oluşturulan magnezyum silikatın konsantrasyonu ve bu maddelerin birbirine göre oranları kristalizasyon işlemini ve bunun

sonucu olarak ürünün kalitesini son derece fazla etkilemektedir. Bütün bunlara ilave olarak,



reaksiyonu ile çözelti fazında gerçekleştirilen sodyum metaborat üretimindeki stokiometrik şartlar da, diğer bir tanımla sodyum metaborat çözeltisinde mevcut olabilecek boraks veya sodyum hidroksiit fazlası da, gerçekleştirilecek olan sodyum perborat tetrahidrat kristalizasyonunu etkileyecektir.

Yukarıda açıklandığı gibi, sodyum perborat tetrahidrat kristalizasyonunu etkileyen faktörler, soğutmalı, evaporatif veya benzer şekilde bir kimyasal reaksiyon sonucu gerçekleştirilen reaksiyonlu kristalizasyon işlemlerine göre son derece fazladır. Bu nedenle, sodyum perborat tetrahidrat kristalizasyonuna değişik hammadde oranlarının ve çeşitli safsızlıkların etkisini kantitatif olarak bilmek şu ana kadar mümkün olmamıştır. Bu konu, kontrol parametrelerinin fazla oluşu nedeniyle genellikle patent literatürüne konu olmuştur. İleride açıklanacağı gibi, bu konuda alınmış son derece fazla sayıdaki patent ancak belirli bir ortamdaki tek bir değişkenin, ürünün partikül boyutu, döküm yoğunluğu, akıcılık, mukavemet, kekleşme direnci v.b. gibi tek bir özelliğine etkisini incelemiş, ancak, bu incelemelerin çoğunluğu kalitatif gözlemlere dayandırılmıştır. Üretimi büyük ölçüde uzun yılların tecrübesine ve bilimsel araştırmalara dayanması gereken bu maddenin üretim teknolojisi hakkındaki bilgilerin gizli tutulduğu tahmin edilmektedir. Az sayıda da olsa bilimsel yöntemlerle gerçekleştirilen ve yayınlanan çalışmalarda da bir çok parametre ve sonuçların birçoğu yeterince açıklanmadığından sunulan sonuçlar bilimsel başka bir çalışmaya temel teşkil etmemektedir.

Yapılan literatür çalışmasında görülen en büyük eksiklik, tüm çalışmalara temel olabilecek, hiçbir safsızlığın olmadığı ortamda gerçekleştirilen kristalizasyon işlemine ait sonuçların mevcut olmayışıdır. Ancak böyle bir bilginin varlığında, çeşitli safsızlıkların etkisini tam olarak görmek mümkün olacaktır. Bu temel sonuçlar daha sonra, istenilen safsızlıkların saf reaktanlara değişik

oranlarda katılmasıyla geliştirilebilecek ve her bir safsızlığın kesin etkisi görülebilecektir.

İleride açıklanacağı gibi, literatür bilgilerinde rastlanılan büyük çelişkiler, endüstriyel hammaddelerin kullanımı sonucu safsızlık içeriği belirlenmemiş ve çoğu kez farklı safsızlık içerikli olmaları nedeniyledir.

Bu çalışmada, saf hidrojen peroksit, saf sodyum metaborat ve saf sodyum tetraborat kullanımı ile, sodyum perborat tetrahidratın stokiometrik ve stokiometri dışı değişik şartlardaki kristalizasyon kinetikleri ve bu ortamlarda üretilen ürünün endüstri için önemli olan fiziksel özellikleri incelenmiştir.

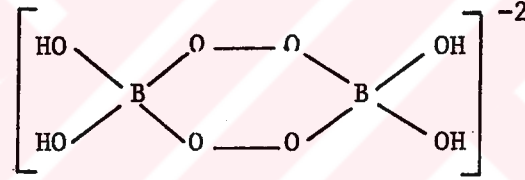


BÖLÜM 2. SODYUM PERBORAT ÜRETİMİ ÜZERİNDE GENEL BİLGİLER

2.1. Sodyum Perboratlar

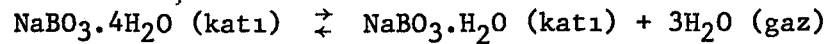
Sodyum perboratların bileşimi, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ veya buna karşı gelen $\text{NaBO}_3 \cdot (x+1)\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilir. Bu formüllerdeki x 'in değeri, 0-3 arasında değişir ve $\text{NaBO}_3 \cdot (x+1)\text{H}_2\text{O}$ formülüne göre sırası ile sodyum perborat monohidrat, dihidrat, trihidrat ve tetrahidrat olarak isimlendirilir [1].

X-ışını çalışmaları sonucuna göre, perborat anyonunun yapısı şu şekildedir [2]:



Sodyum perboratın şu anda bilinen hidratları, mono, tri ve tetrahidratlarıdır ve hepsi renksiz, kristal yapıda katıdır.

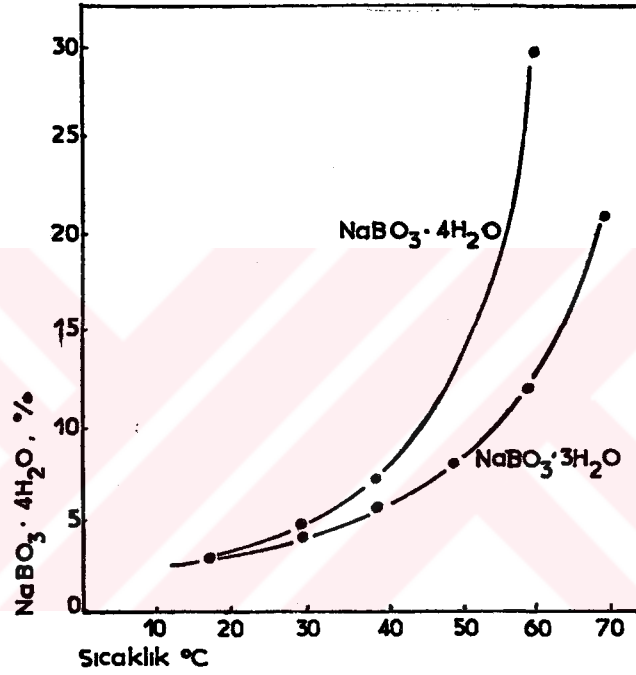
Sodyum perborat monohidrat anyonunun yapısından görüldüğü gibi, bir hidrat değil, susuz bir maddedir. Tetrahidrat kristallerinin, akışkan yataklı kurutucuda suyunun giderilmesiyle üretilir. Monohidratla tetrahidrat arasında, 1 atmosfer basınç altında ve 60°C civarında,



denklemlerle belirtilen bir bağıntı vardır [3]. Denklemin her iki yönünde de trihidrat oluşumu hakkında bir belirti yoktur [1]. Monohidrat, relatif rutubeti %50 den yüksek olan havayla temas ettiğinde yüzeyden itibaren nem absorblamaya başlar ve tetrahidrata dönüşür. Oldukça stabil bir madde olan sodyum perborat monohidrat, 100°C civarında bozunur [2]. Bu madde, az miktarda ticari olarak üretilmektedir.

Sodyum perborat trihidrat ise, tetrahidratın kurutulması veya monohidratın hidrate edilmesiyle elde edilemez [2]. Trihidrat, sıvı fazdan kristalizasyon ile özel şartlarda elde edilebilmiştir [1].

Sodyum perborat tri ve tetra hidratların sudaki çözünürlükleri Şekil 2-1 ve Tablo 2-1 de gösterilmiştir [1] :



Şekil 2-1 Sodyum Perborat Trihidrat ve Tetrahidratın Sudaki Çözünürlükleri.

Tablo 2-1 Sodyum Perborat Trihidrat ve Tetrahidratın Sudaki Çözünürlükleri

Sıcaklık (°C)	Çözünürlük		
	Sodyum Perborat Trihidrat		Sodyum Perborat, Tetrahidrat
	%NaBO ₃ .3H ₂ O olarak	%NaBO ₃ .4H ₂ O olarak	%NaBO ₃ .4H ₂ O
18	2.01	2.28	2.33
30	3.15	3.57	3.99
40	4.45	5.04	6.50
50	6.52	7.39	11.80
60	10.10	11.40	25.10
70	18.10	20.50	-

Şekil 2-1'den görüldüğü gibi, $15 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ile 70°C arasında trihidratın çözünürlüğü, tetrahidratın çözünürlüğünden daha düşüktür. Bu durum, tetrahidratın metastabil olduğunu göstermektedir. Trihidrat daha stabil olmasına rağmen kristalizasyon hızı çok düşük olduğundan kristallenemez, onun yerine kristalizasyon eğilimi çok fazla olan tetrahidrat kristallenir.

Sodyum perborat trihidrat, 82°C civarında su kaybederek monohidrata dönüşür. Termodinamik stabilitesi nedeniyle trihidratın kekleşme eğilimi tetrahidrattan daha azdır. Ticari miktarlarda üretilmemektedir [2].

Sodyum perborat tetrahidrat, şu anda özellikle deterjan piyasasında kısaca "perborat" adı altında kullanılan maddedir. Bu yüz yılın başlarından beri ticari olarak üretilmektedir [3]. Tekstil, yüzey temizleme, dişçilik ve kozmetik alanlarında da aktif oksijen bileşiği olarak kullanılan sodyum perboratın en büyük kullanım alanı, deterjan sanayiidir. Özellikle su varlığında ısıya karşı hassas olan perborat deterjanlara, deterjan ana maddesi toz haline getirildikten sonra katılır. Bu nedenle, fiziksel bir karışım olan deterjan ambalajlarının taşıma ve depolanması sırasında partikül sınıflanmasına uğrayarak farklı aktif oksijen içerikli (farklı ağartma gücüne sahip) kısımlara ayrılmasını önlemek için perborat üreticileri, deterjan üreticileri için optimal fiziksel özelliklere sahip perborat üretmek zorundadır [4,5]. Ayrıca perboratın, tozlanmaması için aşınmaya dayanıklı olması ve suda çabuk çözünmesi istenir.

Sodyum perborat tetrahidrat, sulu çözeltide 63°C 'nin üzerinde hızla bozularak oksijen verir. Katı sodyum perborat tetrahidrat ise, 20°C 'de bir yıl depolandığında, aktif oksijen içeriğinin yalnızca yüzde birkaçını kaybeder. Teorik olarak %10.38 aktif oksijen içeren sodyum perborat tetrahidratın, ticari olarak en az %10 aktif oksijen içermesi istenmektedir.

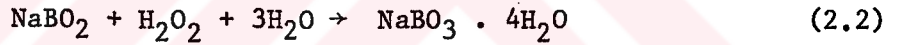
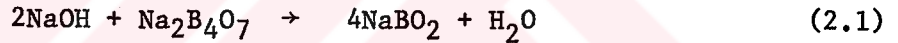
2.2. Sodyum Perborat Tetrahidrat Üretim Yöntemleri

Sodyum perborat tetrahidrat üretimi sanayi de, kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki ayrı yöntemle yapılabilmektedir. Bugün, daha yüksek verimli ve daha ekonomik olarak büyük ölçüde üretime uygun olduğundan kimyasal yöntem tercih edilmektedir.

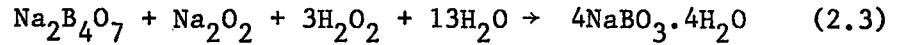
Elektrokimyasal yöntemde, boraks ve sodyum karbonattan oluşan bir çözeltinin elektrolizinde, borat iyonunun anodik oksidasyonu ile elde edilir.

Kimyasal yöntemle sodyum perborat tetrahidrat üretimi üç yolla yapılabilmektedir [6].

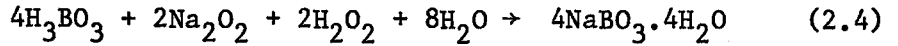
1- Metaborat eldesi ile perborat üretimi



2- Direk yöntem



3- Borikasitli yöntem



Bu günkü teknolojik uygulamalarda sodyum perborat tetrahidrat üretiminde, üretici firmaların büyük bir kısmı ilkel madde olarak sodyum metaborat ve hidrojen peroksit çözeltilerini kullanmaktadır.

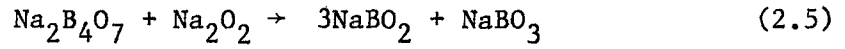
2.2.1. Metaborat Yöntemi İle Sodyum Perborat Üretimi

Metaborat yöntemi ile sodyum perborat tetrahidrat üretiminin esası, sodyum metaborat çözeltisinin önceden hazırlanması ve bu

sodyum metaborat çözeltisinin hidrojen peroksit çözeltisi ile reaksiyona sokularak sodyum perboratın çözeltiden kristallendirilmesidir.

Metaborat çözeltisinin hazırlanması için kullanılan ilkel maddeler genellikle boraks ve sodyum hidroksittir (Eşitlik 2-1).

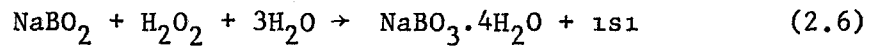
Sodyum hidroksit katı veya %48'lik çözeltisi halinde kullanılabilir. Sodyum hidroksit yerine sodyum peroksit kullanılabilir. Bu durumda sodyum peroksit, sodyum perborat için gerekli aktif oksijen ihtiyacının %25'ini sağlayacaktır [7].



kullanılan boraks, susuz, pentahidrat veya dekahidrat olabilir [6]. Benzer olarak, boraks üretiminde kullanılan boraksca doymuş çözelti kristalize edilmeden de kullanılabilir. Sodyum metaborat için gerekli bor ihtiyacı borik asitle de sağlanabilir. Fakat susuz veya herhangi bir hidrate şekliyle boraks kullanımı ekonomik nedenlerle tercih edilmektedir. Boraks aynı zamanda, sodyum metaborat için gerekli olan alkalinin bir kısmını içerir [7,8].

Metaborat çözeltisi hazırlanmasında taze su veya perborat üretiminden ele geçen ana çözelti kullanılabilir. Genellikle, sodyum metaborat çözeltisi 600-700 g/l'lik konsantrasyonlarda hazırlanıp, ana çözelti ile konsantrasyonu 200 - 250 g/l seviyesine düşürülmektedir.

Yöntemin ikinci kademesinde, hazırlanan sodyum metaborat çözeltisi ile sulu hidrojen peroksit çözeltisi reaksiyona sokulur:



Böylece ekzotermik bir reaksiyonla, hidrojen peroksitten daha stabil olan ve sodyum metaborattan daha az çözünen sodyum perborat tetrahidrat oluşur ve çözeltiden kristallenir.

Sodyum metaborat çözeltisinin konsantrasyonu yaklaşık olarak ağırlıkça %20'lidir. Kullanılan hidrojen peroksit çözeltisi ise

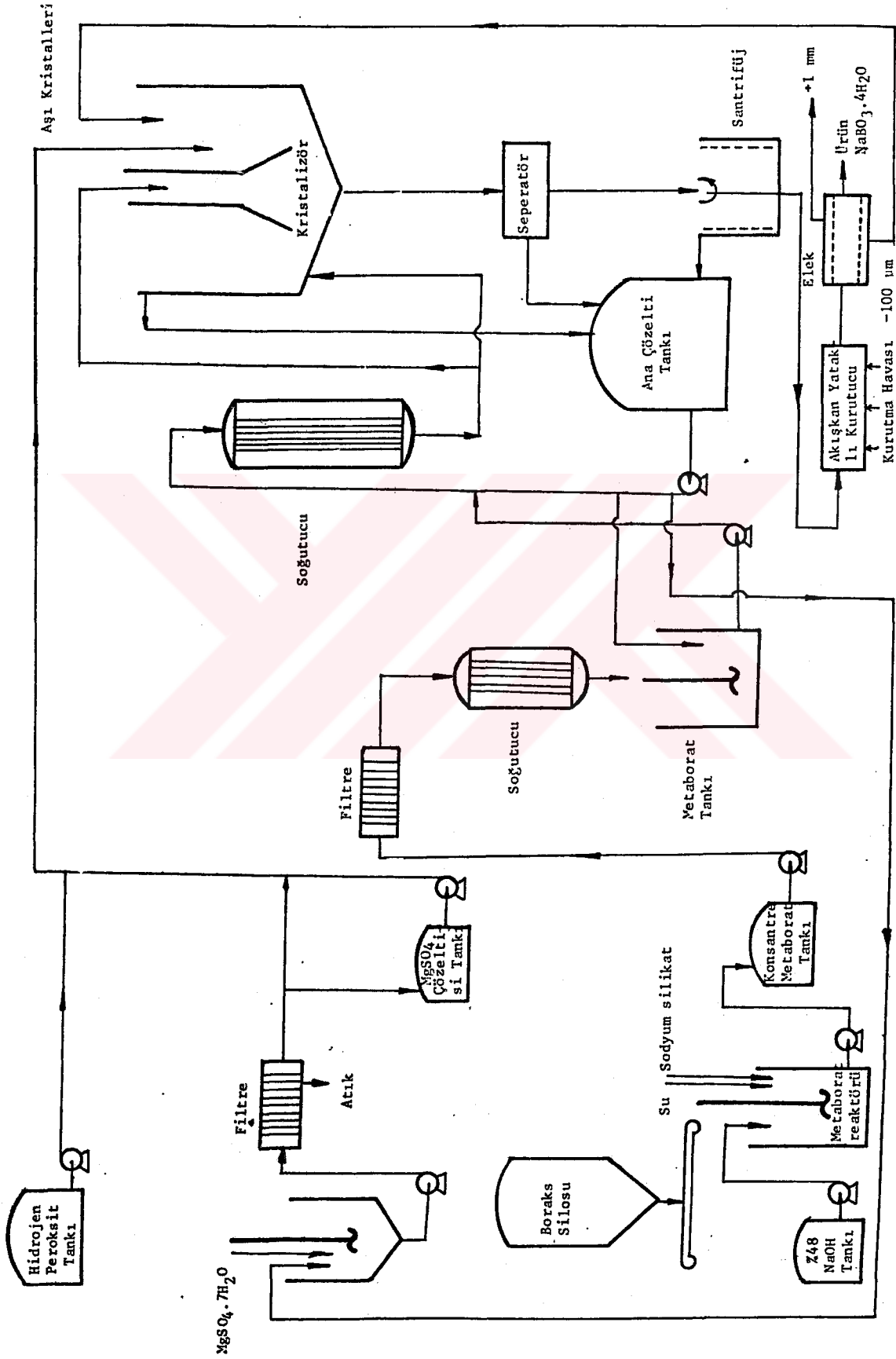
ağırlıkça %20 veya daha fazla hidrojen peroksit içeren ticari çözeltilerdir. %35-50 veya daha fazla hidrojen peroksit içeren çözeltiler sisteme aşırı su girişini önlemek için tercih edilir [7].

Metaborat çözeltisi önceden hazırlanmayıp, reaksiyon karışımında da oluşturulabilir. Bu durumda boraks gibi bir bor kaynağı ile sodyum hidroksit veya sodyum peroksit gibi bir alkali uygun oranlarda ayrı olarak sisteme beslenir. Fakat bu yöntem safsızlık kontrolüne olanak tanımadığı için tercih edilmemektedir [7].

Sodyum perborat tetrahidrat üretimi kesikli veya sürekli olarak gerçekleştirilebilir.

Şekil 2-2, sürekli yöntemle gerçekleştirilen üretimin akım şemasını göstermektedir. Bu yöntemde kullanılan boraks tuzu, %48 lik sodyum hidroksit çözeltisi, sodyum silikat ve gerekli miktarda su eklenmesiyle metaborat reaktöründe, 80-90°C'de, 600-750 g/l'lik sodyum metaborat çözeltisine dönüştürülür. Bu konsantre metaborat çözeltisi, diatomitle ön kaplaması yapılmış filtreden geçirilerek içerdiği mekanik safsızlıklardan ve diğer çöken tuzlardan arındırılır. Filtre edilmiş çözelti soğutucudan geçirilerek kristalizasyon ana çözeltisiyle karıştırılıp 25°C civarında yaklaşık %20 lik konsantrasyona getirilir. Ana çözeltide 200 g/l seviyesinde çözündürülmüş ve filtre edilmiş magnezyum sülfat çözeltisinden yeterince ilave edilmiş hidrojen peroksit çözeltisi, hazırlanan metaborat çözeltisi ile birlikte kristalizöre beslenir.

Seyrelme, reaksiyon ve kristalizasyon ısılarının yüksek oluşu nedeniyle, herhangi bir soğutma yapılmadığı taktirde sıcaklık 42-44°C civarına çıkmaktadır [9,10] . Bu ısı, ana çözeltinin dış soğutucudan sirküle edilmesiyle sistemden alınmaktadır. Kullanılan soğutma ortamı, uygulanan kristalizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişir. Genellikle, kristalizasyon 18-20°C civarında yapılmakta olup bu durum için freonlu soğutma sistemi kullanılmaktadır. Bazı tesislerde, adyabatik soğutma tekniği kullanılarak soğutma doğrudan kristalizör içinde sağlanabilmektedir. Kristalizöre, genellikle 100 µm' den küçük elek altı fraksiyonu aşırı kristali olarak beslenmektedir. Kullanılan kristalizör, kristal büyümesine olanak sağlayan akışkan



Şekil 2-2 Sürekli Yöntemle Sodyum Perborat Tetrahidrat İretimi

yataklı tiptedir. Kristalizör içindeki akışkanlaşma şartları, kristalizörün üstünden ve altından beslenen akımların oranlarıyla sağlanır. Kristalizörden çıkan lapa, kıvamlılaştırıcı bir cihazdan (separatör) geçirilerek katı madde içeriği %50'nin üzerine çıkarılır ve santrifüje beslenir. Santrifüjden çıkan kristaller akışkan yataklı bir kurutucuda bozunma sıcaklığının altında kurutulup elenir, -1 mm ve +100 µm arası ürün olarak alınır.

2.3. Sodyum Perborat Tetrahidrat Ürünü Karakterize Eden Özellikler

Ticari sodyum perborat tetrahidrattan, özellikle deterjan üreticilerinin beklediği önemli fiziksel özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

1- Kristal yapısı: Üretim şartlarına göre, tri veya tetrahidratı olabilir. Trihidratın, tetrahidrattan daha fazla aktif oksijen içermesine ve kekleşme özelliğinin daha iyi olmasına karşılık, üretimi zor şartlar altında yapılabilmektedir. Halen ticari olarak üretilen, sodyum perborat tetrahidrattır. Monohidrat yapısındaki madde hemen hemen sadece tetrahidratın ikinci bir işlemle dönüştürülmesi ile üretilmektedir.

2- Kristal görünüşü: Sodyum perborat tetrahidrat, kullanılan hammaddelerin birbirlerine göre miktar oranları, ortamda bulunan safsızlıklar ve ortama katılan stabilizörlerin cins ve miktarları, karıştırma hızı gibi değişebilen kristalizasyon şartlarına bağlı olarak değişik görünümlü kristaller verir. Kristalleri küremsi, prizmatik, uzun çubuklar halinde, dallanmış yada pullar halinde olabilir. Kristalin bu görünümü, döküm yoğunluğu, akıcılık, mekanik mukavemet, kekleşme eğilimi gibi diğer özellikleri etkiler. Genellikle amaçlanan görünüm, küremsi yapıda olmalıdır. Küremsi yapı en çok arzulanan şekil olmasına rağmen, prizmatik ya da çubuklar halindeki yapı da tercih edilebilmektedir.

3- Partikül büyüklüğü : Sodyum perborat ürününün ortalama

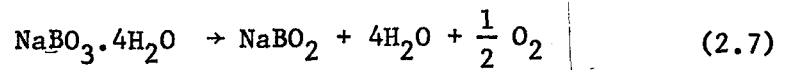
tane boyutu ve tane dağılımının, deterjan hammaddesine uygun olması istenir. Bu özellik, kristalizasyon sırasında oluşan nükleasyon ve kristal büyüme derecelerine bağlıdır. Bu iki olayı, aşırı doygunluk oranı, stokiometri, süspansiyon yoğunluğu, hidrodinamik şartlar sızlıklar v.b. gibi hemen her türlü değişken etkilemektedir.

4- Döküm yoğunluğu: Döküm yoğunluğu, sodyum perborat tetrahidratın en önemli özelliklerinden biridir. Deterjanlara katıldığında, farklı döküm yoğunluğu göstermesi halinde, karışımın homojenliği sağlanamaz. Bu durumda, düşük ve yüksek aktif oksijenli kısımlar oluşmakta, düşük aktif oksijenli kısım yeterince ağartma yapamazken, yüksek aktif oksijenli kısım çamaşırlarda yıpranmaya neden olabilmektedir. Arzulanan döküm yoğunluğu, üretilen deterjana bağlı olarak değişmektedir.

Döküm yoğunluğunun, kristalin dış yapısı (görünümü) ile ortalama partikül büyüklüğüne ve partikül boyut dağılımına bağlı olacağı açıktır. Bu faktörlere bağlı olarak döküm yoğunluğunu önemli ölçüde değiştirmek mümkündür.

5- Akıcılık: Kristal dış görünümüne bağlı olup, kekleşme özelliğini belirleyen bir faktördür. Pul görümlü ve dallanmış yapıda olanların düşük akıcılık göstermesine karşılık, küresel ve prizmatik olanlar çok iyi akıcılık özelliği gösterirler.

6- Kekleşme Özelliği: Sodyum perborat tetrahidrat açıkta bırakıldığında, havadaki relatif rutubetteki değişikliklere bağlı olarak kekleşme özelliği göstermektedir. Bu açıdan, diğer anorganik tuzlardan büyük bir farklılık göstermez. Ancak, ürün üretimden hemen sonra ambalajlandığı için bu tip kekleşme etkisi söz konusu değildir. Sodyum perborat kapalı ambalaj içinde de farklı bir etki nedeni ile kekleşebilmektedir. Bu etki, sodyum perboratın dekompozisyonu sonucunda



reaksiyonuna göre açığa çıkan su nedeniyledir. Bu reaksiyona, ilkel maddelerden veya reaksiyon kaplarından gelen katalitik bozundurma

etkisine sahip ağır metal iyonları neden olur. Bu etki, ürüne stabilizör katkısıyla önlenebilmektedir.

7- Mekanik mukavemet: Sodyum perborat tetrahidrat kristallerinin, tozlanma yapmaması için, aşınmaya dirençli olmaları istenir.

8- Çözünürlük hızı: Sodyum perborat tetrahidratın yüksek çözünme hızına sahip olması arzu edilir. Çözünme hızı, partiküllerin spesifik yüzeyiyle ilgilidir. Bu açıdan, gözenekli yapıda üretilen ürünün yüksek çözünme hızına sahip olması beklenir.

Ticari sodyum perborat tetrahidratın, yukarıda sayılan fiziksel özellikleri dışında, en az %10 aktif oksijen içermesi de istenir.

İstenilen özelliklerde sodyum perborat tetrahidrat üretimi, oldukça fazla sayıda faktöre bağlıdır. Bu faktörler şöyle sıralanabilir:

- 1- Reaktan oranları:
 - a- Stokiyometrik
 - b- Sodyum metaborat aşırısı
 - c- Boraks aşırısı
 - d- Hidrojen peroksit aşırısı
 - e- Sodyum hidroksit aşırısı
 - f- Bunların değişik kombinasyonları
- 2- Reaktan konsantrasyonları
- 3- Reaktan besleme hızları
- 4- Kristalizasyon sıcaklığı
- 5- Karıştırma hızı
- 6- Süspansiyon yoğunluğu
- 7- Safsızlıklar ve stabilizörler (cins ve miktarları)

Bu faktörlerin aynı zamanda verimi etkileyecek yönde de düşürülmesi gereklidir.

2.4. Deterjan Sanayiine Uygun Sodyum Perborat Tetrahidrat Üretimi İçin Geliştirilen Yöntemler

Metaborat ile hidrojen peroksit çözeltilerinde ve üretim yönteminde yapılabilecek değişikliklerle, arzu edilen özelliklerde sodyum perborat tetrahidrat üretimi sağlanmaya çalışılabilir. Ayrıca, kristalizasyon işlemi sonrasında ürün perborata da bazı işlemler uygulayıp fiziksel özellikleri değiştirilebilir; aynı zamanda ürüne stabilizör eklenerek akıcılık, kekleşme direnci gibi özellikleri iyileştirilebilir. Bu amaçlarla yapılmış olan çalışmalardan bir kaç aşağıda ana hatlarıyla özetlenmiştir:

Kesikli çalışmalara örnek olarak, soğuk sodyum metaborat çözeltilisine hidrojen peroksit eklenmesi verilebilir. Bu şekilde elde edilen ürün, aglomere olmuş küçük kristaller halindedir. Bir başka kesikli yöntemde ise, hidrojen peroksit ve boraks çözeltilisine bir kalevi sodyum bileşiği çözeltisi eklenmiştir. Burada da ince partiküller halinde düşük döküm yoğunluklu ürün elde edilmiştir. Her iki yöntemde de, aktif oksijenin en verimli şekilde kullanımı ve kristal büyümesi için uygun şartların sağlanması amacıyla, 5-15°C gibi düşük reaksiyon sıcaklıklarında çalışılmıştır; bu nedenle soğutma giderleri oldukça yüksektir. Ayrıca, elde edilen ürünler, yüksek ortam sıcaklıklarında depolandığında kekleşme eğilimi göstermişlerdir [7] .

Yine bir başka kesikli yöntemde [11] , hidrojen peroksit çözeltilisine sodyum metaborat çözeltisi eklenmiştir. Burada, sulu hidrojen peroksit çözeltisi içinde magnezyum, kalsiyum veya baryum klorür veya sülfatları; sulu sodyum metaborat çözeltisi içinde ise alkali silikatlar çözülür. Böylece, reaksiyon ortamında magnezyum silikat stabilizörü elde edilir. Stabilizör, bu düzenin tersi şeklinde de sisteme sokulabilir. Yani, sodyum silikat hidrojen peroksit çözeltilisinde çözülür; fakat bu durumda, kalsiyum tuzunun ayrı olarak reaktöre beslenmesi gerekir; böylece sulu alkali çözelti içinde hidroksit çökmesi önlenir. Bu yöntemin diğer şartları, karıştırmanın fazla hızlı olması, sıvı tabakalarının birbirine paralel hareket etmesi ve çözeltinin

perborat bakımından aşırı doygunluk oranının (çözeltide bulunan perboratın ağırlığının 20°C'de suda çözünebilen perboratın ağırlığına oranı) 4-12 arasında olmasıdır. Stokiyometrik veya sodyum metaboratın ya da hidrojen peroksitin biraz aşırısı ile çalışılabilir. Kristalizasyon 0-15°C arasında yürütülür. Ürün, gözenekli kürecikler halindedir; yüzeyleri pürüzlü veya parlak olabilir. İçleri boş olduğundan döküm yoğunlukları düşüktür (0.25-0.50 kg/l). Ürünün %60'ı 0.25-0.70 mm arasında tane büyüklüğüne sahiptir. Çalışma sonuçlarına göre yapılan yorumlar ise şöyledir: Düşük döküm yoğunluklu ürün elde etmek için reaksiyon komponentlerinin birbiriyle çok uzun bir süre karıştırılmasından kaçınılmalıdır. Reaksiyon ürünlerinin 15°C ye soğutulmasının süresi pek önemli olmamasına rağmen, yaklaşık olarak 1 saatin geçilmemesi gerekir. Hidrojen peroksitin stabilitesine etki edeceği ve ayrıca stabilizör olarak kullanılan toprak alkali metaller ile reaksiyon sonucunda çökelmeler yaratabileceğinden, sodyum hidroksit fazlasının reaksiyon ortamında bulunmaması gerekir. Bir miktar boraks fazlası ise, rutubetli tanelerin mekanik özelliklerini yükseltir. Karıştırma hızının fazla etkin olmadığı durumlarda hızın değişmesi, döküm yoğunluğuna fazla etkili değildir. Sodyum metaborat çözeltisini besleme süresi uzatıldığında, döküm yoğunluğu hafifçe artmaktadır. Magnezyum silikat stabilizörü oluşturmak üzere kullanılan silikatın, toprak alkali tuzlarına oranı yükseltildiğinde ise döküm yoğunluğu azalmaktadır.

Kesikli çalışmalarda ürünün üniformluğunu sağlamak güçtür. Prosesin yürüyüşü boyunca aşırı doygunluk sürekli olarak değişmekte, bu da ürünün tane dağılımını etkilemektedir.

Sürekli yöntemle perborat üretiminde, sodyum metaborat ve hidrojen peroksit çözeltileri, reaksiyon ortamında $\text{NaBO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı aynı kalacak şekilde, sabit bir hızla sürekli olarak beslenirler. Bu arada süspansiyonun sıcaklığı ve diğer şartlar da devamlı sabit kalmalıdır. Böylece, üniform kalitede sodyum perborat sürekli olarak üretilir. Besleme hızına karşı gelen bir hızla sürekli olarak çekilen süspansiyondan kristaller alındıktan sonra ana çözelti, metaborat besleme çözeltisi hazırlanmasında kullanılabilir.

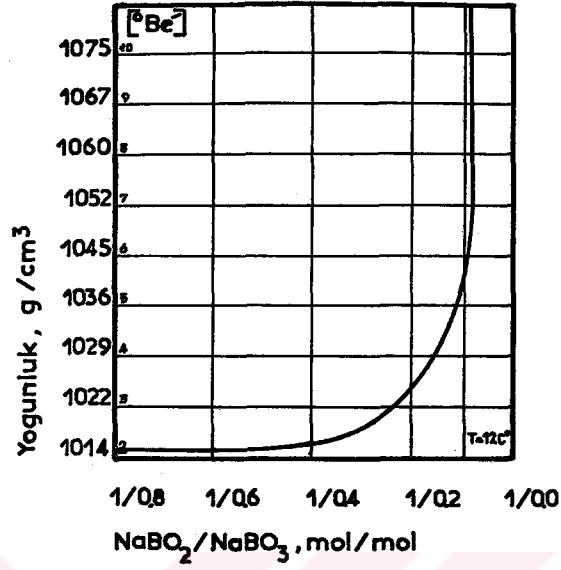
stabilizör kullanmadan, 10-15°C'de, hidrojen peroksit çözeltisine kristalizasyon başlangıcına kadar karıştırarak sodyum metaborat çözeltisi beslenir; ve daha sonra $\text{NaBO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ mol oranı 1/1.1 ile 1/1.8 (tercihen 1/1.3 ile 1/1.6) arasında olacak şekilde hidrojen peroksit ve sodyum metaborat çözeltileri sürekli olarak beslenir. Kristalizörden çekilen süspansiyon, hidrojen peroksit fazlasını giderip çökelmeyi tamamlamak için, ayrı bir kaba alınarak sodyum metaborat çözeltisi eklenir ve 1°C'ye soğutularak süzülür. Bu arada, hidrojen peroksit ile sodyum metaborat arasındaki reaksiyon kesiksiz devam eder. Çalışma sonuçlarına göre, kristallerin gözenekliliği kristalizasyon sırasındaki hidrojen peroksit aşırısına bağlıdır ve hidrojen peroksit aşırısı arttığında döküm yoğunluğu azalmaktadır.

Kekleşmeye dirençli ve döküm yoğunluğu mükemmel karakterde olan perborat üretmek ve bu üretimi soğutma giderlerini azaltmak için yüksek sıcaklıkta gerçekleştirmek amacıyla geliştirilen bir çalışmada [7], süspansiyonun ana çözeltisinde serbest hidrojen peroksit bulunmaması ve litresinde en az 8 g (tercihen 5 - 25 g) sodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ olarak hesaplanmış konsantrasyonunun sağlanması öngörülmüştür. Serbest hidrojen peroksit bulunmaması, sıvı fazda metaborat fazlasının (litrede 1-40 g) bulundurulmasıyla sağlanmıştır. Bu şart, arzu edilen partikül büyümesini sağlar. Reaksiyon ortamında serbest boraks bulunması ile, özellikle öngörülen reaksiyon sıcaklıklarında, arzu edilen görünümlü ürünün kristalizasyonunu sağlar. Serbest boraks ve metaborat aşırısının bulunmasıyla, sıvı fazın pH'ı 9.4-9.9 arasında tutulabilmektedir. Reaksiyon en az 20°C'de daha iyisi 25-40°C arasında yürütülebilmektedir. Hatta 50°C ve daha yüksek sıcaklıklar da kullanılabilir; fakat bu durumda hidrojen peroksit veriminde düşme olacaktır. Tüm bu şartlar altında, arzu edilen görünümlü kekleşmeye dirençli ve serbest akış özelliği iyi olan sodyum perborat tetrahidrat üretilir ve 25-40°C'ler arasındaki çalışmalarda bile aktif oksijen bakımından yaklaşık olarak %95 verim sağlanır. Bu yöntem, düşük sıcaklıklarda da yürütülebilir veya istenirse sistemden çekilen süspansiyon 20°C nin altına soğutularak daha fazla perboratın çökmesi sağlanabilir. Ayrıca kesikli veya sürekli çalışılabilir. Serbest boraks fazlası, metaborat çözeltisi içinde çözünmüş olarak veya uygun bir hızda ayrıca beslenebilir. Çalışmada ayrıca, belirtilen konsantrasyonda serbest boraks varlığında, sodyum metaborat

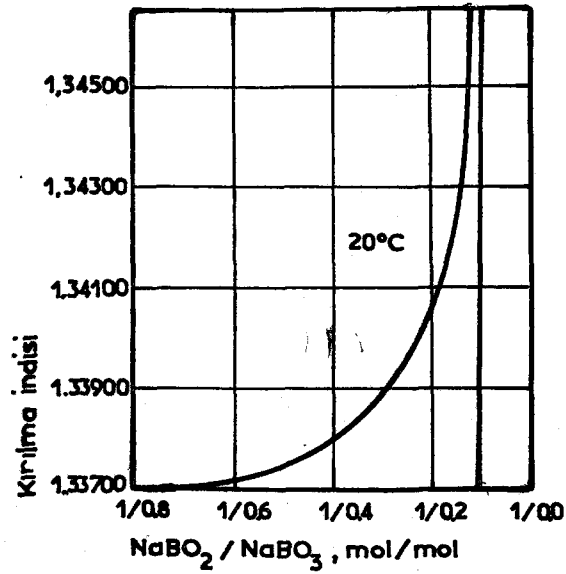
aşırısının miktarının pH ölçümüyle ayarlanabileceği söylenmektedir. Yöntemin laboratuvar uygulamalarından alınan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir: 25°C de, pH = 10.05 ve 35°C de pH = 10.2'de serbest boraks içermeyen sulu süspansiyondan alınan ürünler ince plakalar halindedir ve serbest akış göstermemektedir. Sodyum metaborat aşırısının yanında, serbest boraksın 10 g/l'den az olduğu durumlarda da sodyum perborat tetrahidrat bazı ince plakalar içeren yoğun çubuklar halinde elde edilmiştir. 30 g/l civarında serbest boraks konsantrasyonlarında ise, boraks ürün ile birlikte kristallenme eğilimi göstermektedir. Bu iki değer arasında elde edilen ürünler ise serbest akışlı ve yoğun çubuklar halindedir. Metaborat aşırısı 40 g/l'den fazla olduğu zaman, ürünün kekleşmeye direnci, özellikle yüksek rutubetli ortamda önemli derecede azalmaktadır.

Kali -Chemie A.G. tarafından, kontrollü bir reaksiyon yürütmek için, değişen reaktan konsantrasyonlarında da reaksiyon ortamında $\text{NaBO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ oranını otomatik olarak sabit tutabilecek bir yöntem geliştirilmiştir [13]. Sabit sıcaklıktaki bir çalışmada, ana çözeltinin yoğunluğu ve kırılma indisi ile $\text{NaBO}_2/\text{NaBO}_3$ mol oranı arasında karakteristik bir bağıntı olduğu saptanmış ve bu oranın 1/0.6 ile 1/0.1 arasında değişmesi halinde yoğunluk ve kırılma indisinin şiddetle değiştiği görülmüştür (Şekil 2-3 ve Şekil 2-4).

Sözü edilen çalışmada, $\text{NaBO}_2/\text{NaBO}_3$ mol oranının bu sınırlar arasındaki bir değerde sabit kaldığı kristalizasyon işlemi sürekli yürütülmüştür. Bunun için, reaktanlardan biri reaksiyon ortamına sürekli olarak sabit bir hızla verilmiş, diğeri ise iki ayrı kanaldan beslenmiştir. Birinci kanaldan, istenen mol oranı için gerekli olandan biraz daha azını sağlayacak şekilde, belirli bir hızda ve sürekli olarak besleme yapılmıştır. İkinci kanaldan yapılan besleme ise, kristalizör içinde ölçülen yoğunluk veya kırılma indisinin değişmesine göre bir denetleyici vasıtasıyla otomatik olarak açılıp kapanabilen bir vanadan, gerektiğinde yapılmaktadır. Yoğunluk veya kırılma indisi, uygun bir sistemle doğrudan doğruya kristalizör içinde sürekli olarak ölçülmüştür. Böylece oluşan kristallerin daima aynı kalitede olması sağlanmıştır. Çalışmada ayrıca, reaksiyon ortamında sodyum metaborat aşırısının olduğu durumlarda prizmatik, dolaşısıyla sert, kırılmaya karşı dirençli sodyum perborat tetrahidratın



Şekil 2-3 Sodyum Perborat Çözeltisinde $\text{NaBO}_2/\text{NaBO}_3$ Mol Oranına Göre Yoğunluk Değişimi



Şekil 2-4 Sodyum Perborat Çözeltisinde $\text{NaBO}_2/\text{NaBO}_3$ Mol Oranına Göre Kırılma İndisi Değişimi.

kristallendiği öne sürölmüştür.

Buna karşılık Adamski [9,10] , sodyum metaborat aşırısında küresel kristallerin, hidrojen peroksit aşırısında dallanmış yapıdaki dördüz kristallerin, stokiometrik oranda çalışıldığında ise sağlam prizmatik kristallerin elde edileceğini bildirmiştir. Adamski ayrıca çalışma şartlarının, kristal büyüklüğü ve şekli üzerine etkisini şöyle özetlemiştir: Reaktanların konsantrasyonu ne kadar düşük ise kristal o kadar büyük olur. Ancak, bu faktör diğer faktörlerle kıyaslandığında o kadar önemli değildir. Hidrojen peroksit çözeltisi içinde stabilizör olarak organik stabilizörler bulunduğunda, anorganik stabilizörlerin bulunduğu duruma göre biraz daha büyük kristaller elde edilir. Reaksiyon çözeltisine 100 ppm'den fazla magnezyum sülfat ilave edildiğinde ise, kristal büyüklüğü önemli ölçüde azalır. Sodyum metaborat çözeltisinin içerdii safsızlıklar da kristalizasyon sonuçlarını değiştirir. Ancak çeşitli safsızlıkların etkilerinin ne yönde olduğunu açıklamak mümkün değildir.

Kristalizasyon ortamında, moleköl ağırlığı 500.000'in üzerinde olan bir polikarboksilli polimerden 50-300 ppm bulunduğunda, yüksek döküm yoğunluklu ve aşınmaya dirençli kristaller üretilmektedir [14] .

Kristalizasyon ortamında, etil, butil, isopropil alkol veya butil veya isopropil risinolejil sülfat'ın varlığı, mekanik direnci yüksek, yüksek döküm yoğunluklu küresel partiköl oluşumunu sağlamaktadır. Normalde 620 g/l döküm yoğunluğu olarak üretilen ürün, bu maddelerin katkısıyla 810 g/l döküm yoğunluğuna erişmektedir [15] .

Düz veya dallanmış zincirli veya siklik hidrokarbon zincirine bağlı sülfat veya sulfonat içeren anyonik yüzey aktif maddelerin, yüksek aşınma, şok ve darbe dirençli, 750-1050 g/l'lik döküm yoğunluklu, genellikle 250-600 µm çaplı küresel partiköllerden oluşan bir ürün verdiği belirtilmektedir [16] .

Sodyum perborat tetrahidratın elenmesi sırasında ele geçen 100 µm'den küçük kısmının, yeniden kristalizöre beslenmesinin, çok küçük perborat çökmesine neden olduğu ve uygun olmayan bu partiköl dağılımından kurtulmak için, elek altı fraksiyonunun reaktanlardan

birinde, özellikle hidrojen peroksit çözeltisinde çözülmesinin ürün partikül dağılımını düzelttiği belirtilmiştir [17] .

Sodyum perborat trihidrat üretimi için geliştirilmiş bir yöntemde [18] , sodyum metaborat çözeltisi içinde jelatin yapıda bir anorganik çökelek süspanse edilmiştir. Bu çökelek örneğin, magnezyum sülfat ve sodyum silikat ilavesi ile çöktürülen magnezyum silikat olabilir. Magnezyum silikatın iyice çökmesi için belirli bir süre beklendikten sonra çökelek, metaborat çözeltisinden filtrelenecek veya dekantasyonla ayrılır. Jelatin yapıda magnezyum silikat çöktürülmesi, hidrojen peroksit çözeltisinde de yapılabilir. Yalnız bu durumda, çökmenin oluşacağı pH değerine yükselmek için az miktarda NaOH ilavesi gerekmektedir. Magnezyum silikat çökeleği içermeyen metaborat çözeltisi ile hidrojen peroksit çözeltisi $\text{NaBO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ mol oranı 1/1 olacak şekilde, 40-60°C de ve trihidrat aşırı kristali içeren ortamda reaksiyona sokularak perborat trihidrat kristallendirilir. Burada, reaksiyon ortamında çözünmemiş magnezyum silikatın bulunmaması gerekmektedir. Magnezyum silikatın varlığı, istenen trihidratın kristalizasyonunu önemli derecede engeller ve daha hızlı kristallenen tetrahidratın oluşumuna yöneltir.

Yine patenti alınmış bir başka çalışmada ise [19] , kristalizasyon süresince ürünün tetrahidrat veya trihidrat olacağına çalışma sıcaklığının tek başına etki edemeyeceği, sıcaklıkla birlikte çözelti bileşiminin etkili olduğu açıklanmıştır. Buna göre, stokiometrik orandan daha fazla bor içeren (BO_2^- veya özellikle $\text{B}_4\text{O}_7^{--}$ şeklinde) çözeltilerden 5-30°C arasında sodyum perborat tetrahidrat kristallenmektedir. Bu çözelti serbest alkali ve aktif oksijen fazlası içermemelidir. Buna karşılık, çözeltide serbest alkali ve aynı zamanda aktif oksijen fazlası olduğunda, 20-50°C ler arasında sodyum perborat trihidrat kristallenmektedir.

Arzu edilen özelliklerde sodyum perborat tetrahidrat kristalleri elde etmek için, üretim yönteminde yapılabilecek işlemlerden başka, ürün perborata da bazı işlemler uygulanabilmektedir:

Kekleşmeyi önlemek için, ürün perborata bazı stabilizörler eklenmektedir. Bu stabilizörler, toprak alkali silikatları,

karbonatları, hidroksitleri, oksitleri ile alüminyum ve kalay bileşikleridir. Suda çözünabilir bir amino, imino veya nitrilo asetik asit tuzu da stabilizasyonu sağlar. %0.004-0.01 arasında nikel klorür veya nikel sülfat da stabilizasyon amacı ile kullanılabilir.

Stabilizasyon amacıyla ürün perborata, ağırlıkça %4-10 arasında magnezyum benzoat ilave edildiğinde kekleşme direnci, magnezyum hidroksit ilave edilmiş ürüne göre üç kat, hiçbir katkı içermeyen ürüne göre de 15 kat artmaktadır [20]. Aynı oranda hafif magnezyum oksit ilave edildiğinde ise bu artışlar, magnezyum hidroksite göre 2 ile 15 kat, katkısız ürüne göre ise 10-25 kat olmaktadır [21]. %10-39 arasında susuz magnezyum sülfat ilavesi ile katkısız perboratın yaklaşık olarak 10 katı bir kekleşme direnci elde edilmiştir [22].

Sodyum perborat tetrahidrat üretildikten sonra stabilizasyonunu ve aktivasyonunu değiştirmek için oldukça çok sayıda maddelerden, özellikle patent literatüründe bahsedilmektedir. Ancak bu tip katkılar üretim sonrasını ilgilendirdiği için yapılan çalışmanın amacı dışındadır. Bu nedenle bu konu üzerinde daha fazla durulmamıştır.

Döküm yoğunluğunu istenilen değere getirmek için sodyum perborat tetrahidrat 48-55°C arasında basınç altında ısıtılarak yumuşatılır ve ekstruderden geçirilerek ince çubuklar haline getirilir. Soğutulup katılaştırılan ürün, gerektiğinde kırılarak istenilen özelliklerde perborat üretilir. Yumuşatma işlemi sırasında kristal suyu kaybının önlenmesi için bu işlem kapalı bir kapta yapılır ve işlem süresince basınç ve sıcaklık kontrol altında tutularak üretilen perboratın dökme ağırlığı istenilen şekilde ayarlanabilir [23].

Kristalizörden çıktıktan sonra santrifüjlenen sodyum perborat tetrahidrat, nemli haldeyken hızla dönen kanatlı cihazlarda granüle edilir ve daha sonra döner fırında sıcak hava ile kurutulur. Böylece mekanik olarak sağlam ve istenilen boyutta granüller elde edilir, bu arada büyük ölçüde aktif oksijen kaybı da olmaz. Eğer granüllerin mekanik özelliklerinin arttırılması isteniyorsa, nişasta, jelatin, bitkisel ve hayvansal zamlar ve özellikle karboksimetil

selüloz gibi bir bağlayıcı, mekanik işlem sırasında sulu çözeltile-ri halinde püskürtülürler. Bu katkılar aynı zamanda, su ile temas- ta şişerek granülleri patlatır ve böylece daha çabuk çözünmeyi sağ- larlar. Granülasyon esnasında, stabilizörler, diğer yıkama yardımcı maddeleri ile optik ağartıcılar ve granüllerin yapışmasını önleyecek çok ince öğütülmüş oksitler de ilave edilebilir [24].

Döküm yoğunluğu, 220-250°C deki 5 atm. basınçlı sıcak hava veya aşırı ısıtılmış su buharının kısa süreli etkisi ile düşürüle- bilir. Bu şekilde, döküm yoğunluğu 0.650-0.670 kg/l olan perboratın döküm yoğunluğu 0.226-0.412 kg/l ye düşürülür [8].

2.5. Literatür Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Perborat üretmek üzere kullanılacak olan sodyum metaborat ve hidrojen peroksit çözeltilerinin hazırlanma şartları, konsantrasyon- ları, safiyetleri ve temizlenmeleri, kristalizöre gönderilecekleri zaman ayarlanacak sıcaklıkları, içlerine katılacak katkı maddeleri ile, sodyum metaborat çözeltisinin stokiometrik oranda boraks ve sodyum hidroksit'mi yoksa boraks yada sodyum hidroksit fazlası'mı içereceği çeşitli araştırmacılara göre değişmektedir.

Aynı şekilde, sodyum perborat kristalizasyonu safhasında sis- teme giren sodyum metaborat ve hidrojen peroksit çözeltisinin mik- tarlarının birbirlerine göre oranları, kristalizasyon sıcaklığı, besleme hızları, aşı kristali miktarı, reaksiyonun yürüyüşünün kont- rolü yani özet olarak arzu edilen özelliklerde (kristal görünüşü, tane büyüklüğü, döküm yoğunluğu, içerdği kristal suyu miktarı, ter- mal kekleşme özelliği, mekanik mukavemeti, v.b.) sodyum perborat ü- retimi için gerekli reaksiyon şartları ve ayrıca sistemden çekilen ürünün kurutulması, ürüne katkı maddelerinin ilavesi (çözünürlük hı- zının arttırılması, termal kekleşmeye direnç, v.b. amacı ile) gibi birçok son işlem şartları yine çeşitli araştırmacılara göre değişmek- tedir.

Sodyum perborat tetrahidratın kristal görünümüne etki eden faktörler, karıştırma hızı, safsızlıkların etkisi gibi genel faktörler yanında, reaksiyon ile yapılan kristalizasyonda uygulanan çalışma şartlarının getirdiği faktörleri de içerir. Literatüre göre aşağıdaki genel eğilimler gösterilebilir:

Hem stokiometrik oranda ve hem de sodyum metaborat aşırısında, diğer çalışma koşullarına bağlı olarak, pul, prizmatik ve küremsi görünümli sodyum perborat tetrahidrat üretilmektedir.

Sodyum metaborat aşırısı yanında serbest boraks da bulunduğu zaman, prizmatik yapı tek yönde ilerleyerek ince çubuklar oluşmaktadır.

Hidrojen peroksit fazlasında ise, muhtemelen oksijen çıkışından dolayı yapı gözenekli hal almaktadır. Aynı zamanda bu şartlarda dallanmış yapı eğilimi artmaktadır. Literatürde sodyum hidroksit aşırısının hidrojen peroksitin bozunmasını arttıracakı söylenmiştir. Aynı görüşten hareket ederek, sodyum hidroksit aşırısının da gözenekli yapıya yönlendirebileceği söylenebilir.

Kristal dış görünümü ile ilgili bilgileri veren çalışmalarda, kristalizördeki aşırı doygunluk oranı ve hidrodinamik şartlar hakkında açık ve kesin bilgiler verilmediği için, reaktan oranlarının kristal görünümüne etkisi hakkında kesin bir sonuca varmak mümkün olmamaktadır.

Reaksiyon ortamına katılan stabilizörlerin cinsi ve miktarı da kristal dış görünümünü etkiler. Ancak literatürde bu yönde bir bilgi yoktur.

Hidrojen peroksit çözeltisi içinde organik stabilizörler bulunduğu, anorganik stabilizörlerin bulunduğu duruma göre biraz daha büyük kristaller elde edildiği bildirilmiştir. Aynı araştırmada, magnezyum sülfat aşırısının kristal büyüklüğünü önemli ölçüde azalttığı söylenmektedir.

Çeşitli $H_2O_2/NaBO_2$ mol oranlarındaki çalışmalar için verilen

partikül büyüklüğü değerleri birbirinden çok farklı olmadığından reaktan oranlarının partikül büyüklüğüne etkisi hakkında kesin bir şey söylemek mümkün olmamaktadır.

Çok değişik reaktan oranlarında ve kristalizasyon şartlarında olmasına rağmen, üretilen sodyum perborat tetrahidratın uygun döküm yoğunluğunda olduğu iddia edilmektedir. Ancak çoğunlukla döküm yoğunluğu hakkında kesin değerler verilmemekte ve sadece "uygun" deyiimi kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit fazlasında yapılan çalışmalarda hidrojen peroksit oranının arttıkça, döküm yoğunluğunun azaldığı belirtilmektedir. Stabilizör olarak sodyum silikat ve toprak alkali tuzu ilavesinde, sodyum silikat oranı arttıkça döküm yoğunluğunun azaldığı belirtilmektedir.

Literatürde, metaborat fazlası ile çalışıldığında sert ve kırılmaya dayanıklı ürün elde edildiği söylenmektedir. Boraks fazlasının da, mekanik mukavemeti arttırdığı bildirilmektedir. Buna karşılık, $H_2O_2/NaBO_2$ mol oranının 1.04-1.49/1 olduğu durumda, aşınmaya dirençli kristallerin üretildiği bildirilmektedir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL TEKNİĞİN TEORİK ESASLARI

Hangi cinsten olursa olsun bir kristalizasyon olayının gerçekleşebilmesi için, öncelikle aşırı doymunluğun yaratılması gerekir. Herhangi bir maddenin belirli bir sıcaklıktaki denge konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyona sahip olduğu çözeltiye, aşırı doymun çözelti denir. Sodyum perborat kristalizasyonunda, suda yüksek çözünürlük değerine sahip sodyum metaboratla, sınırsız çözünürlüğe sahip hidrojen peroksitin reaksiyonu sonucu oluşan karışımın, sodyum perboratın denge çözünürlüğüne göre daha yüksek olması sonucu aşırı doymunluk oluşur. Diğer bir deyimle aşırı doymunluk kimyasal bir reaksiyon sonucu oluşmuştur.

Aşırı doymunluk farklı şekillerde ifade edilebilmektedir. En çok kullanılan ifadeler konsantrasyon itici gücü (Δc) ve aşırı doymunluk oranıdır (S). Bu ifadeler aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

$$\Delta c = c - c^* \quad (3.1)$$

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (3.2)$$

Aşırı doymun çözelti-lerden kristalizasyon, iki farklı mekanizma ile oluşmaktadır. Bunlar, nükleasyon ve kristal büyüme kademeleridir. Bu iki kademenin hızlarına bağlı olarak ürünün partikül dağılımı oluşmaktadır.

Nükleasyon ve kristal büyüme kademelerinin oluşum mekanizması, etki eden faktörler ve kinetiği literatürde detaylı olarak verilmektedir [25,26,27]. Aşağıda sadece bu kademelere ait kullanılan kinetik ifadeler verilmiştir:

$$B = k_N \Delta c_{\max}^{\ell} \quad (3.3)$$

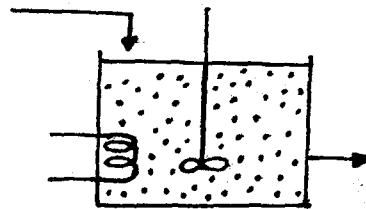
$$R_G = k_G \Delta c^g \quad (3.4)$$

Endüstriyel bir kristalizasyonda en önemli husus, ürünün partikül dağılımıdır. Bu dağılımı en iyi karakterize eden teori, sayı yoğunluğu (Population Balance veya Population Density) teorisidir. Bu teori, MSMPR (Mixed Suspension, Mixed Product Removal) tipi kristalizörler için geliştirilmiştir. MSMPR kavramı ve notasyonu universal olarak kabul edildiği için burada da aynı şekilde kullanılmıştır. Sayı yoğunluğu kavramı, ilk ortaya atıldığı [28] yıllardan beri büyük gelişmeler göstermiş, laboratuvar, pilot ya da endüstriyel ölçekteki kristalizörlerin davranışlarının açıklanmasında ve dizaynında başarıyla kullanılmıştır [29,30] . Teorinin geniş açıklaması Randolph-Larson tarafından verilmektedir [31] . Laboratuvar ve endüstriyel bazlı sonuçların giderek artması, bu teorinin hızlı bir gelişim göstermesine neden olmaktadır. Aşağıda bu teorinin temel eşitliğinin türetilmesi ve kullanılması kısaca açıklanmıştır.

3.1. Sayı Yoğunluğu Teorisi [25,31]

Bir kristalizördeki kristal tane dağılımı, nükleasyon ve büyüme hızlarına bağlı olduğu kadar, kırılma, aglomerasyon v.b. gibi doğum ve ölüm fonksiyonlarına da bağlıdır. Tam bir tane analizi için her fonksiyonun göz önünde tutulması gereklidir.

Sayı yoğunluğu teorisinin en iyi uygulaması MSMPR tipi kristalizörler üzerinedir. Aşağıda verilen şekildeki gibi, kristallerin ana çözeltide homojen olarak disperse edildiği V hacimli kristalizöre sürekli besleme durumu göz önüne alınsın.



- Q = Volumetrik debi
- c = Konsantrasyon
- n = Tane sayısı
- V = Kristalizör hacmi

Şekil 3-1 MSMPR Tipi Kristalizörün Prensibi

Kristalizörün mükemmel olarak karıştığı varsayılacaktır. Yani kristalizör hacminin keyfi olarak seçilen herhangi bir parçasında tane dağılımı süreklidir. Ayrıca, bu kristalizörden ürün çekiminde tane sınıflandırılması yapılmamaktadır. Bu, üründeki tane dağılımının kristalizördeki dağılımla aynı olduğu demektir.

Birçok kristalizörde kristal kırılması ve aşınması ihmal edilebilecek seviyededir. Ayrıca kristal uçlarındaki parçalanmalardan nükleus boyutunda partiküller oluşur ki bu, esas kristal boyutunda ölçülemeyecek bir değişim yaratır.

Tane yoğunluğu fonksiyonu, verilen bir boyut bölgesindeki kristal sayısını ifade etmek için kullanılır. Tane yoğunluğu aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} = n \quad (3.5)$$

Burada:

ΔN = Sistemin birim hacminde L_1 ve L_2 ($L_2 - L_1 = \Delta L$) boyut bölgesindeki partikül sayısıdır.

Kararlı çalışan bir kristalizörde verilen boyut bölgesindeki kristal sayısı korunmalıdır. Yani, o bölgeye giren kristal sayısı bölgeden çıkana eşit olmalıdır.

V hacminde keyfi bir $L_1 - L_2$ boyut bölgesinde, L_1 boyutunda sayı yoğunluğu n_1 , L_2 boyutunda n_2 olsun. Bu bölgeler için kristal büyüme hızları sıra ile G_1 ve G_2 olsun.

At süresince:

büyüme ile bu bölgeye giren kristal sayısı:

$$V \cdot n_1 \cdot G_1 \cdot \Delta t$$

büyüme ile bölgeyi terkeden kristal sayısı:

$$V.n_2.G_2.\Delta t \text{ dir.}$$

Kristalizörün ürün çekimindeki sayı ise:

$$Q.\bar{n}.\Delta L.\Delta t \text{ dir.}$$

Kararlı halde sayı dengesi kurulursa:

$$V.G_1.n_1.\Delta t = V.G_2.n_2.\Delta t + Q.\bar{n}.\Delta L.\Delta t \quad (3.6)$$

t'ler kısaltılıp, yeniden düzenlenirse:

$$V(G_2.n_2 - G_1.n_1) = -Q.\bar{n}.\Delta L \quad (3.7)$$

ΔL sıfıra giderken n_2 ve n_1 'in ortalama değeri aynı olur ve denklem:

$$V. \frac{d(Gn)}{dL} = -Qn \quad (3.8)$$

şeklini alır. Büyüme hızı partikül boyutuna bağlı değilse yani McCabe'in ΔL kanunu geçerli ise denklem,

$$\frac{V}{Q}.G. \frac{dn}{dL} = -n \quad (3.9)$$

haline dönüşür.

$$\frac{V}{Q} = \tau = \text{ortalama kalma süresidir.}$$

Buradan

$$n = n^0 \exp \left(- \frac{L}{G\tau} \right) \quad (3.10)$$

elde edilir ki bu, sayı dengesi teorisinin genel sonucudur. Burada n^0 , sıfır boyutundaki partikül yoğunluğu yani nüklei yoğunluğudur. Bu denklem, yapılan kabullerin geçerli olduğu durumda, kristal ürün-deki partiküllerin boyutuna bağlı olarak sayı dağılımını ya da kısaca ürünün granülometrisini karakterize eder. Yukarıda verilen denklemde G ,

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G \cdot \Delta c^g \quad (3.11)$$

büyüme hızını ifade eder.

Denklemden nükleasyon hızı doğrudan doğruya verilmemesine rağmen,

$$\frac{dN^0}{dt} = \frac{dN}{dt} \bigg|_{L \rightarrow 0} = \frac{dN}{dL} \bigg|_{L \rightarrow 0} \cdot \frac{dL}{dt} \quad (3.12)$$

bağıntısından nükleasyon hızı:

$$\frac{dN^0}{dt} = n^0 \cdot G \quad (3.13)$$

olarak ortaya çıkar.

$$\frac{dN^0}{dt} = n^0 \cdot G = k_N \cdot \Delta c^l \quad (3.14)$$

ve eşitlik (3.11)'den

$$n^0 = k \cdot G^{\frac{l}{g}} - 1 \quad (3.15)$$

bağıntısı elde edilir.

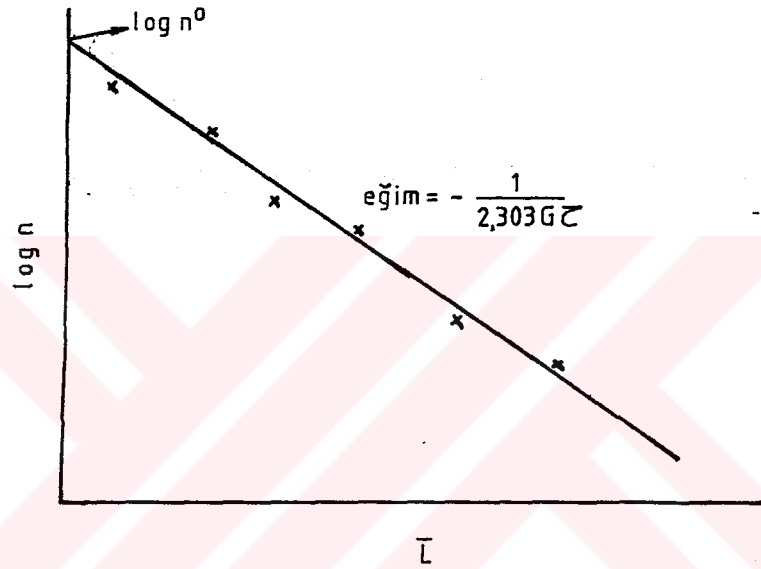
3.2. MSMPR Kristalizasyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

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 partiküller için ΔL , iki elek arasındaki açıklık farkıdır. $\bar{L}$ olarak, ortalama elek açıklığı alınır. Bir elek fraksiyonu ΔW ve süspansiyon yoğunluğu M_T ise, sayı yoğunluğu,

$$n = \frac{\Delta W}{\Delta L} \cdot \frac{M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \bar{L}^3} \quad (3.16)$$

formülüne göre hesaplanır. Burada α , hacim şekil faktörüdür. Bulunan değerler, $\ln n - \bar{L}$ (veya $\log n - \bar{L}$) grafiğine konursa, (3.10) eşitliğine göre eğimi $-\frac{1}{G\tau}$ ve kayımı $\ln n^0$ (veya $\log n^0$) olan bir doğru verecektir (Şekil 3-2).



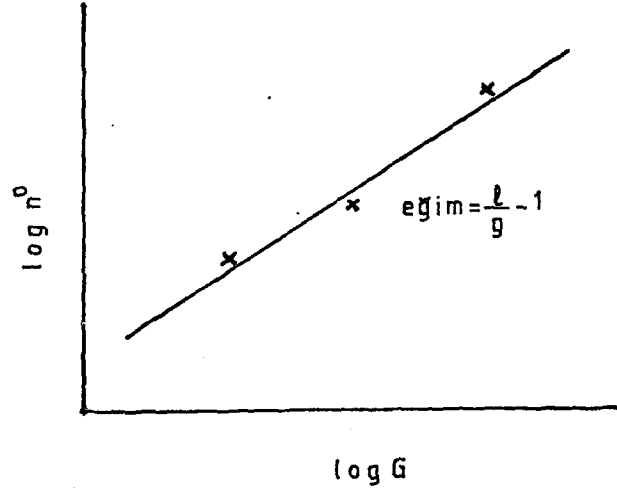
Şekil 3-2 Sayı Dengesi Teorisinin Uygulanışı

Sayı-boyut dağılımını ifade eden eşitlik (3.10)'un üçüncü momenti birim hacimdeki kristal ağırlığını yani süspansiyon yoğunluğunu vermektedir.

$$M_T = 6\alpha\rho n^0 (G\tau)^4 \quad (3.17)$$

Süspansiyon yoğunluğu bağımsız deneyle tayin edilebilmekte, bulunan n^0 ve G değerlerinin yukarıdaki eşitliği sağlama şartı aranmaktadır.

Bu deney değişik besleme hızları (yani değişik kalma süreleri) için tekrarlanır ve her besleme hızı için n^0 ve G değerleri bulunursa, (3.15) eşitliğine göre $\log n^0 - \log G$ grafiği bir doğru verecektir ve bu doğrunun eğimi de $\frac{1}{g} - 1$ 'e eşittir (Şekil 3-3)



Şekil 3-3 Kinetik Parametrenin Deneysel Tespiti

Bu deneylerle sonuçta $\frac{l}{g}$ değeri bulunur ki kinetik oran denilen bu değer nükleasyon ve büyüme oranını temsil eder. Yani verilen şartlarda nükleasyon ve büyümenin hız oranını temsil eder. Bu oran, kısaca i ile gösterilir.

- $i = 1$ ise, bu tip kristalizasyonda sistem aşırı doygunluktan bağımsızdır. Besleme hızını arttırmak kristal boyutunu değiştirmez.
- $i > 1$ ise, besleme hızı arttıkça kristal boyutu düşer.
- $i < 1$ ise, besleme hızı arttıkça kristal boyutu artar.

3.3. Sayı Yoğunluğu Teorisinden Sapmalar

Sayı yoğunluğu teorisinin uygulamaları, çeşitli bilimsel makalelerde ve kristalizasyon konusunda yapılan sempozyumlarda, değişik kristalizasyon teknikleri ve değişik maddeler için verilmektedir [32-40] .

Sayı yoğunluğu teorisinin ideal sonuçlarından çeşitli sapmalar görülmüştür. Bu sapmaların bir kısmı, eşitlik (3.10)'un çıkarılması sırasında yapılan kabullerle ilgilidir. İdeal durumdan farklı olarak MSMPR tipi kristalizörlerdeki partikül sınıflanma etkisi [41] , Mc Cabe'in ΔL kanunundan sapmalar yani kristal büyüme hızının partikül boyutuna bağlı olması [31, 42-49] , Şekil 3-2'de gösterilen sayı yoğunluğu doğrusunda eğrilikler ve kırıklıklar

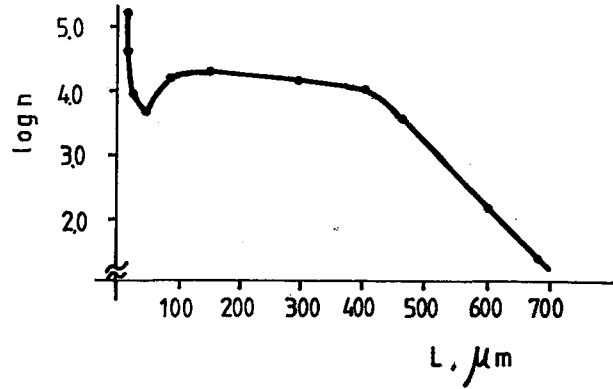
oluşturmaktadır. Özellikle partikül boyutuna bağlı büyüme durumunda küçük partikül bölgesinde yukarı doğru eğimi artan bir eğri oluşmaktadır. Bu sakınca, büyüme hızını partikül boyutuna bağlayan ifadeler kullanmak suretiyle giderilebilmektedir.

Sayı yoğunluğu teorisinin çıkartılmasında, nükleasyonun kendiliğinden oluştuğu (homojen nükleasyon), daha sonra bu nükleilerin büyüdüğü varsayılmıştır. Oysa laboratuvar, pilot ve endüstriyel ölçüdeki deney sonuçları, partikül-partikül, partikül-karıştırıcı elemanı ve partikül-cidar çarpışmaları sonucunda oluşan sekonder nükleasyonun daha etkin olduğunu göstermiştir [31, 50-53]. Sekonder nükleasyon hızı, kristalizasyon ortamındaki partikül sayısı ile ilişkili olduğu için bu etki, süspansiyon yoğunluğunun etkisi olarak gözönüne alınabilmektedir [31, 54]. Sekonder nükleasyonda ideal sayı yoğunluğu doğrusundan sapmalar, eğrisellik ve kırıklık oluşturmamakta, sadece doğrunun eğimi ve kayımı değişmektedir. Ancak, doğrunun pozisyonunun değişmesi nedeniyle n^0 ve G değerleri ve buna bağlı olarak kinetik parametre i değişmektedir.

Kristalizasyon ortamında mevcut olabilecek çeşitli safsızlıklar, sayı yoğunluğu doğrusunda değişiklik yaratmaktadır [55]. Genellikle bu değişiklik, sekonder nükleasyonda görülen etkiye benzer.

İdeal durumdan sapmanın diğer bir örneği, küçük partiküllerin tercihlili olarak çözünmesidir [30]. Bu durum özellikle evaporatif ve soğutmalı kristalizasyon işlemlerinde görülmekte olup, çeşitli nedenlerle aşırı doygunluktaki dalgalanmalar sonucu olur. Bu olayın, reaksiyon ve kristalizasyon ısısı yüksek, bu nedenle bölgesel ısınmaya uğrayabilen, reaksiyonlu kristalizasyon işleminde de gözükmesi mümkündür.

Bütün bu nedenlerin etkisi, sayı yoğunluğu doğrusunda kaymalar ve küçük partikül boyutunda eğrisellik oluşturmaktadır. Oysa, laboratuvar, pilot ve endüstriyel ölçekli ürünlerin analizi partikül dağılımının orta kısımlarında da bazı anormalliklerin olduğunu göstermiştir. Şekil 3-4 bu tip bir eğriyi göstermektedir [56].



Şekil 3-4 Evaporatif NaCl Kristalizasyonunda Sayı Yoğunluğu Eğrisi.

Benzer deneysel sonuçlar değişik araştırmacılar tarafından da belirtilmektedir [31,47,57,58,59] .

Sayı yoğunluğu diyagramında bu tip anormalliklerin oluşumu, çeşitli nedenlere dayanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Büyük partiküllerdeki aşağı doğru eğrilik, partikül sınıflanması ve mekanik etki sonucu yuvarlaklaşma ile açıklanırken, küçük partiküllerdeki anormallik, küçük kristallerin düşük büyüme hızına sahip olması (partikül boyutuna bağlı büyüme), çözünme hızının yüksek olması, kristallerin büyürken şekil değiştirmesi sonucu farklı görünüşteki kristallerin farklı büyüme hızlarına sahip olması ve bunların müsterek etkileri ile açıklanmaya çalışılmıştır [56] . Diyagramdaki anormallik, küçük partiküllerde olduğu kadar, çok büyük partiküllerde de büyüme hızının düşmesi ile de açıklanmıştır [41] .

Yukarıda açıklanan etkilerden en önemlisi, aynı kristal boyutunda olup, ancak farklı büyüme hızlarına sahip kristallerin varlığıdır. Literatürde büyümedeki dağılım (growth dispersion) olarak isimlendirilen bu etkinin varlığı oldukça erken farkedilmesine rağmen, bu konu son yıllarda çok fazla ilgi görmüştür [60-63] . Yapılan araştırmalarda kırılmış ya da kırılmamış ancak ikisi de aynı boyutta olan kristallerin çok farklı büyüme hızlarına sahip olduğu görülmüştür. Özellikle kırılma sonucu oluşan kristallerin büyümediği, ya da ölçülebilir bir büyüme hızı göstermediği tespit edilmiştir [52,64] .

İstatistik matematiksel yöntemlerle, büyüme hızındaki dağılımlar teorik olarak incelenmiş, Şekil 3-4'dekine benzer eğriler çıkarılmıştır [65]. Pratik kullanımı zor olmasına rağmen bu yaklaşım, sayı yoğunluğu diyagramındaki tüm anormallikleri açıklayabilecek yapıdadır. Ancak, gerçek etkenin ne olduğunu kesin olarak tespit etmek halen mümkün değildir; kristal dağılımı veren eğrinin tüm etkilerden kaynaklanabileceği varsayılmaktadır.

Yukarıda açıklanan, sayı yoğunluğu diyagramında değişikliklere neden olan faktörler, kristalizasyon sisteminin ve kristalize edilen maddenin bünyesel özelliklerinden oluşmaktadır. Bunun yanında bazı dış faktörler de benzer değişiklikler yaratabilmektedir. Bunlar arasında, kullanılan eleklerdeki hatalar, eleme süresinin çok uzun ya da çok kısa olması, eleme sırasında oluşan aşınma veya aglomerasyon ve partikül yüzeyindeki elektrostatik yükler sayılabilir [30].

3.4. Deneysel Tekniklerin Seçimi

Çalışmanın amacı değişik reaktan oranlarında sodyum perborat tetrahidratın kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi olduğu için, üretimde kullanılan kristalizörün tipi ne olursa olsun sürekli çalışan bir kristalizördeki nükleasyon ve büyüme kinetikleri hakkında en iyi sonucu veren ve reaktan oranlarının etkisinin görülmesini en iyi şekilde sağlayan MSMR tipi kristalizör, bu çalışmada seçilmiştir.

Bu deneysel tekniğin tek sakıncalı yanı, nükleasyon ve kristal büyüme hız mertebeleri hakkında kesin bir şey söylemeyip sadece bunların oranlarını vermesidir. Bu sakıncayı ortadan kaldırmak için, ayrı deneylerde nükleasyon hızının veya kristal büyüme hızının veya her ikisinin ölçülmesi gereklidir.

Kristal büyüme hızının ölçülmesi için, kapalı bir sistemde aşırı doymuş çözeltinin bir kristal kütlesi üzerinden geçirilmesi, çözeltinin 10-15°C ısıtılarak aşırı doymuluktan kurtarılması ve soğutularak tekrar aşırı doymuluk verilmesi gerekmektedir. Bu

çalışmada saf sodyum metaborat ve saf hidrojen peroksit çözeltileri ile hazırlanan sodyum perborat çözeltilerinin stabilitesi düşük olduğundan, kristal büyüme hızı ölçümü sırasında bozunma nedeniyle stoikiometrik yapı sürekli olarak değişmiş ve dolayısıyla anlamlı bir sonuç elde edilememiştir.

Yukarıda açıklanan nedenle, MSMPR kristalizasyon sonuçlarını desteklemek için, nükleasyon hız ölçümleri yapılmıştır. Kullanılan deney tekniği ve sonuçların değerlendirilmesi Bölüm 4'de açıklanmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL TEKNİKLER ve ANALİTİK YÖNTEMLER

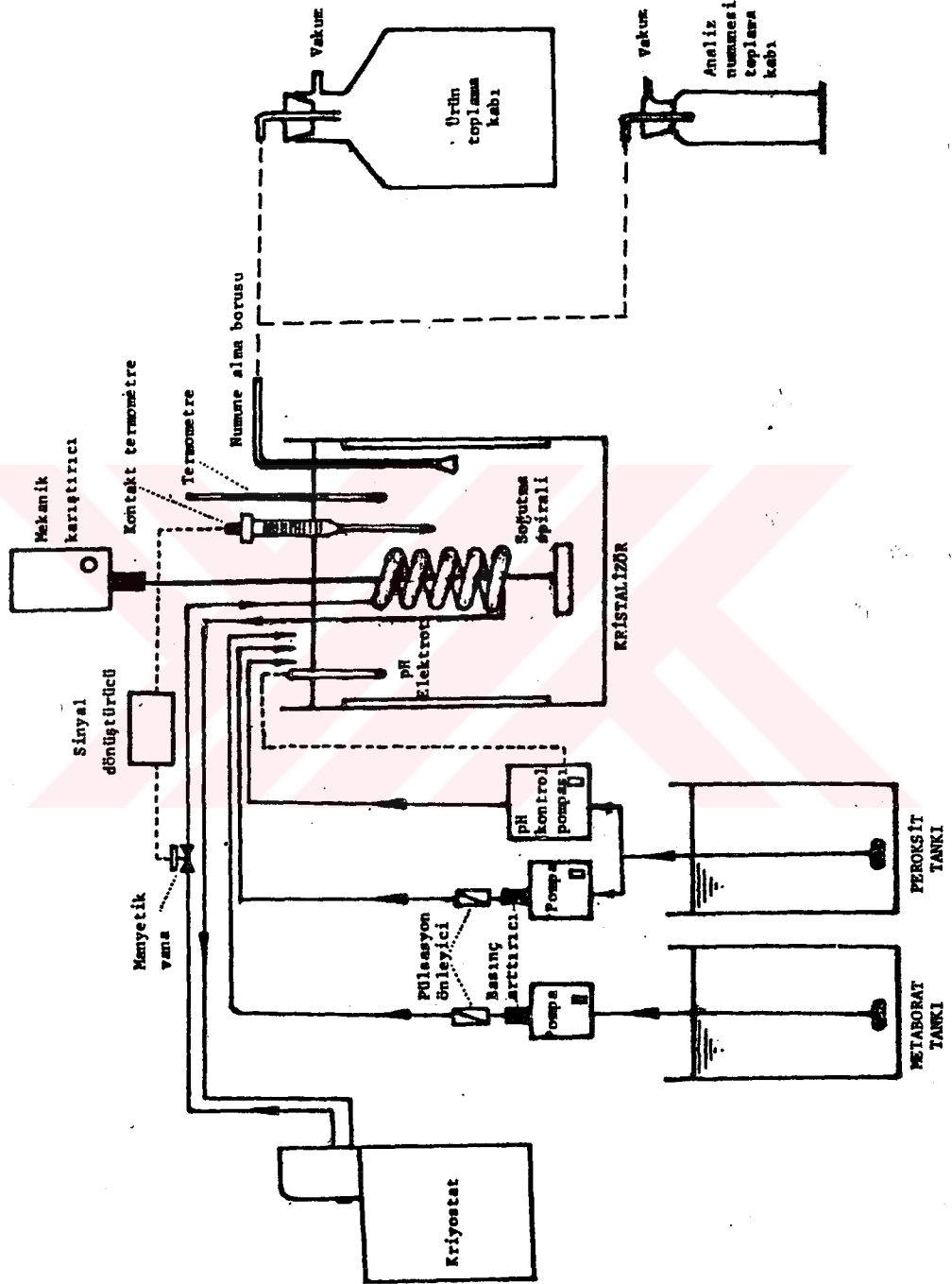
4.1. Deneylerde Kullanılan MSMPR Tipi Kristalizör

Deneylerde sürekli beslemeli ve sürekli ürün çekişli MSMPR tipi kristalizör kullanılmıştır. Şekil 4-1 deneylerde kullanılan deney sistemini göstermektedir.

Deneylerde kullanılan kristalizör, 2.5 litre faydalı hacmi olan, kenarlarına 90°'lik aralıklarla dört adet akım-kırıcı yerleştirilmiş pleksiglas bir tanktır. Reaksiyon ısısı, reaktör içine daldırılan camdan yapılmış spiral ısı değiştirici ile alınarak kristalizasyon sıcaklığı 20°C de sabit tutulmaktadır. Isı değiştirici, bir manyetik vana ile kriyostata bağlanmış olup, manyetik vana reaktördeki kontakt termometreden alınan sinyal ile çalıştırılmaktadır. Kristalizördeki sıcaklık ayrıca $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetli bir termometre ile takip edilmektedir. Spiralli ısı değiştirici ortasına yerleştirilen porselenden yapılmış üç eğik kanatlı karıştırıcı, sistemin homojen olarak karışmasını temin etmektedir. Karıştırıcı, devri mekanik olarak değiştirilebilen bir motorla sabit bir hızda çevrilmektedir. Karıştırıcı hızı, bütün deneylerde 720 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur. Bu karıştırma hızı, tüm kristal fraksiyonlarının homojen olarak süspansiyonda tutulduğu minimum devir olarak ön deneylerle saptanmıştır.

Sodyum metaborat çözeltisinin beslenmesi diyafram pompa ile sürekli olarak yapılmıştır. Besleme hızının metaborat tankındaki çözelti seviyesinden bağımsız olması için, pompa çıkışına 6 barlık karşı basınç uygulanmış, çözeltinin pülsasyonlu beslenmesini önlemek için ise pompa çıkışına basınç dengeleyici cihaz konulmuştur.

Hidrojen peroksit çözeltisinin beslenmesi ise, iki ayrı kanaldan yapılmıştır. Bir diyaframalı pompa ile metaborat beslemesine benzer olarak gerekli miktarın biraz altında sabit debi ile hidrojen



Şekil 4-1 Deney Düzenegi

peroksit çözeltisi beslenmiştir. Gerekli olan hidrojen peroksitin geri kalanı ise, kristalizördeki pH sabit olacak şekilde pH kontrolü bir pompa ile beslenmiştir. Besleme düzenğinde hidrojen peroksitin dekompozisyonuna neden olabilecek herhangi bir metalik aksam kullanılmamıştır.

Kristalizörde kalma süresi,

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (4.1)$$

V= kristalizör faydalı hacmi (ℓ)

Q= besleme çözeltisi debisi (ℓ/h)

formülüne göre hesaplanmıştır. Besleme çözeltisi debisi olarak metaborat ve hidrojen peroksit çözeltilerinin toplam miktarı gözönüne alınmıştır.

Kristalizör beslemesinin sürekli olmasına karşılık, ürün çekimi kesikli olarak yapılmıştır. Bunun nedeni, laboratuvar tipi küçük kristalizörden sürekli numune çekildiğinde, numune çekme borusunda akım hızının çok düşük olması ve partiküllerin sınıflanmaya uğramasıdır. Bu şekilde elde edilecek ürün karakteristik olmayacağından, kristalizör içindeki süspansiyon hacminin %10 artışına izin verilmiş ve oluşan fazlalık daha yüksek akım hızlarında belirli aralıklarla çekilmiştir. Numune çekimi, bir vakum pompası yardımı ile yapılmıştır.

Her deneyde, kristalizördeki kalma süresinin sekiz katı süre sürekli olarak çalışıldıktan sonra analiz numunesi çekilmiştir. Bu denge süresi, kristalizördeki kristal partikül dağılımının dengeye eriştiği süreden biraz daha uzun tutulacak şekilde ön deneylerle saptanmıştır.

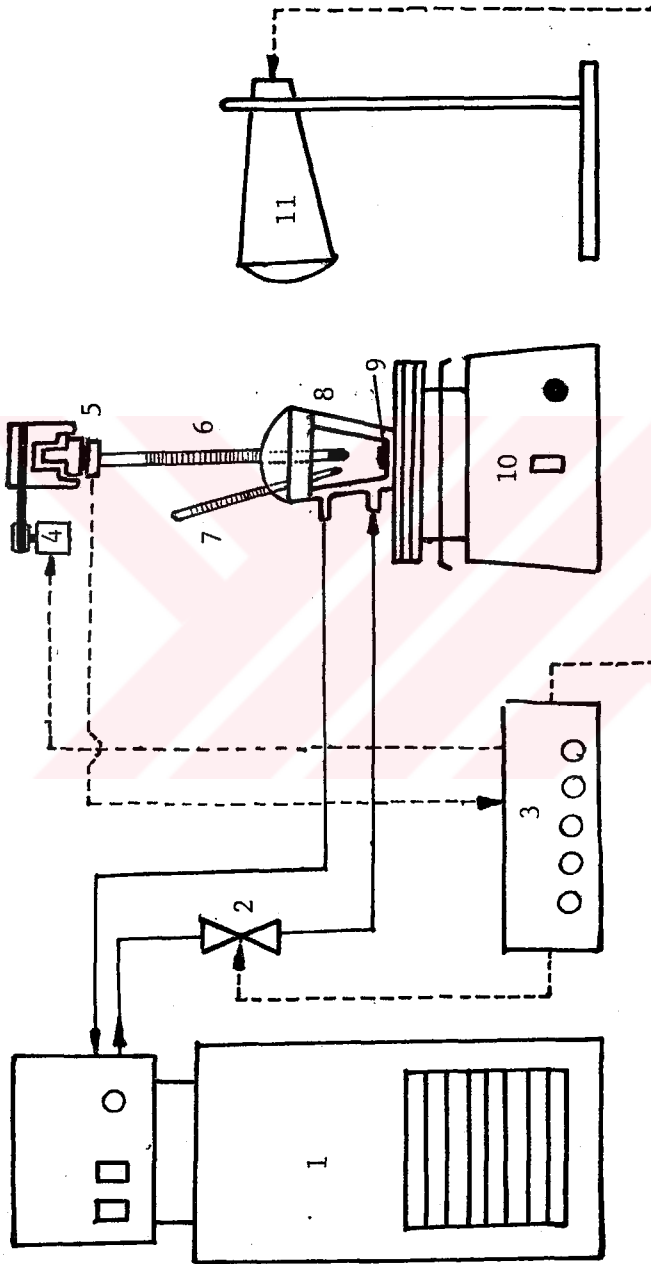
Deneylerde, ağırlıkça %20'lik saf sodyum metaborat çözeltisi ve ağırlıkça %30'luk saf hidrojen peroksit çözeltisi kullanılmıştır. Stabilizör kullanılmamıştır.

Kristalizörden çekilen kristal lapası hacmı okunduktan sonra vakumda filtre edilmiş ve süzülen ana çözeltide bekletilmeden fiziksel ve kimyasal analizler ile nükleasyon hız ölçümü yapılmıştır. Kristaller ise, ana çözeltiden mümkün olduğu kadar kurtarıldıktan sonra, sodyum perboratca doymun eterle yıkanmış ve eteri vakumla giderilip yayılarak havada kurumaya bırakılmıştır. Yaklaşık olarak 16 saat havada kurutulan kristallerin, döküm yoğunluğu, elek analizi, akıcılık ve hacim şekil faktörü tayinleri yapılmıştır.

4.2. Nükleasyon Hızı Ölçüm Tekniği

Kristalizörden çekilen süspansiyondan sinter cam filtreden süzülerek alınan berrak ana çözelti, ceketli hücreye alınarak doymunluk sıcaklığının biraz üstüne ısıtılmış ve belli bir soğutma hızı verilerek nükleasyonun başladığı sıcaklığa kadar soğutulmuştur. Lineer bir soğutma hızı sağlamak amacıyla, kontakt termometreye bir devir ayarlayıcısı bağlanmış, kontakt termometreden alınan sinyale göre de ana kontrol cihazı kriyostat veya ısıtıcı lambayı devreye sokmuştur. Karıştırma, manyetik karıştırıcı ile sağlanmış ve devri her denemede sabit tutulmuştur. Aynı ana çözelti için üç ayrı soğutma hızında çalışılmış ve her soğutma hızı için sisteme taze çözelti konulmuştur. Nükleasyon sıcaklığı belirlendikten sonra, çözelti ısıtılarak kristallerin tekrar çözünmesi sağlanmış ve doymunluk sıcaklığı belirlenmiştir. Nükleasyon ve çözünme sıcaklıkları, sistemde bulunan $\pm 0.10^{\circ}\text{C}$ hassasiyetli bir termometre ile okunmuştur. Nükleasyon ve çözünme sıcaklıkları arasındaki fark ΔT_{max} olarak alınmıştır. Şekil 4-2 nükleasyon hızının ölçüldüğü deney sistemini göstermektedir.

Nükleasyon deneylerinde ortama herhangi bir aşırı kristali konulmamıştır. Bu tip ölçümle bulunan nükleasyon mertebesi (ℓ), aşırı kristalli olarak yapılana göre aynı sonucu vermekte ancak, nükleasyon hız sabiti değişmektedir [66]. Sonuçlar, değişik reaktan oranları ile hazırlanan çözeltilerin nükleasyon hızlarının mukayesesi amacı ile kullanıldığı için herhangi bir sakınca yaratmamaktadır. Deneylerde, nükleasyon sıcaklığı, berrak çözeltiden ilk bulanıklığın çıplak gözle görüldüğü sıcaklık olarak alınmıştır.



Şekil 4-2 Nükleasyon Hız Ölçüm Düzenegi

- | | |
|--|--------------------------|
| 1- Kriyostat | 6- Kontakt termometresi |
| 2- Selenoid valf | 7- Termometre |
| 3- Sıcaklık programlayıcı ve devir kontrol ünitesi | 8- Hücre |
| 4- Motor ve redüktör | 9- Manyet |
| 5- Devir ayarlayıcısı | 10- Manyetik karıştırıcı |
| | 11- Isıtıcı lamba |

Aşağıdaki bağıntılar maksimum aşırı soğuma ($\Delta T_{\max}$) olarak ifade edilen metastabil bölge genişliği ile soğuma hızı arasında geliştirilen bağıntıyı göstermektedir [26,66] .

$$\log \Delta T_{\max} = A + (1/\ell) \log b \quad (4.2)$$

$$\log k_N = (1-\ell) \log \frac{dc^*}{dT} - A.\ell \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.2 ve 4.3' e göre, $\log \Delta T_{\max} - \log b$ grafiği bir doğru verecek, doğrunun eğiminden nükleasyon mertebesi, kayımdan da nükleasyon hız sabiti tayin edilebilecektir. Buradaki dc^*/dT , sodyum perborat tetrahidratın serbest su bazındaki konsantrasyon-sıcaklık eğrisinin, gözönüne alınan sıcaklıktaki eğimidir. Bu eğim, sıcaklıkla değişmesine rağmen ölçümlerin yapıldığı sıcaklık bölgesinde fazla değişmediği için 20°C 'deki eğim olarak alınmıştır. Buna göre dc^*/dT değeri, (0.001013 kg $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/^\circ\text{C.kg}$ serbest su)olarak tespit edilmiştir.

Literatürde gösterildiği gibi, aşırı doymun bir çözeltiden katı faz oluşumunun (bulanıklık oluşumunun) görülebilir hale gelmesi için geçen süre, üç farklı sürenin toplamından ibarettir. Bunlar, uygun bir embriyo dağılımının oluşması için geçen süre (bu süre ihmal edilebilir seviyededir), kritik nüklei çapının oluşumuna kadar geçen süre ve kritik nükleilerin görülebilir boyuta gelinceye kadar geçen süredir [67] . Yukarıdaki formüllerin çıkartılmasında, sadece kritik nüklei oluşumu için geçen sürenin etkin olduğu varsayılmaktadır. Aksi durumda, bulunan nükleasyon mertebesi gerçek nükleasyon mertebesi olmayıp, görünür nükleasyon mertebesi olacaktır.

Nükleasyon mertebeleri, çeşitli reaktan oranları için mukayeseli olarak kullanılacağından, deneylerle tespit edilen nükleasyon mertebelerinin gerçek ya da görünür olmasında herhangi bir sakınca görülmemektedir.

4.3. Saf Reaktanların Hazırlanması

4.3.1. Saf Hidrojen Peroksit Çözeltisinin Hazırlanması

Teknik kalitedeki ağırlıkça %50'lik hidrojen peroksit çözeltisi, tamamen camdan yapılmış BUCHI Rotavapor - R - 20 (Ex) döner buharlaştırıcısı kullanılarak önce 15 - 18 mm Hg ve 82 - 92°C de tamamen destile edilmiş ve uçucu olmayan maddelerden kurtarılmıştır. Ele geçen destilat, aynı döner buharlaştırıcı kullanılarak 58 - 60 mm Hg ve 96 - 100°C arasında tekrar destile edilerek uçucu maddelerinden kurtarılmıştır. Bu kademede ele geçen destilat, ağırlıkça yaklaşık olarak %30 H₂O₂ ile uçucu maddeleri içermektedir. Balonda kalan konsantre çözelti ise ağırlıkça minimum %98 H₂O₂ içeren saf hidrojen peroksit çözeltisidir. Deneylerde, %98'lik saf hidrojen peroksit çözeltisi saf su ile ağırlıkça %30 konsantrasyonuna getirilerek kullanılmıştır.

4.3.2. Saf Sodyum Metaborat Çözeltisinin Hazırlanması

Saf sodyum metaborat çözeltisi hazırlamak için önce, saf NaBO₂.4H₂O kristalleri elde edilmiştir. Bu amaçla, teknik kalitedeki boraks pentahidrat ve sodyum hidroksitten 50°C de metaboratça doymuş olacak şekilde saf su kullanılarak çok az NaOH aşırısını içeren bir çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiden soğutmayla kristallendirilen sodyum metaborat tetrahidratın tekrar çözülüp kristallendirilmesiyle ele geçen kristallerden hazırlanan %20'lik çözeltide, bir kaç gün bekletildikten sonra, kalsiyum ve magnezyum hidroksit çökeltmesinin olduğu görülmüştür. Bu yüzden, teknik kalitedeki hammaddelerden hazırlanan ilk çözeltiye soda ilave edilerek bu iyonların çöktürülmesi sağlanmıştır. Bu amaçla çözelti, toplam ağırlığının %1'i oranında soda ilave edilerek 90 - 100°C de yaklaşık iki saat karıştırılarak

bekletilip filtre presten geçirilmiş ve böylece çözünmeyen ve çöken safsızlıklardan kurtarılmıştır. Daha sonra, soğutma ile kristallen-
dirilen $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalleri tekrar saf su ile 50°C de doygun ola-
cak şekilde, $90 - 100^\circ\text{C}$ 'de zlmş ve ardı ardına yapılan çözme ve
kristallendirme işlemi ile saf $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalleri elde edilmiştir.
Saf kristaller saf su ile %20 NaBO_2 içeren çözelti haline getirilip
deneylerde kullanılmıştır. Bu yolla elde edilen çözeltilerden bekle-
me ile herhangi bir çökme olmadığı gözlenmiş kalsiyum ve magnezyum
içermediği analitik olarak saptanmıştır. Serbest boraks fazlası ile
Çalışılan deneyler için ise, gerekli boraks fazlası metaborat özel-
tisi içine ilave edilmiştir.

4.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri

4.4.1. Kimyasal Analiz Yöntemleri

Kristalizörden elde edilen ana çözeltilere aşağıdaki kimyasal
analizler uygulanmıştır:

Sodyum tayini: 0.1 N HCl ile metil kırmızısına karşı asidik oluncaya
kadar ($\text{pH} = 4.4$) titre edilmiştir.

Bor tayini : Sodyum tayini için kullanılan titre edilmiş numunede,
mannitol kullanılarak, pH -metre ile potansiyometrik olarak 0.1 N
 NaOH ile yapılmıştır [68, 69].

Aktif oksijen tayini : Sülfürik asit ile asitlendirilen numune, 0.1
 N KMnO_4 ile titre edilmiştir[70] .

Sodyum, bor ve aktif oksijen tayinlerinden elde edilen değer-
lerden, aşağıdaki eşitlikler kullanılarak ana çözeltinin kimyasal ya-
pısı belirlenmiştir.

Stokiometrik oran için :

$$g/l NaBO_3 = 40.9 S_3N_3/V = 81.8 S_1N_1/V = 81.8 S_2N_2/V \quad (4.4)$$

Sadece $NaBO_2$ fazlası için :

$$g/l NaBO_3 = 40.9 S_3N_3/V \quad (4.5)$$

$$g/l NaBO_2 = 32.9 (2 S_1N_1 - S_3N_3)/V = 32.9 (2 S_2N_2 - S_3N_3)/V \quad (4.6)$$

$NaBO_2$ ve $Na_2B_4O_7$ fazlası için :

$$g/l NaBO_3 = 40.9 S_3N_3/V \quad (4.5)$$

$$g/l NaBO_2 = 32.9 (4 S_1N_1 - 2 S_2N_2 - S_3N_3)/V \quad (4.7)$$

$$g/l Na_2B_4O_7 = 100.6 (S_2N_2 - S_1N_1)/V \quad (4.8)$$

Burada,

V = Titrasyonda kullanılan numune hacmi (ml)

$S_1 = N_1$ normal HCl harcaması (ml)

$S_2 = N_2$ normal NaOH harcaması (ml)

$S_3 = N_3$ normal $KMnO_4$ harcaması (ml)

4.4.2. Fiziksel Analiz ve Kalite Kontrol Yöntemleri

Ana çözeltide yapılan analizler:

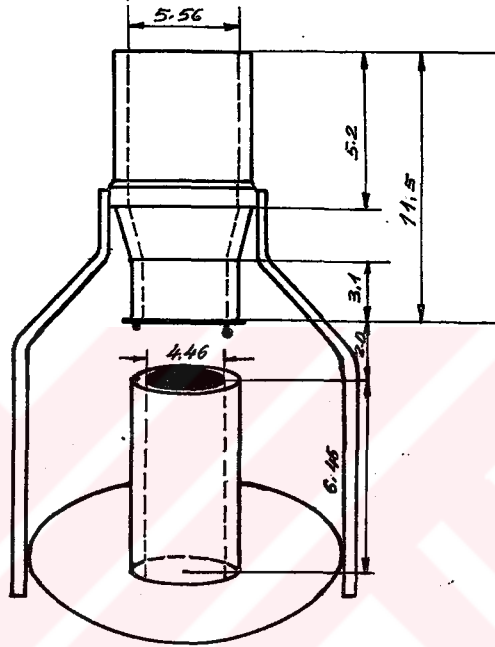
Yoğunluk tayini : 50 ml hacminde termometreli piknometre kullanılarak yapılmıştır.

Kırılma indisi tayini : Dalgıç refraktometre ile yapılmıştır.

pH tayini : Ana çözeltinin pH'sı, kombine cam elektrotlu pH-metre ile tekrar kontrol edilmiştir.

Ürün kristalde yapılan kalite kontrolleri:

Döküm yoğunluğu : Ürün perboratın döküm yoğunluğu tayini için, ölçüleri santimetre cinsinden Şekil 4-3'te verilen ve ölçme kabı 100 cm³ hacminde olan, paslanmaz çelikten yapılmış bir cihaz kullanılmıştır.



Şekil 4-3 Döküm Yoğunluğu Cihazı

Üst hazneye belirli bir yükseklikten hafif bir taşma yapacak miktarda doldurulan numunenin fazlası sıyrılarak alınır; alt kapak bir kerede hızla açılarak numunenin alttaki ölçme kabına akması sağlanır. Ölçme kabından taşan numune fazlası da sıyrılarak alınır ve darası ve hacmi bilinen ölçme kabı tartılır.

Elek analizi : Elek analizi için, paslanmaz çelikten yapılmış ASTM E - 11 elek serisi kullanılmıştır. Perborat ürününün eleme sırasında, büyük partiküllerde aglomerelerin bulunduğu, küçük partiküllerde ise topaklanmalar olduğu gözlenmiştir. Aglomereleri dağıtmak ve topaklanmaları önlemek için her eleğe 100 adet küp şeklinde küçük kauçuk eleme yardımcıları konarak eleme yapılmıştır. Eleme sırasında karşılaşılan diğer bir anormallik, elek altlarında partiküllerin asılı kalmasıdır. Buna neden olan statik yüklenmeyi ortadan

kaldırmak için ise, elekler topraklanarak eleme yapılmıştır. Her bir perborat numunesi için eleme süreleri sabit tutulmuştur. Bu süreler, ilmek açıklığı 500 µm ile 250 µm arası elek serisi için 10 dakika, 250 µm'den küçük elekler için 15 dakikadır.

Hacım şekil faktörü tayini : Belirli bir boyuttaki tanelerin sayı yoğunluğunu bulabilmek için, kristal hacmini

$$V = \alpha \bar{L}^3 \quad (4.9)$$

eşitliği ile ortalama elek çapına bağlayan hacım şekil faktörü α 'nın deneysel olarak tayin edilmesi gerekir. Bir partikülün şeklini karakterize eden bir katsayı olan hacım şekil faktörü, küre için 0.524, küp için ise 1.00'dir.

Bu çalışmada, elek analizinden ele geçen her fraksiyon için şekil faktörü tayini yapılmıştır. Partiküllerin büyük çoğunluğu 300 µm'nin altında olduğu için, literatürde çok sık karşılaşılan tane sayma ve tartım yöntemi ile [71] şekil faktörü tayini çok güç ve hatalı olmaktadır. Bu nedenle, Harris [72] tarafından önerilen teknik kullanılmıştır. Bu yöntemde, şekil faktörü tayin edilecek olan fraksiyon kendi boyutunun bir üst eleğinden elenerek, eleğin altına yapıştırılmış alanı ve ağırlığı belli olan banta yapıştırılır ve bant tartılır. Standart elekte tayin edilen alandaki delik sayısı belirli olduğundan ve bir deliğe ancak tek bir partikülün yerleşebileceği gözönüne alınarak, bant üzerine yapışan partikül sayısı tespit edilebilmektedir. Şekil faktörü (α), aşağıdaki şekilde hesaplanabilmektedir:

$$\alpha = \frac{W}{Y \cdot \rho_s \cdot \bar{L}^3 \cdot N} \quad (4.10)$$

Burada,

W = banta yapışan tanelerin toplam ağırlığı (g)

Y = bantın alanı (cm²)

ρ_s = kristalin yoğunluğu (g/cm³)

$\bar{L}$ = şekil faktörü tayin edilen fraksiyonun ortalama tane boyutu (cm)

N = şekil faktörü tayininde kullanılan eleğin birim alanındaki delik sayısı (adet/cm²)

Ancak bu tekniğin uygulanmasında, elek açıklığına yakın sınır tanelerin bantın çıkartılması sırasında elek üzerinde kaldığı belirlendiğinden, zorluklar çıkmıştır. Bu sakıncayı ortadan kaldırmak için, Harris tarafından önerilen yöntem iki üst elek kullanılarak uygulanmıştır. İki üst elekte de, her bir deliğe sadece bir partikül düşme olasılığı vardır.

Şekil faktörü tayininden elde edilen bantlar, mikroskop lamalarına yerleştirilerek her fraksiyon mikroskopta incelenmiştir. Mikroskopik tayin sonucu, aglomerasyon, bir partikül yerine birden fazla partikül görülmesi ve bant hatalarından dolayı partikül yapışmaması veya kenarlarda birikme gibi deney sonuçlarını etkileyen durumlarda sonuçlar iptal edilmiştir.

Partikül şekillerinin tayini: Perborat ürününün elek analizinden ele geçen tüm fraksiyonlar mikroskopta incelenmiştir. İncelemede, hacim şekil faktörü tayini için hazırlanan üzerine kristal yapıştırılmış bantlar kullanılmıştır.

Tanelerin dış görünüşleri incelenirken aynı zamanda, sağlamlıkları, aglomerasyon olup olmadığı ve kristal büyümesinin ne şekilde ilerlediği hakkında da bir fikir edinilebilmiştir. Mikroskopik inceleme sonucunda, değişik reaktan oranlarında elde edilen ürünler arasında farklılıklar görüldüğü gibi, aynı ürünün değişik tane boyutları arasında da farklılıklar görülmüştür. Gözlemlenen sonuçlar Bölüm 5'te açıklanmıştır.

Sertlik tayini : Sodyum perborat tetrahidratın sertliği hakkında literatürden bir bilgi edinilemediği için, çeşitli ürünlerin Vickers'e göre mikro sertlikleri, Wilson-Model LL Tukon Tester cihazı ile ölçülmüştür. Bu ölçümler, piramit şekilli elmas ucun 50 gramlık yük altında kristal yüzeyinde bıraktığı izin diyagonal uzunluğunun mikroskop altında ölçülmesine dayanmaktadır. Sodyum perborat tetrahidrat kristallerinin üretildiği şartlardan bağımsız olarak tüm örneklerindeki sertlik, 45 Vickers olarak ölçülmüştür.

BÖLÜM 5. DENEYSEL KISIM

5.1. MSMPR Tipi Kristalizasyonla Yapılan Deneyler

Bölüm 4.1'de açıklanan kristalizör kullanılarak, stokiometrinin pH ile kontrol edildiği değişik reaktan besleme oranları için deneyler yürütülmüş ve sonuçları aşağıda sırayla açıklanmıştır.

5.1.1. Stokiometrik Ortamda Kristalizasyon

Sodyum metaborat ve hidrojen peroksitin sodyum perborat oluşturacak şekilde stokiometrik orandaki karışımı, pH=10.09-10.1 arasında gerçekleşmiştir. Bu kontrol pH'sında, iki farklı bekleme süresinde sürekli kristalizasyon işlemi yürütülmüş, denge haline erişildikten sonra alınan ürünlerin tane dağılımları Şekil A.1 ve Şekil A.2 de sırasıyla 0.482 ve 0.78 saatlik bekleme süreleri için verilmiştir. Elde edilen kristallerin şekil faktörleri, her iki bekleme süresi için Şekil B.1'de, elde edilen sonuçlardan sayı yoğunluklarının hesaplanması Tablo A.1 ve Tablo A.2'de, sayı yoğunluğu grafikleri ise Şekil C.1 ve Şekil C.2'de verilmiştir. Tablo A.1 ve A.2'de aynı zamanda, süspansiyon yoğunluğu, ürünün döküm yoğunluğu ve ana çözeltinin bileşimi, yoğunluğu, kırılma indisi ile pH'sı verilmiştir.

Şekil C.1 ve Şekil C.2'nin incelenmesinden görüleceği gibi, elde edilen noktaların sayı yoğunluğu teorisine tam olarak uyduğunu söylemek güçtür. Küçük partiküllerin sayı yoğunluklarının en küçük kareler yöntemine göre tayin edilen ve şekiller üzerinde gösterilen doğrulardan giderek artan şekilde sapması, büyüme hızının partikül boyutuna göre değiştiğini göstermektedir. Ancak, Şekil C.1'den daha açık görülebileceği gibi, bu sapmayı sadece büyüme hızının partikül boyutuna bağımlılığı ile ifade etmek mümkün değildir; 200-300

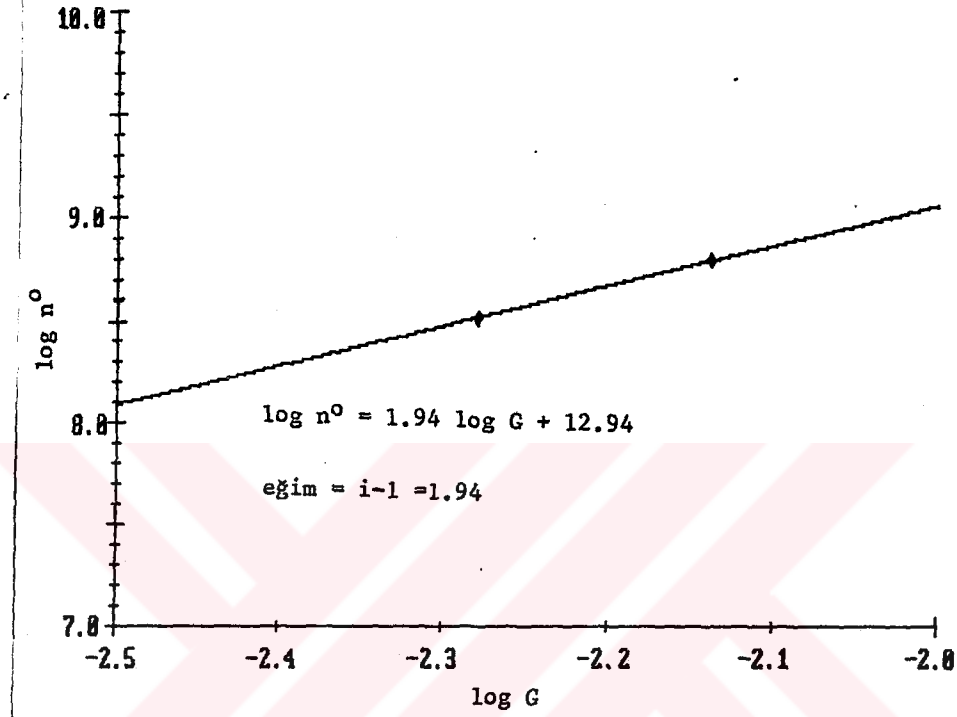
μm 'lik partikül aralığında görülen saçılma, kristal büyümesinde dağılım (growth dispersion) olduğunu göstermektedir.

Elde edilen ürünlerin çeşitli fraksiyonlarının mikroskop altında incelenmesi sonucunda, küçük partiküllerde ($150 \mu\text{m}$ 'nin altı) kristal görünümünün ince uzun prizmalardan oluştuğu, orta fraksiyonlarda ($180-300 \mu\text{m}$) prizmaların aynı gövde üzerinde birleşmesiyle oluşan ikiz veya daha çoklu kristallerin meydana çıktığı, daha yüksek fraksiyonlarda ise ($>300 \mu\text{m}$) kısmen yüzeyden aşınma, kısmen de çoklu olarak birleşmiş prizmaların aralarının dolması sonucu yapının küreye doğru yöneldiği görülmüştür. Bu kristaller, tam küreden ziyade yüzeyinde engebeler olan yuvarlak görünümlü bir şekildir. Şekil B.1'den görülebileceği gibi, kristal hacim şekil faktörünün sürekli değişim göstermesi de mikroskopik gözlemleri doğrulamaktadır.

Büyümedeki dağılım, bu farklı şekilli kristallerin farklı büyüme hızına sahip olması yanında, sekonder nükleasyonla oluşan düzgün şekilli olmayan kristallerin daha da farklı büyüme hızlarına sahip olması nedeniyledir. Bu tip eğriye sahip olan dağılım, ya dağılıma rağmen en küçük kareler yöntemine göre minimum sapma verecek şekilde ideal sayı yoğunluğu doğrusu ile, veya farklı bölgelerdeki farklı büyüme hızları ile ve küçük partiküller civarında uygulanacak eğrisel ekstrapolasyonla bulunan nüklei yoğunluğu ile karakterize etmek mümkündür. Belirtilen yöntemle tayin edilen nüklei yoğunluğu değerleri gerçek nüklei yoğunluğundan farklıdır. Ancak, ticari olarak üretilen perboratın $100 \mu\text{m}$ 'nin altındaki partikülleri elenerek üründen ayrıldığı için, gerçek nüklei yoğunluğu ürünün partikül dağılımını karakterize edememektedir. Ayrıca, $45 \mu\text{m}$ 'nin altında ölçüm yapılamadığı için kesin ekstrapolasyonu yapmakda mümkün değildir. Jancic [73] tarafından açıklandığı gibi, çok küçük partikül boyutu ölçmeleri sonucu yapılan ekstrapolasyonla bulunan nüklei yoğunlukları güvenilir olmaktan uzak olup kesin bir fiziksel anlam taşımamaktadır. İkinci yöntem, bu çalışmanın amacında olduğu gibi farklı şartlardaki kristalizasyon sonuçlarının doğrudan mukayesesi ni çok kompleks bir hale soktuğu için birinci yöntem tercih edilmiştir.

Şekil C.1 ve Şekil C.2'den elde edilen nüklei yoğunluğu ve

büyüme hızı değerlerinin 3.15 eşitliğine göre değerlendirilmesi Şekil 5-1'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, stokiometrik oranda gerçekleştirilen kristalizasyonda kinetik mertebe $i=2.94$ 'dür.

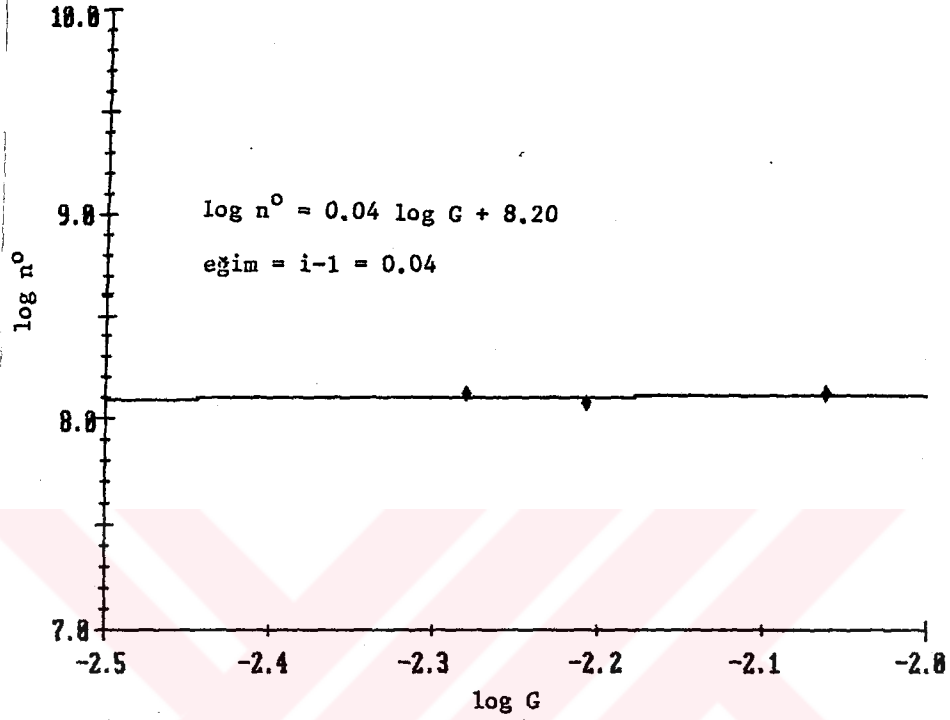


Şekil 5-1 Stokiometrik Ortamda Kinetik Mertebenin Tayini

5.1.2. $\text{pH}=10.17$ 'de NaBO_2 Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon

Stokiometrik orandan biraz daha fazla sodyum metaborat içeren çözeltilerdeki kristalizasyon, seçilen pH 'ya uyan metaborat fazlasının etkisini incelemek üzere üç farklı bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Bölüm 5.1.1 de anlatılanlara paralel olarak çözelti bileşimi ve kristal tane dağılımı açısından dengeye gelmiş kristalizörden çekilen ürünlerin granülometrik analizleri Şekil A.3, A.4 ve A.5'de gösterilmiştir. Bu kristallere ait şekil faktörleri Şekil B.2'de, sayı yoğunluklarının hesaplanması ve fiziksel ve kimyasal analizler Tablo A.3, A.4 ve A.5'te, elde edilen sonuçlara göre çizilen sayı yoğunlukları grafikleri Şekil C.3, C.4 ve C.5'te gösterilmiştir. Değişik aşırı doygunluk oranlarında elde edilen nüklei

yoğunluğu ve büyüme hızları değerlerinden bu reaktan oranlarındaki kinetik mertebenin bulunması Şekil 5-2'de gösterilmiştir. Bu şekil'e göre pH=10.17'ye uyan stokiometrideki kinetik mertebe 1.04'dür.



Şekil 5-2 pH=10.17'de NaBO₂ Fazlalığında Kinetik Mertebenin Tayini

Şekil C.3, C.4 ve C.5'den büyüme hızındaki dağılımın ne denli etkin olduğu ve elde edilen noktalara uyan eğrinin Şekil 3-4'de gösterilene oldukça benzediği açıkça görülmektedir.

Çeşitli bekleme sürelerinde elde edilen kristallerin değişik elek fraksiyonlarının mikroskop altında incelenmesinden aşağıdaki hususlar tespit edilmiştir:

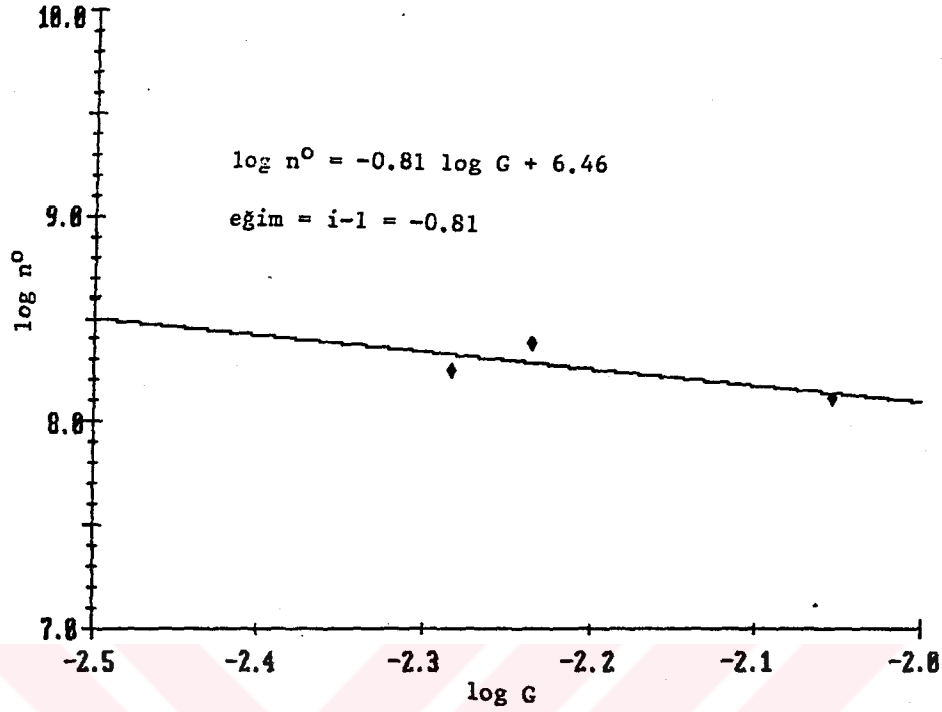
Tüm fraksiyonlar prizmatik görünümlü kristallerden türemiştir. Stokiometrik ortamda elde edilen kristallerden farklı olarak, prizmatik yapının ikizleşmesi veya çoklu prizmaların oluşumu, daha düşük partikül boyutunda olmaktadır. Şekil B.2'nin Şekil B.1'le mukayesesi de bu gözlemi doğrulamaktadır. Prizmatik yapının daha erken bozulması sonucu, elde edilen kristallerin daha zayıf yapıları olduğu, aglomerasyona daha sık rastlandığı, kristal yüzeylerinde yüksek aşırı doygunlukta oluşmuş görünümü veren çıkıntılar oluştuğu ve gelişigüzel şekilli kristallere rastlandığı tespit edilmiştir.

Kinetik mertebenin bire çok yakın olması, kristalizasyonun aşırı doygunluk oranından yani reaktanların besleme hızlarından hemen hemen bağımsız olduğu sonucunu vermektedir. Gerçekten de, kristal tane dağılımları farklı olmasına rağmen Şekil A.3; A.4 ve A.5 ten de görüleceği gibi ortalama partikül boyutu hemen hemen aynıdır. Ayrıca, partikül dağılımında büyük bir kısmın dar bir bölgede toplanması, 150-200 μm boyutlu partiküllerin büyüme hızının diğerlerine göre çok daha büyük olduğunu, yani büyümedeki dağılımı göstermektedir.

5.1.3. $\text{pH}=10.4$ 'de NaBO_2 Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon

Önceki kısımlarda anlatılanlara paralel olarak, ortamdaki metaborat fazlalığının biraz daha yüksek olması için $\text{pH}=10.4$ de üç farklı besleme hızında yapılan deneylerde elde edilen tane dağılımı eğrisi Şekil A.6, A.7 ve A.8'de, şekil faktörlerinin değişimi Şekil B.3'te, çözeltinin fiziksel ve kimyasal yapısı ile sayı yoğunluğunun hesaplanması ise Tablo A.6, A.7 ve A.8'de, sayı yoğunlukları grafikleri Şekil C.6, C.7 ve C.8'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre metaborat fazlası $\text{pH} = 10.4$ 'ü sağlayan reaktan oranlarındaki kinetik mertebenin tayini Şekil 5-3'te verilmiştir. Bu şartlarda kinetik mertebe $i=0.19$ 'dur.

Elde edilen fraksiyonların mikroskopik incelemesi, kristal yapının zayıf olduğunu göstermiştir. Kristaller prizmatik yapı temellidir. Ancak, hızlı bir şekilde çoklu prizma birleşmesi sonucu sekonder nükleasyon olayı etkin hale gelmiştir. Sayı yoğunluğu noktalarının (Şekil C.6, C.7 ve C.8) ideal halden büyük dağılım göstermesi, sekonder nükleasyon sonucu oluşan ve genellikle küçük partikül boyutunda olan partiküllerin büyüme hızının oldukça düşük, aşınma sonucu nispeten kompakt yapıya erişmiş kristallerinkinin (200 μm civarı) ise çok yüksek olduğunu göstermektedir. Bu stokiometride bulunan kinetik mertebenin, kristal yapısının çok zayıf olması nedeni ile eleme sırasında gelen hataların çoğalması sonucu, gerçeği tam yansıtmadığı sanılmaktadır.

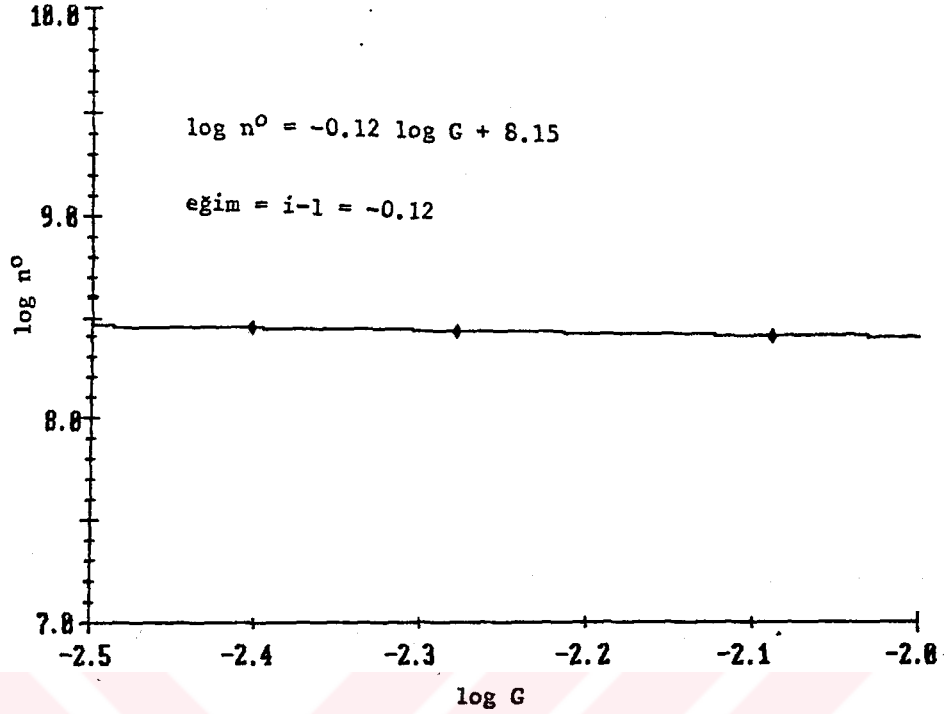


Şekil 5-3 pH=10.4'de NaBO₂ Fazlalığında Kinetik Mertebenin Tayini

Şekil C.6, C.7 ve C.8'de sayı yoğunluğunu gösteren noktaların 100 µm'nin altındaki partiküller için hızlı bir şekilde konkav yapı alması, nüklei büyüme hızının oldukça düşük olduğunu göstermektedir.

5.1.4. pH=10.6'da NaBO₂ Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon

Kristalizasyon ortamında Bölüm 5.1.3'de anlatılandan daha fazla serbest metaborat sağlamak amacıyla pH=10.6 da yürütülen denemeler de üç farklı besleme hızında gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon ürünlerinin tane dağılım eğrisi Şekil A.9, A.10 ve A.11'de, şekil faktörlerinin değişimi Şekil B.4'te, çözelti analizleri ile sayı yoğunluğunun hesaplanması Tablo A.9, A.10 ve A.11'de, sayı yoğunlukları grafikleri ise Şekil C.9, C.10 ve C.11'de verilmiştir. pH=10.6'yı sağlayacak şekilde serbest NaBO₂ bulunan ortamdaki kinetik mertebenin tayini Şekil 5-4 te verilmiş ve bu mertebe $i=0.88$ olarak bulunmuştur.



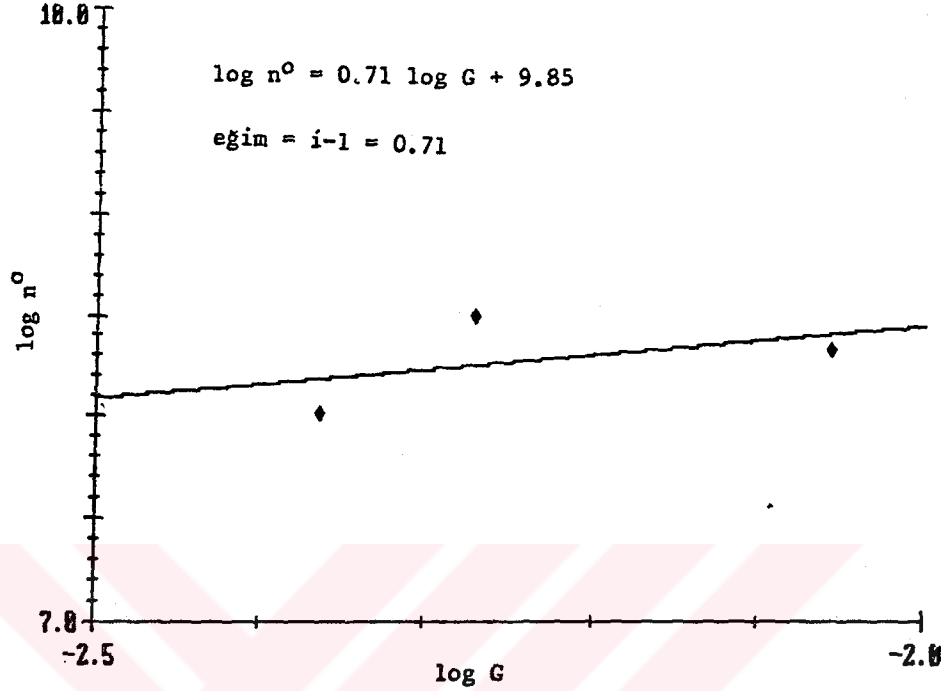
Şekil 5-4 pH=10.6'da NaBO₂ Fazlalığında Kinetik Mertebenin Tayini

Elek analizi ile elde edilen fraksiyonların mikroskop altında incelenmesinden, pH=10.6 olacak şekilde serbest metaborat içeren ortamdan elde edilen kristallerin, pH=10.4'ü sağlayan metaborat fazlası içeren ortamdan elde edilen kristallere göre daha kompakt bir yapıda olduğu, hemen hemen tüm fraksiyonların oldukça küresel görünümlü tanelerden meydana geldiği ve bu dış görünüşe prizmaların i-kizlenmesi sonucu ulaştıkları görülmüştür.

5.1.5. pH=10.0'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon

Serbest boraks varlığında kristalizasyon ortamında, pH=10.0 da serbest metaborat varlığı sağlanabilmektedir. Bu şartlar altında, üç farklı besleme hızında yürütülen kristalizasyonlar sonucu ele geçen ürünlerin tane dağılım eğrileri, Şekil A.12, A.13 ve A.14 te, şekil faktörlerinin değişimi Şekil B.5'te, çözelti analizleri ile ürünün döküm yoğunluğu ve süspansiyon yoğunluğununda gösterildiği sayı yoğunluğu hesaplama tabloları Tablo A.12, A.13 ve A.14

de, sayı yoğunluğu grafikleri Şekil C-12, Şekil C-13 ve Şekil C-14 de, kinetik mertebenin tayini ise Şekil 5-5'te verilmiş ve kinetik mertebe, $i=1.71$ olarak bulunmuştur.



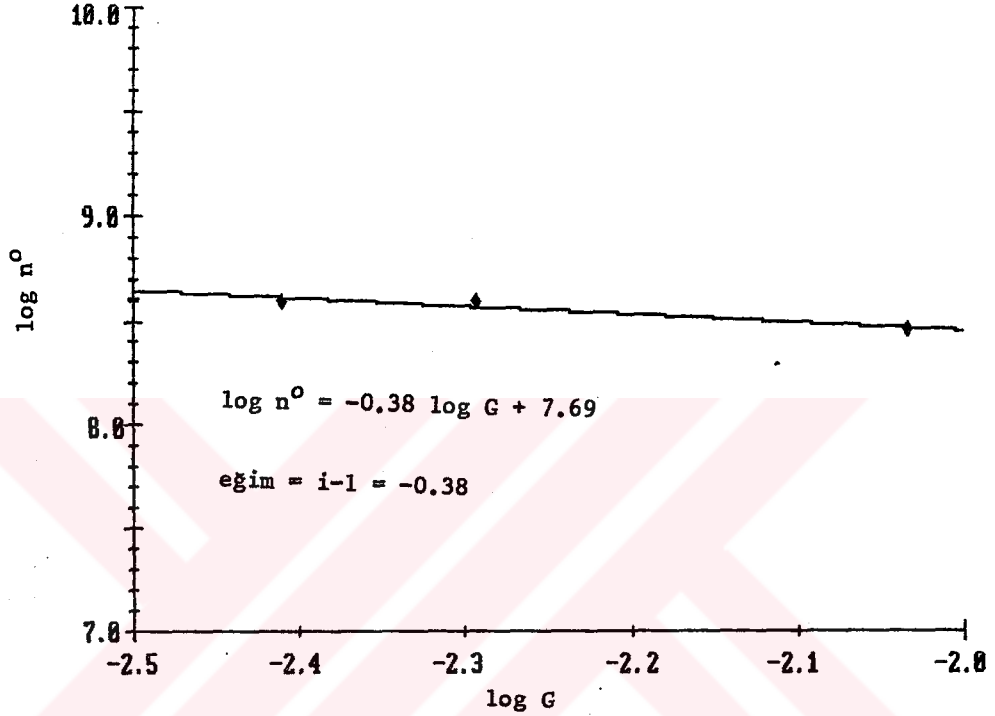
Şekil 5-5 pH=10.0'da NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Kinetik Mertebenin Tayini

Mikroskopik incelemede, küçük partiküllerden başlayarak prizmatik yapının ikizlenmeye ve yüzeyinde engebeler olan küresel şekle dönüşmeye başladığı, 200 μm nin üstündeki fraksiyonların hemen hemen tamamının, yüzeyinde engebeler olan yuvarlak, aglomereye benzer fakat nispeten sağlam görünen partiküllerden oluştuğu gözlenmiştir.

5.1.6. pH=10.4'de NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlası İçeren Ortamda Kristalizasyon

Serbest boraks ve serbest metaborat varlığında pH=10.4 de üç ayrı bekleme süresinde gerçekleştirilen kristalizasyonların ürün kristallerinin tane dağılım eğrileri Şekil A.15, A.16 ve A.17'de, şekil faktörlerinin değişimi Şekil B.6'da, süspansiyon

yoğunluğu, çözeltinin fiziksel ve kimyasal analizleri, ürünün döküm yoğunluğu ve sayı yoğunlukları Tablo A.15, A.16 ve A.17'de, sayı yoğunluğu grafikleri Şekil C.15, C.16 ve C.17'de, kinetik mertebenin tayini ise Şekil 5-6 da gösterilmiştir. Bu şartlarda bulunan kinetik mertebe $i=0.62$ 'dir.



Şekil 5-6 pH=10.4'te NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Kinetik Mertebenin Tayini

Mikroskopik incelemede, en küçük partiküllerden 200 μm 'ye kadar olan fraksiyonların tümünün, prizmatik yapının ikizleşmesi ve çok sayıda prizmanın bir merkez etrafında birleşmesi sonucu oldukça sağlam görünümlü, küreye yakın fakat yüzeyinde engebeler olan partiküllerden oluştuğu görülmüştür. Bu partiküller, 250 μm den itibaren nispeten yuvarlaklaşmaya başlamış ve 300 μm 'nin üzerinde yine ikiz kristallerden oluşmuş, fakat küresel partiküller haline gelmiştir.

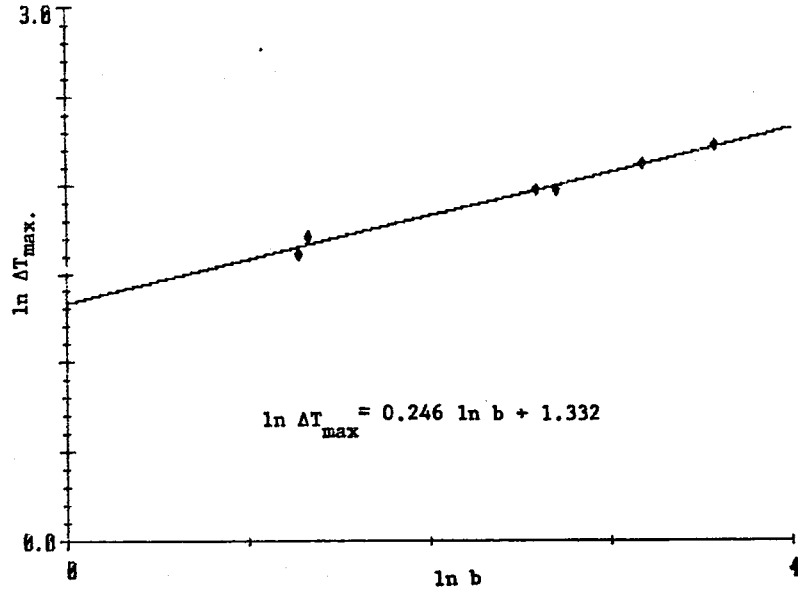
5.2. Nükleasyon Ölçümleri

MSMPR tipi kristalizasyondan elde edilen sonuçları desteklemek üzere, her kristalizasyon sonucu elde edilen ana çözeltilerde Bölüm 4.2'de açıklandığı gibi nükleasyon ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5-1'de verilmiştir. Bu sonuçlardan giderek çeşitli pH değerlerindeki nükleasyon mertebesi ve hız sabitinin tayini için gerekli olan $\log b - \log \Delta T_{\max}$ grafikleri Şekil 5-7'de pH=10.4

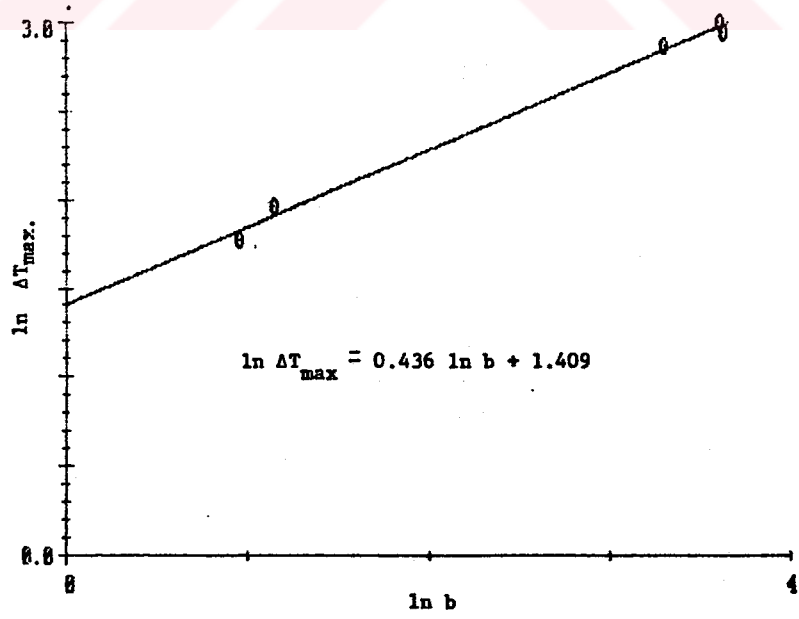
Tablo 5-1 Nükleasyon Hız Ölçüm Sonuçları

Numunenin hazırlandığı kristalizasyon ortamı	Soğuma hızı b °C/h	Çözünme sıcaklığı °C	Nükleasyon sıcaklığı °C	Maksimum aşırı soğuma $\Delta T_{\max}$. °C
pH=10.4, NaBO ₂ fazlası	3.6	23.5	18.5	5.0
"	3.8	21.8	16.3	5.5
"	13.3	21.7	14.5	7.2
"	15.0	22.7	15.5	7.2
"	24.0	22.8	14.5	8.3
"	35.7	21.7	12.5	9.2
pH=10.6, NaBO ₂ fazlası	2.6	21.5	15.6	5.9
"	3.16	22.0	14.9	7.1
"	26.9	24.2	6.6	17.6
"	36.7	25.5	5.5	20.0
"	37.5	25.5	6.5	19
pH=10.0, NaBO ₂ +Na ₂ B ₄ O ₇ fazlası	4.0	22.5	14.5	8.0
"	18.8	25.5	13.2	12.3
"	24.5	25.5	13.0	12.5
"	40.4	24.7	9.8	14.9
"	40.8	24.1	6.5	17.6
"	41.0	24.2	10.1	14.1
pH=10.4, NaBO ₂ +Na ₂ B ₄ O ₇ fazlası	3.6	25.5	18.8	6.7
"	18.0	25.0	12.5	12.5
"	32.25	25.6	8.6	17.0
"	36.21	25.6	9.2	16.4

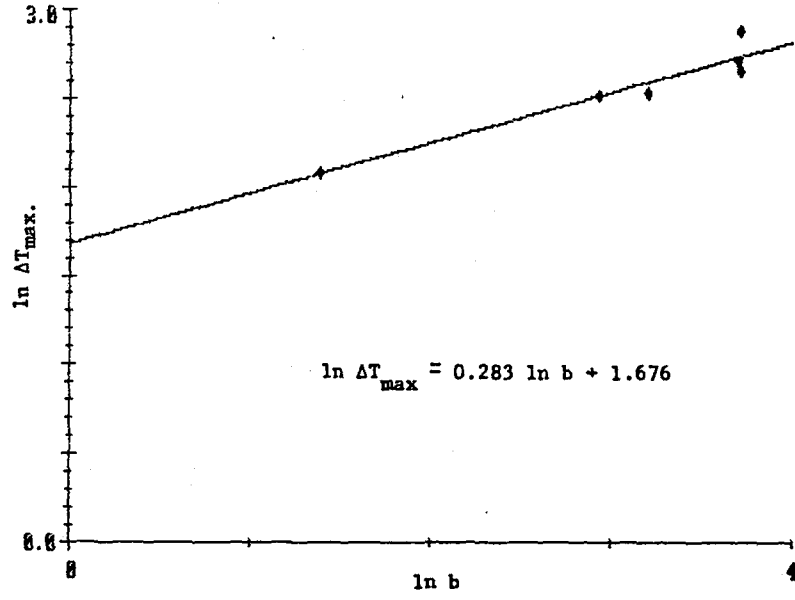
metaborat fazlalığı için, Şekil 5-8'de pH=10.6 metaborat fazlalığı için, Şekil 5-9'da pH=10.0 metaborat ve boraks fazlalığı için, Şekil



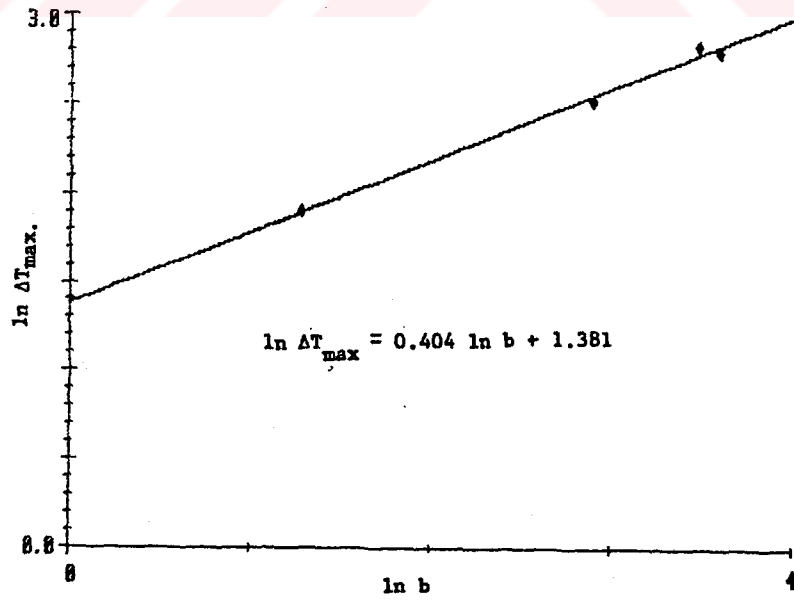
Şekil 5-7 pH = 10.4 NaBO₂ Fazlalığında Nükleasyon Mertebesi ve Hız Sabitinin Tayini



Şekil 5-8 pH = 10.6 NaBO₂ Fazlalığında Nükleasyon Mertebesi ve Hız Sabitinin Tayini



Şekil 5-9 $\text{pH} = 10.0$ NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Nükleasyon Merte-
besi ve Hız Sabitinin Tayini



Şekil 5-10 $\text{pH} = 10.4$ NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Nükleasyon Merte-
besi ve Hız Sabitinin Tayini

5-10'da ise pH=10.4 metaborat ve boraks fazlalığı için verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen toplu sonuçlar, Tablo 5-2 de verilmektedir.

Tablo 5-2. Çeşitli Perborat Çözeltilerindeki Nükleasyon Mertebesi ve Hız Sabiti Tayinleri

pH	Ortam	Nükleasyon hız Mertebesi ℓ	Nükleasyon hız Sabiti k_N
10.4	Metaborat fazlası	4.07	6740
10.6	Metaborat fazlası	2.30	0.298
10.0	Metaborat+boraks fazlası	3.54	105
10.4	Metaborat+boraks fazlası	2.48	0.87

Gerçekte bu sonuçlar, sekonder nükleasyon olayını gözönüne almadığı için MSMPR deneylerinden elde edilen sonuçlara doğrudan uygulanabilir değildir. Ancak, değişik stokiometrik ortamlardaki karışımın homojen nükleasyona ne derece yakın olduğunu ifade eder. Tablo 5-2'deki sonuçlara göre, homojen nükleasyonun en düşük olduğu pH=10.6 metaborat fazlası ve nispeten ona yakın olan pH=10.4 metaborat ve boraks fazlası ortamları en uygun kristalizasyon ortamlarını temsil etmektedir. Bu sonuçlar, MSMPR sonuçlarına da uymaktadır.

BÖLÜM 6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan deneylerden elde edilen önemli sonuçlar Tablo 6-1 de toplu olarak verilmektedir. Tablonun incelenmesinden aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilmektedir:

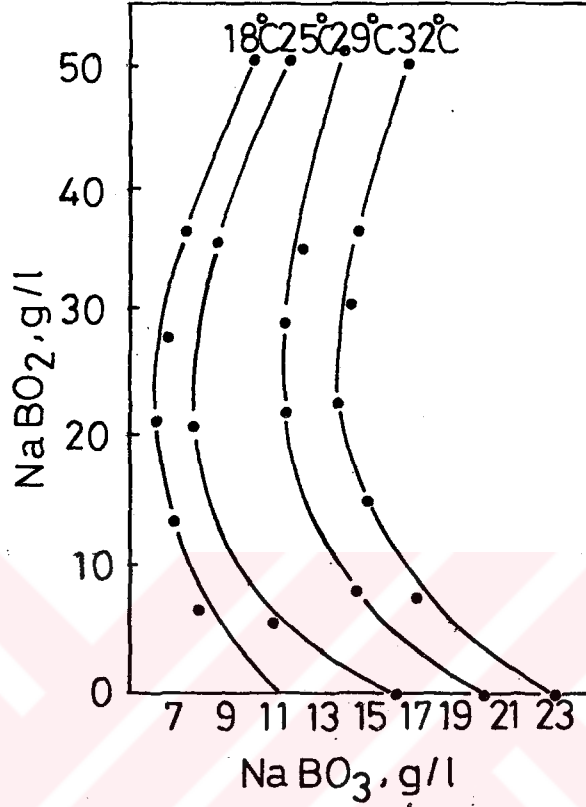
- a) Stokiyometrik ortamda gerçekleştirilen kristalizasyonda kinetik merteye 2.94 olarak tespit edilmiş olup bu sonuca göre bu şartlarda yapılacak kristalizasyonda ortalama partikül boyutunu arttırmak için, bekleme süresini arttırmak gerekmektedir. Bu, ya reaktör hacminin büyütülmesi, ya da besleme hızının düşürülmesiyle gerçekleştirilebilir. Her durumda, üretim debisinin düşmesi ile karşı karşıya gelinecektir.
- b) Kristalizasyon ortamında serbest metaborat bulunması, kinetik mertebeyi düşürdüğü için daha uygundur. Genel eğilim olarak ana çözeltideki serbest metaborat miktarının artışı kinetik mertebenin azalması ile aynı yöndedir. $\text{pH}=10.40$ 'da NaBO_2 fazlasında kinetik mertebenin $\text{pH}=10.17$ ve 10.60 durumlarına göre sapma göstermesi, partikül yapısının zayıf olması sonucu eleme hatalarından ileri gelmektedir. Değerlerin kontrolü amacıyla eşitlik 3.17'ye göre, bulunan n^0 ve G değerlerinden süspansiyon yoğunluğu yeniden hesaplanmış ve mukayese amacıyla Tablo 6-1'de de gösterilmiştir. Kristallerin tek şekilli olmayışı ve hacim şekil faktörünün kristal boyutuna bağlı olarak değişmesi sonucu süspansiyon yoğunluğunun hesaplanması için ortalama bir şekil faktörü hesaplanmıştır. Bu hesaplamada ağırlıklı şekil faktörü olarak, elek fraksiyonlarının şekil faktörleri ile ağırlık fraksiyonlarının çarpımının toplamı alınmıştır. Bulunan ağırlıklı α değerlerine göre eşitlik 3.17 den hesaplanan süspansiyon yoğunlukları, deneysel olarak tespit edilen süspansiyon yoğunluklarının ve bunun sonucu sayı yoğunluğu uygulamasının kontrolüne tam olarak imkan vermese de yaklaşık olarak fikir verdiği için kontrolde kullanılmıştır. Tablo 6.1'den görüleceği gibi, $\text{pH}=10.40$ metaborat fazlasının 0.813 saat bekleme

Tablo 6-1 Toplu Deney Sonuçları

Kristalizasyon Şartları		Süspan. yoğunluğu	Ana Çözelti				Ürün Kristaller	Kristalizasyon Sonuçları							
			Kimyasal bileşimi		Fiziksel Analizleri										
pH	Ortalama kontrol bekleme büyüklüğü süresi τ h	M _T g katı ml berrak çözelti	NaBO ₃	NaBO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	pH	d	n _D ²⁰	Döküm Ortalama Ağırlıklı yoğun. partikül şekil çapı	α _m	Nüklei Kristal Kinetik Nükleasyon hızı n ⁰ x10 ⁻⁸ Gx10 ⁺³	i	L	Hesaplanan yoğun. hızı büyüme mertebesi yoğunluğu	
			g/l	g/l	g/l	g/ml	g/cm ³	μm							(L/g)
10.1	0.482	0.505	14.1	-	-	10.10	1.0152	1.33597	0.568	140	0.521	6.19	7.26	2.94	0.503
Stokio- metrik	0.78	0.496	14.68	-	-	10.09	1.0140	1.33614	0.425	130	0.514	3.31	5.25		0.497
10.17	0.56	0.463	9.35	7.83	-	10.18	1.0178	1.33666	0.710	250	0.518	1.33	8.67		0.397
NaBO ₂	0.762	0.495	9.66	7.51	-	10.17	1.0177	1.33640	0.755	220	0.577	1.20	6.20	1.04	0.360
Fazlası	0.904	0.483	11.02	4.51	-	10.16	1.0155	1.33585	0.755	210	0.529	1.33	5.24		0.369
10.40	0.54	0.477	9.10	9.90	-	10.40	1.0192	1.33684	0.702	230	0.488	1.31	8.81		0.341
NaBO ₂	0.72	0.488	9.85	7.69	-	10.38	1.0172	1.33627	0.659	230	0.531	2.40	5.81	0.19	4.066
Fazlası	0.813	0.473	8.84	8.84	-	10.39	1.0192	1.33641	0.652	240	0.480	1.77	5.21		0.283
10.60	0.53	0.476	7.72	21.62	-	10.58	1.0208	1.33926	0.656	220	0.447	2.56	8.13		0.409
NaBO ₂	0.75	0.412	9.54	45.5	-	10.58	1.0590	1.34474	0.584	200	0.446	2.67	5.27	0.88	2.295
Fazlası	0.98	0.444	7.83	22.74	-	10.59	1.0316	1.33950	0.565	220	0.481	2.80	3.96		0.317
10.00	0.53	0.439	8.63	21.25	7.21	9.97	1.0378	1.34040	0.654	260	0.428	2.13	8.77		0.443
NaBO ₂	0.82	0.464	8.16	21.73	3.45	9.98	1.0343	1.33977	0.650	240	0.380	3.07	5.35	1.71	3.536
Na ₂ B ₄ O ₇	1.12	0.444	8.40	21.75	8.33	10.01	1.0393	1.34082	0.680	210	0.460	1.04	4.32		0.272
10.40	0.48	0.434	9.21	27.16	5.64	10.39	1.0513	1.34320	0.652	190	0.420	2.87	9.25		0.486
NaBO ₂	0.79	0.447	8.57	27.49	3.89	10.37	1.0494	1.34293	0.594	230	0.389	3.92	5.09	0.62	2.478
Na ₂ B ₄ O ₇	1.01	0.441	8.67	27.57	4.08	10.38	1.0498	1.34296	0.578	210	0.422	3.91	3.89		0.406

sürekli deney sonuçları hesaplanan ve deneysel olarak bulunan süspansiyon yoğunluklarının çok farklı oluşları nedeniyle güvenilir değildir. Bu değer iptal edildiği takdirde ilk iki deney sonucuna göre kinetik merteye 0.43'e yükselmektedir.

- c) Ana çözeltideki serbest boraks miktarındaki artış , kinetik mertebenin yükselmesine neden olmaktadır. Bu artış, boraks yanında serbest metaborat artışı ile yeniden azaltılabilmektedir.
- d) En uygun kinetik merteye, ana çözeltide 27-27.5 gram/l NaBO_2 ve ortalama 4-5 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bulunduğu kristalizasyon şartlarında gerçekleşmektedir.
- e) Yüksek metaborat veya metaborat ve boraks fazlalığında kinetik mertebenin bir'in altında olması, kristalizasyonun beklenenin aksine aşırı doygunluğun artışıyla daha iyi bir duruma geldiği yani, daha yüksek reaktan besleme hızlarının kristalizörden elde edilecek ortalama partikül boyutunu artıracaklarını göstermektedir. Buna karşılık, stokiometrik ortam hariç diğer durumlarda 200-250 μm arasında değişmesi ve bunun bekleme süresine göre belli bir eğilim göstermemesi kinetik mertebelerin bir'e çok yakın olması gerektiğini göstermektedir. Partiküllerin elek analizi sonuçlarının incelenmesi, partikül granülometrisinin tek bir fonksiyon halinde ifade edilemeyeceğini göstermektedir. Bunun nedeni, sodyum perborat kristalizasyonunda oldukça etkin büyüme dağılımı olmasıdır. Genellikle 150-250 μm arasındaki partiküllerin büyüme hızı, kendisinden daha büyük ve daha küçük partiküllere göre oldukça yüksektir. Sonuçta, partiküllerin büyük bir kısmı belli bir fraksiyon aralığında toplanmakta, ortalama partikülün bu hızlı değişim bölgesinde birbirinden farkedilebilir şekilde tayini mümkün olmamaktadır. Bu durum nedeniyle, kinetik merteye ile ortalama partikül boyutu arasında, teorinin öngörmesine rağmen, kesin bir ilişki kurulamamaktadır.
- f) Kristalizasyondan çıkan çözeltielerin bileşimleri Smith tarafından [74] çeşitli sıcaklıklarda verilen NaBO_3 çözünürlüğünün NaBO_2 konsantrasyonuna göre değişimine uymaktadır. Belirtilen şekil mukayese amacıyla Şekil 6-1'de verilmektedir.



Şekil 6-1 Değişik Sıcaklıklarda NaBO_3 Çözünürlüğünün NaBO_2 Konsantrasyonuna Göre Değişimi

g) Değişik ortamlarda gerçekleştirilen kristalizasyon sonucu elde edilen ana çözeltilerin fiziksel analizleri kristalizasyon yürüyüşünün kontrolünde, düşük metaborat fazlalıklarında pH'nın iyi bir kontrol büyüklüğü olarak kullanılabileceği; yüksek metaborat fazlalıklarında ise pH'daki değişikliklerin azaldığı tespit edilmiştir. Buna rağmen, kristalizasyon ortamındaki stokiometrik oranları en iyi karakterize eden büyüklüktür. Çünkü pH, perboratın aşırı doygunluklarından çok az etkilenmektedir. Buna karşılık yoğunluk ve kırılma indisi ölçümleri, serbest metaborat ve boraks konsantrasyonları yanında aşırı doygunluktan da oldukça etkilenmektedir. Bu nedenle, perborat kristalizasyonu kontrolünde pH yanında yoğunluk veya kırılma indisinin takibi zorunludur. Bu durum, pH=10.60 metaborat fazlasında 0.75 saatlik bekleme süresinde gerçekleştirilen kristalizasyonda açıkça görülmektedir.

- h) Elde edilen ürünlerin mikroskopik incelenmesi, tüm kristalizasyon şartlarında ana yapının prizmatik yapıda olduğunu, partikül boyutu büyüdükçe prizmaların ikiz veya daha çoklu birleşmesi ve aralarının dolması sonucu giderek küresel görünüme kazanmaya başladığını göstermiştir. Ancak, stokiometrik ortamda ince uzun çubuklar halinde olan prizmalar pH=10.17'de en-boy oranı birbirine yakın hale gelirken, kristalizasyon ortamında serbest metaboratın artışıyla prizmalar incelmeye başlamış, ana çözeltinin litresinde 8-9 gram civarında serbest metaborat içerdiği pH=10.40'da ince çubuklar haline gelmiş ve bu çubukların birleşmesinden meydana gelen partiküller çok zayıf yapıda olmuştur. Serbest metaboratın pH=10.6'yı sağlayacak şekilde yükselmesiyle prizmalar tekrar kalınlaşmaya başlamış ve sağlam partiküller oluşmuştur. Serbest metaborat yanında serbest boraks varlığında ise, pH=10.0'da en-boy oranı birbirine yakın prizmalar ve bunlardan oluşmuş aglomereye benzer sağlam partiküller ve pH=10.40'da yine prizmalardan oluşmuş oldukça sağlam partiküller görülmüştür.
- i) Döküm yoğunlukları açısından en uygun üretim pH=10.17 metaborat fazlalığındadır. Bunun nedeni, bu pH'daki kristal görünüşteki değişikliğin diğerlerine nazaran daha az olmasıdır. Ancak bu pH'ta kristaller sağlam görünümlü değildir.
- j) Kristal sağlamlığı açısından en uygun kristalizasyon ortamı, pH=10.40 metaborat ve boraks fazlalığının varlığıdır.
- k) Homojen nükleasyon hızı, ana çözeltideki metaborat konsantrasyonunun artışı ile azalmakta, boraks fazlalığıyla ise artmaktadır.
- 1) Tüm faktörler gözönüne alındığında ana çözeltide 27 gram/litre civarında NaBO_2 , 5 gram/litre civarında $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren ve pH'ın 10.40'da tutulduğu kristalizasyon şartları üretim için en uygun şartı temsil etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] VAN GELDER, D.W., A New Hydrate of Sodium Perborate, Recueillies des Travaux Chimiques des Pays.Bas., 75, 117-126, 1956
- [2] Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chem. Tech., Vol. 17, s. 6-9 (3rd Ed.), Interscience Publishers, 1980
- [3] Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chem. Tech., Vol. 14, s. 758-760 (2 nd Ed.), Interscience Publishers, 1968
- [4] Henkel and Cie.A.G., Verfahren zur Herstellung körniger Perborate, Ger. Patent 1 052 372, 1959
- [5] Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Verfahren zum Krümeln von Perborat, Ger. Patent 1 037 432, 1958
- [6] Perborate de Sodium, Techniques de L'Ingénieur, J 6020-2021, 11, VI, 1965
- [7] ALTIMIER, D.F., W.KLABUNDE, Production of Sodium Perborate, U.S. Patent 2, 828, 183, 1958
- [8] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8-Auflage, Natrium Erg., Lief. 1, s. 385-391, 1976
- [9] WÖHLK, W., TH. ADAMSKI, Natrium peroxoborat Keimbildungsmechanismus und seine Übertragung auf großtechnische Anlagen, 5th Symposium on Industrial Crystallization, Chisa'72, Usti nad Labem, Czech., 1972
- [10] WOHLK, W., TH. ADAMSKI, Natriumperoxoborat Keimbildungsmechanismus und seine Übertragung auf großtechnische Anlagen, Chem. Anlagen Verfahren, 45-46, 49-50, 1973
- [11] Solvay and Cie., Verfahren zur Herstellung von Natriumperborat, Ger. Patent 1 109 152, 1961
- [12] Kali-Chemie A.G., Procédé de Préparation d'un Perborate de Sodium très Poreux Léger et Meuble, Belg.Patent 646 353, 1963
- [13] Kali-Chemie A.G., Verfahren und Vorrichtung zur automatischen Konstanthaltung des Molverhältnisses von $\text{NaBO}_2:\text{H}_2\text{O}_2$ während der Fällung von Natriumperborat, Ger.Patent 2 204 374, 1973
- [14] MALAFOSSE, J., A.GIROU, H. OLIVIER, M. DUPONT, Sodium Perborate, Eur.Pat.Appl. 18, 896 (1980); C.A. 94:194440 c'den.

- [15] MOLLARD, P., Sodium Perborate, Ger. Patent 2, 201, 581, 1972; C.A. 77:154592 w'den
- [16] MOLLARD, P., Sodium Perborate, Ger. Patent 2, 421, 924, 1975; C.A.83:12915 d'den
- [17] Solvay et Cie., Recrystallization of Sodium Perborate Fines, Brit. Patent 1, 140, 640, 1969; C.A.70:69687 s'den
- [18] YOUNGMAN, E.A., Production of Sodium Perborate Trihydrate, U. S. Patent 3, 041, 137, 1962
- [19] Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt Vormals Roessler, Verfahren zur Regelung des Kristallwassergehaltes von Alkaliperborat, Ger. Patent 1 057 586, 1959
- [20] REICHERT, J.S., H.L. POTTER, Preventing the Caking of Sodium Perborate, U.S. Patent 2, 159, 999, 1939
- [21] REICHERT, J.S., A.M. TABER, Preventing the Caking of Sodium Perborate, U.S. Patent 2, 218, 031, 1940
- [22] REICHERT, J.S., A.M. TABER, Preventing the Caking of Sodium Perborate, U.S. Patent 2, 224, 834, 1940
- [23] Henkel and Cie. A.G., Verfahren zur Herstellung körniger Perborate, Ger. Patent 1 052 372, 1959
- [24] Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt Vormals Roessler, Verfahren zum Krümeln von Perborat, Ger. Patent 1 037 432, 1958
- [25] MULLIN, J.W., Crystallisation, Butterworths, London, 1972
- [26] NYVLT, J., Industrial Crystallisation From Solution, Butterworths, London, 1971
- [27] STRICKLAND-CONSTABLE, R.F., Kinetics and Mechanism of Crystallization, Academic Press, London, 1968
- [28] RANDOLPH, A.D., M.A. LARSON, Transient and Steady State Size Distribution in Continuous Mixed Suspension Crystallizers, A.I.Ch.E. J., 8, 639, 1962
- [29] RANDOLPH, A.D., The Mixed Suspension, Mixed Product Removal Crystallizer as a Concept in Crystallizer Design, A.I.Ch.E. J., 11(3), 424-430, 1965
- [30] CANNING, T.F., Interpreting Population Density Data From Crystallizers, C.E.P., 66(7), 80-85, 1970
- [31] RANDOLPH, A.D., M.A. LARSON, Theory of Particulate Processes, Academic Press, London, 1971
- [32] Crystallization From Solution: Nucleation Phenomena in Growing Crystal Systems, A.I.Ch.E. Symposium Series, No. 121, Vol. 68, 1972

- [33] MULLIN, J.W. (Ed.), Industrial Crystallization, Plenum Press, N.Y., 1976
- [34] DE JONG, E.J., S.J.JANCIC (Ed.), Industrial Crystallization 78, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1979
- [35] RANDOLPH, A.D. (Ed.), Design, Control and Analysis of Crystallization Processes, A.I.Ch.E. Symposium Series, No. 193, Vol. 76, 1980
- [36] JANCIC, S.J., E.J. DE JONG, Industrial Crystallization 81, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1982
- [37] EPSTEIN, M.A.F. (Ed.), Nucleation, Growth and Impurity Effects in Crystallization Process Engineering, A.I.Ch.E. Symposium Series, No. 215, Vol. 78, 1982
- [38] JANCIC, S.J., E.J. DE JONG (Ed.), Industrial Crystallization 84, Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1984
- [39] YOUNGQUIST, G.R. (Ed.), Advances in Crystallization From Solutions, A.I.Ch.E. Symposium Series, No. 240, Vol. 80, 1984
- [40] BRIEDIS, D.M., K.A. RAMANARAYANAN (Ed.), Fundamental Aspects of Crystallization and Precipitation Processes, A.I.Ch.E. Symposium Series, No. 257, Vol. 83, 1987
- [41] JANSE, A.H., E.J. DE JONG, The Importance of Classification in Well-Mixed Crystallizers, Ref. 33 içinde, 403-412.
- [42] BENNET, R.C., Crystallizer Influenced Nucleation, C.E.P., 69 (7), 86-93, 1973
- [43] ABEGG, C.F., J.D. STEVENS, M.A. LARSON, Crystal Size Distributions in Continuous Crystallizers When Growth Rate is Size Dependent, A.I.Ch.E. Journal, 14 (1), 118-122, 1968
- [44] CISE, M.D., A.D. RANDOLPH, Secondary Nucleation of Potassium Sulfate in a Continuous-Flow, Seeded Crystallizer, Ref. 32 içinde, 42-56
- [45] ROUSSEAU, R.W., R. WOO, Effects of Operating Variables on Potassium Alum Crystal Size Distribution, Ref. 35 içinde, 27-33
- [46] WEY, J.S., J.P. TERWILLIGER, A.D. GINGELLO, Analysis of AgBr Precipitation in a Continuous Suspension Crystallizer, Ref. 35 içinde, 34-41
- [47] RUSLI, I.T., M.A. LARSON, J. GARSIDE, Initial Growth of Secondary Nuclei Produced by Contact Nucleation, Ref. 35 içinde, 52-58

- [48] ROJKOWSKI, Z., M.A. LARSON, Crystallization Kinetics of Ammonium Alum in an MSMR Crystallizer, Ref. 34 içinde, 335-344
- [49] KUIJVENHOVEN, L.J., E.J. DE JONG, The Kinetics of Continuous Sucrose Crystallization, Ref. 36 içinde, 253-258
- [50] YOUNGQUIST, G.R., A.D. RANDOLPH, Secondary Nucleation in a Class II System: Ammonium Sulfate-Water, A.I.Ch.E. J., 18 (2), 421-429, 1972
- [51] BUJAC, P.D.B., Attrition and Secondary Nucleation in Agitated Crystal Slurries, Industrial Crystallization (Ed. J. W. Mullin), Plenum Press, N.Y., 1976, pp. 23-31
- [52] DAUDEY, P.J., E.J. DE JONG, Abrasion and Secondary Nucleation of Ammonium Sulfate, Industrial Crystallization 84 (Ed. S.J. Jancic, E.J. De Jong), Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1984, pp. 15-20
- [53] RANDOLPH, A.D., Effect of Crystal Breakage on Crystal Size Distribution in a Mixed Suspension Crystallizer, I and EC Fundamentals, 8 (1), 58-63, 1969
- [54] LARSON, M.A., D.C. TIMM, P.R. WOLFF, Effect of Suspension Density on Crystal Size Distribution, A.I.Ch.E. J., 14 (3), 448-452, 1968
- [55] PETERS, R.W., J.D. STEVENS, Effect of Iron as a Trace Impurity on the Water Softening Process, Ref. 37 içinde, 46-67
- [56] VAN'T LAND, C.M., B.G. WIENK, Control of Particle Size in Industrial NaCl-Crystallization Ref. 33 içinde, 51-60
- [57] DE JONG, E.J., The One or the Other, Ref. 38 içinde, 177-184
- [58] ASSELBERGS, C.J., P.A.M. GROOTSCHOLTEN, E.J. DE JONG, Heat Short-Circuiting and Solids Classification in Salt Crystallizers Tangential Inlet and Axial Outlet, Ref. 34 içinde, 447-458
- [59] GROOTSCHOLTEN, P.A.M., C.J. ASSELBERGS, A. SCRUTTON, E.J. DE JONG, Effect of Crystallizer Geometry on Crystallizer Performance, Ref. 36 içinde, 189-197
- [60] JANSE, A.H., E.J. DE JONG, The Occurrence of Growth Dispersion and its Consequences, Ref. 33 içinde, 145-154
- [61] JANSE, A.H., E.J. DE JONG, Growth and Growth Dispersion, Ref. 34 içinde, 135-142
- [62] TAVARE, N.S., J. GARSIDE, The Characterization of Growth Dispersion, Ref. 36 içinde, 21-27

- [63] BERGLUND, K.A., M.A. LARSON, Growth of Contact Nuclei of Citric Acid Monohydrate, Ref. 37 içinde, 9-13
- [64] OFFERMAN, H., J. ULRICH, On the Growth Behaviour of Hurt and Unhurt Crystals of Different Sizes, Ref. 38 içinde, 31-36
- [65] RAMANARAYANAN, K.A., K. ATHREYA, M.A. LARSON, Statistical-Mathematical Modeling of CSD in Continuous and Batch Crystallizers, Ref. 39 içinde, 76-88
- [66] NYVLT, J., The Metastable Zone Width of Ammonium Aluminium Sulphate and Mechanisms of Secondary Nucleation, Collection Czechoslovak Chem. Commun., Vol. 47, 1982, pp.1184-1188
- [67] NYVLT, J., Induction Period of Nucleation and Metastable Zone Width, Collection Czechoslovak Chem. Commun., Vol. 48, 1983, pp.1977-1983
- [68] WELCHER, F.J. (Ed.), Standard Methods of Chemical Analysis, Vol.2, Part B, p.2405 (6 th Ed.), D.Van Nostrand Company, Inc., N.Y., 1963
- [69] SNELL, F.D., C.L. HILTON (Ed.), Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol.7, pp. 402-406, Interscience Publishers, 1968
- [70] SNELL, F.D., L.S. ETTRE (Ed.), Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 11, p.107, Interscience Publishers, 1971
- [71] GARSIDE, J., J.W. MULLIN, S.N.DAS, Importance of Crystal Shape in Crystal Growth Rate Determinations, Ind.Eng. Chem. Process. Des. Develop., Vol.12, No.3, 369-371, 1973
- [72] HARRIS, C.C., A Method for the Routine Measurement of Particle Shape Factor in the Sieve Range, Nature, Lond., 187, 402, 1960
- [73] JANCIC, S.J., Derivation of Design Oriented Crystallization Kinetics From Population Density Data: a Standardization Procedure, Ref. 36 içinde, 11-19.
- [74] Laporte Chemicals Limited, Improvements in or Relating to the Preparation of Sodium Perborate, Brit. Patent 911, 664, 1962

Tablo A.1 Stokiyometrik Ortamda Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.1

Bekleme süresi = 0.482 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO_3 : 14.1

g/l NaBO_2 : -

g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0152 g/ml (22°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D^{20} : 1.33597

Ana çözelti pH'sı : 10.10

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.568 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.505 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	$\Delta W \cdot 100$ g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.0277	0.375	1.295.10 ²
-500+425	0.0075	0.04625	0.2105	0.416	1.990.10 ³
-425+355	0.0070	0.039	0.5562	0.447	8.742.10 ³
-355+300	0.0055	0.03275	1.3998	0.489	4.323.10 ⁴
-300+250	0.0050	0.0275	19.7766	0.532	1.043.10 ⁶
-250+212	0.0038	0.0231	1.8669	0.582	1.998.10 ⁵
-212+180	0.0032	0.0196	3.2974	0.642	6.219.10 ⁵
-180+150	0.0030	0.0165	5.8342	0.726	1.740.10 ⁶
-150+125	0.0025	0.01375	5.3471	0.611	3.928.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	16.1596	0.516	2.101.10 ⁷
- 90+ 75	0.0015	0.00825	15.7709	0.487	1.122.10 ⁸
- 75+ 63	0.0012	0.0069	12.8038	0.471	2.012.10 ⁸
- 63+ 53	0.0010	0.0058	11.4333	0.455	3.757.10 ⁸
- 53+ 45	0.0008	0.0049	3.9596	0.445	2.758.10 ⁸

Tablo A.2 Stokiyometrik Ortamda Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu
Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.1

Bekleme süresi = 0.78 h

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO_3 : 14.68

g/l NaBO_2 : -

g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0140 g/ml (20.3°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D^{20} : 1.33614

Ana çözelti pH'sı : 10.09

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.425 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.496 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	$\Delta W \cdot 100$ g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.6390	0.463	$2.377 \cdot 10^3$
-500+425	0.0075	0.04625	0.7625	0.450	$6.543 \cdot 10^3$
-425+355	0.0070	0.039	0.6507	0.450	$9.978 \cdot 10^3$
-355+300	0.0055	0.03275	1.2947	0.458	$4.193 \cdot 10^4$
-300+250	0.0050	0.0275	6.0816	0.470	$3.566 \cdot 10^5$
-250+212	0.0038	0.0231	3.9927	0.490	$4.985 \cdot 10^5$
-212+180	0.0032	0.0196	6.8575	0.512	$1.593 \cdot 10^6$
-180+150	0.0030	0.0165	9.2768	0.543	$3.632 \cdot 10^6$
-150+125	0.0025	0.01375	7.7967	0.570	$6.031 \cdot 10^6$
-125+ 90	0.0035	0.01075	10.8719	0.568	$1.261 \cdot 10^7$
- 90+ 75	0.0015	0.00825	4.1512	0.537	$2.630 \cdot 10^7$
- 75+ 63	0.0012	0.0069	7.2396	0.510	$1.032 \cdot 10^8$
- 63+ 53	0.0010	0.0058	12.6038	0.478	$3.872 \cdot 10^8$
- 53+ 45	0.0008	0.0049	7.1795	0.465	$4.701 \cdot 10^8$

Tablo A.3 pH=10.17'de NaBO₂ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.17

Bekleme süresi = 0.56 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 9.35

g/l NaBO₂ : 7.83

g/l Na₂B₄O₇ : -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0178 g/ml (21.9°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.33666

Ana çözelti pH'sı : 10.13

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.710 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.463 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	1.6429	0.349	7.568.10 ³
-500+425	0.0075	0.04625	1.2160	0.378	1.160.10 ⁴
-425+355	0.0070	0.039	0.4176	0.412	6.529.10 ³
-355+300	0.0055	0.03275	1.5214	0.460	4.579.10 ⁴
-300+250	0.0050	0.0275	31.0381	0.507	1.575.10 ⁶
-250+212	0.0038	0.0231	19.5465	0.547	2.041.10 ⁶
-212+180	0.0032	0.0196	11.9804	0.582	2.285.10 ⁶
-180+150	0.0030	0.0165	4.4004	0.607	1.439.10 ⁶
-150+125	0.0025	0.01375	3.9400	0.570	2.845.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	4.9940	0.504	6.095.10 ⁶
- 90+ 75	0.0015	0.00825	3.6618	0.478	2.433.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	3.1880	0.450	4.807.10 ⁷
- 63+ 53	0.0010	0.0058	4.2037	0.432	1.334.10 ⁸
- 53+ 45	0.0008	0.0049	1.9283	0.420	1.305.10 ⁸

Tablo A.4 pH=10.17'de NaBO₂ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.17

Bekleme süresi = 0.762 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 9.66

g/l NaBO₂ : 7.51

g/l Na₂B₄O₇ : -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0177 g/ml (21.5°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.33640

Ana çözelti pH'sı : 10.17

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.755 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.495 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.4787	0.321	2.563.10 ³
-500+425	0.0075	0.04625	1.4173	0.347	1.574.10 ⁴
-425+355	0.0070	0.039	0.7532	0.388	1.337.10 ⁴
-355+300	0.0055	0.03275	0.2286	0.433	7.815.10 ³
-300+250	0.0050	0.0275	5.1536	0.489	2.898.10 ⁵
-250+212	0.0038	0.0231	31.2485	0.553	3.450.10 ⁶
-212+180	0.0032	0.0196	23.5362	0.621	4.498.10 ⁶
-180+150	0.0030	0.0165	9.8644	0.639	3.276.10 ⁶
-150+125	0.0025	0.01375	8.0408	0.634	5.580.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	7.1797	0.601	7.857.10 ⁶
- 90+ 75	0.0015	0.00825	2.3186	0.563	1.398.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	1.8570	0.524	2.571.10 ⁷
- 63+ 53	0.0010	0.0058	2.3687	0.493	7.042.10 ⁷
- 53+ 45	0.0008	0.0049	0.7699	0.370	6.322.10 ⁷

Tablo A.5 pH=10.17'de NaBO₂ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.17

Bekleme süresi = 0.904 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 11.02

g/l NaBO₂ : 4.51

g/l Na₂B₄O₇ : -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0155 g/ml (22.5°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.33585

Ana çözelti pH'sı : 10.16

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.755 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.483 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.7587	0.314	4.052.10 ³
-500+425	0.0075	0.04625	1.5136	0.353	1.612.10 ⁴
-425+355	0.0070	0.039	0.7817	0.400	1.313.10 ⁴
-355+300	0.0055	0.03275	0.2993	0.450	9.606.10 ³
-300+250	0.0050	0.0275	3.6379	0.497	1.964.10 ⁵
-250+212	0.0038	0.0231	26.4549	0.545	2.892.10 ⁶
-212+180	0.0032	0.0196	32.4723	0.569	6.609.10 ⁶
-180+150	0.0030	0.0165	12.0420	0.573	4.351.10 ⁶
-150+125	0.0025	0.01375	6.5693	0.520	5.424.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	6.7471	0.454	9.537.10 ⁶
- 90+ 75	0.0015	0.00825	4.0026	0.412	3.218.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	1.5721	0.404	2.754.10 ⁷
- 63+ 53	0.0010	0.0058	1.8273	0.395	6.615.10 ⁷
- 53+ 45	0.0008	0.0049	0.7043	0.393	5.313.10 ⁷

Tablo A.6 pH=10.40'da NaBO₂ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.40

Bekleme süresi = 0.54 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 9.10

g/l NaBO₂ : 9.90

g/l Na₂B₄O₇ : -

Ana çözelti yoğunluğu: 21.0192 g/ml (23°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.33684

Ana çözelti pH'sı : 10.40

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.702 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.477 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.5468	0.430	2.106.10 ³
-500+425	0.0075	0.04625	2.2862	0.430	1.975.10 ⁴
-425+355	0.0070	0.039	1.3307	0.430	2.054.10 ⁴
-355+300	0.0055	0.03275	0.3223	0.427	1.077.10 ⁴
-300+250	0.0050	0.0275	23.9350	0.461	1.376.10 ⁶
-250+212	0.0038	0.0231	35.0685	0.498	4.143.10 ⁶
-212+180	0.0032	0.0196	14.7785	0.528	3.201.10 ⁶
-180+150	0.0030	0.0165	3.0120	0.563	1.094.10 ⁶
-150+125	0.0025	0.01375	2.4222	0.564	1.821.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	3.1200	0.536	3.689.10 ⁶
- 90+ 75	0.0015	0.00825	2.7445	0.498	1.803.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	4.5860	0.449	7.140.10 ⁷
- 63+ 53	0.0010	0.0058	4.2802	0.410	1.474.10 ⁸
- 53+ 45	0.0008	0.0049	1.2449	0.380	9.592.10 ⁷

Tablo A.7 pH=10.40'da NaBO₂ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.40

Bekleme süresi = 0.72 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 9.85

g/l NaBO₂ : 7.69

g/l Na₂B₄O₇ : -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0172 g/ml (23.5°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D^{20} : 1.33627

Ana çözelti pH'sı : 10.38

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.659 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.488 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	$\Delta W \cdot 100$ g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.3916	0.448	$1.481 \cdot 10^3$
-500+425	0.0075	0.04625	0.8207	0.448	$6.960 \cdot 10^3$
-425+355	0.0070	0.039	0.4004	0.450	$6.041 \cdot 10^3$
-355+300	0.0055	0.03275	0.4019	0.470	$1.248 \cdot 10^4$
-300+250	0.0050	0.0275	13.2599	0.499	$7.204 \cdot 10^5$
-250+212	0.0038	0.0231	27.2503	0.537	$3.054 \cdot 10^6$
-212+180	0.0032	0.0196	9.9147	0.585	$1.983 \cdot 10^6$
-180+150	0.0030	0.0165	6.0148	0.637	$1.975 \cdot 10^6$
-150+125	0.0025	0.01375	4.7813	0.626	$3.313 \cdot 10^6$
-125+ 90	0.0035	0.01075	8.7275	0.567	$9.980 \cdot 10^6$
- 90+ 75	0.0015	0.00825	4.7729	0.490	$3.260 \cdot 10^7$
- 75+ 63	0.0012	0.0069	3.3301	0.440	$5.413 \cdot 10^7$
- 63+ 53	0.0010	0.0058	6.6338	0.413	$2.321 \cdot 10^8$
- 53+ 45	0.0008	0.0049	1.8468	0.385	$1.437 \cdot 10^8$

Tablo A.8 pH=10.40'da NaBO₂ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.40

Bekleme süresi = 0.813 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 8.84

g/l NaBO₂ : 8.84

g/l Na₂B₄O₇ : -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0192 g/ml(21.7°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.33641

Ana çözelti pH'sı : 10.39

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.652 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.473 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W.M_T}{\alpha.p_s.\Delta L.\bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.5708	0.450	2.083.10 ³
-500+425	0.0075	0.04625	0.7923	0.450	6.484.10 ³
-425+355	0.0070	0.039	0.2321	0.450	3.394.10 ³
-355+300	0.0055	0.03275	0.2216	0.457	6.858.10 ³
-300+250	0.0050	0.0275	25.8076	0.480	1.413.10 ⁶
-250+212	0.0038	0.0231	26.9817	0.513	3.068.10 ⁶
-212+180	0.0032	0.0196	3.8180	0.590	7.339.10 ⁵
-180+150	0.0030	0.0165	1.9390	0.540	7.281.10 ⁵
-150+125	0.0025	0.01375	1.4582	0.510	1.202.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	2.7299	0.450	3.812.10 ⁶
- 90+ 75	0.0015	0.00825	3.0950	0.431	2.330.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	4.1126	0.428	6.661.10 ⁷
- 63+ 53	0.0010	0.0058	9.6487	0.413	3.271.10 ⁸
- 53+ 45	0.0008	0.0049	3.5758	0.385	2.696.10 ⁸

Tablo A.9 pH=10.60'da NaBO₂ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.60

Bekleme süresi = 0.53 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 7.72

g/l NaBO₂ : 21.62

g/l Na₂B₄O₇ : -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0208 g/ml (22.5°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D^{20} : 1.33926

Ana çözelti pH'sı : 10.58

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.656 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.476 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	$\Delta W \cdot 100$ g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.2478	0.329	$1.245 \cdot 10^3$
-500+425	0.0075	0.04625	1.4821	0.352	$1.560 \cdot 10^4$
-425+355	0.0070	0.039	1.1238	0.374	$1.990 \cdot 10^4$
-355+300	0.0055	0.03275	0.4726	0.398	$1.690 \cdot 10^4$
-300+250	0.0050	0.0275	20.3498	0.422	$1.275 \cdot 10^6$
-250+212	0.0038	0.0231	16.1830	0.447	$2.125 \cdot 10^6$
-212+180	0.0032	0.0196	7.5856	0.475	$1.823 \cdot 10^6$
-180+150	0.0030	0.0165	3.6841	0.528	$1.424 \cdot 10^6$
-150+125	0.0025	0.01375	2.9946	0.540	$2.346 \cdot 10^6$
-125+ 90	0.0035	0.01075	8.5276	0.508	$1.062 \cdot 10^7$
- 90+ 75	0.0015	0.00825	10.4541	0.448	$7.618 \cdot 10^7$
- 75+ 63	0.0012	0.0069	4.9871	0.425	$8.185 \cdot 10^7$
- 63+ 53	0.0010	0.0058	8.0687	0.406	$2.801 \cdot 10^8$
- 53+ 45	0.0008	0.0049	1.9460	0.403	$1.411 \cdot 10^8$

Tablo A.10 pH=10.60'da NaBO₂ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.60

Bekleme süresi = 0.75 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 9.54

g/l NaBO₂ : 45.5

g/l Na₂B₄O₇ : -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0590 g/ml (23°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D^{20} : 1.34474

Ana çözelti pH'sı : 10.58

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.584 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.412 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	$\Delta W \cdot 100$ g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.0466	0.396	$1.683 \cdot 10^2$
-500+425	0.0075	0.04625	0.6631	0.409	$5.201 \cdot 10^3$
-425+355	0.0070	0.039	1.2311	0.420	$1.680 \cdot 10^4$
-355+300	0.0055	0.03275	0.3905	0.432	$1.114 \cdot 10^4$
-300+250	0.0050	0.0275	8.6240	0.449	$4.396 \cdot 10^5$
-250+212	0.0038	0.0231	18.7542	0.462	$2.063 \cdot 10^6$
-212+180	0.0032	0.0196	15.7481	0.475	$3.275 \cdot 10^6$
-180+150	0.0030	0.0165	7.4372	0.490	$2.681 \cdot 10^6$
-150+125	0.0025	0.01375	5.0960	0.493	$3.786 \cdot 10^6$
-125+ 90	0.0035	0.01075	7.3169	0.456	$8.783 \cdot 10^6$
- 90+ 75	0.0015	0.00825	8.0040	0.424	$5.334 \cdot 10^7$
- 75+ 63	0.0012	0.0069	4.5899	0.398	$6.963 \cdot 10^7$

Tablo A.11 pH=10.60'da NaBO₂ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.60

Bekleme süresi = 0.98 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 7.83

g/l NaBO₂ : 22.74

g/l Na₂B₄O₇ : -

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0316 g/ml (24.4°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.33950

Ana çözelti pH'sı : 10.59

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.565 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.444 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.0828	0.465	2.745.10 ²
-500+425	0.0075	0.04625	0.8980	0.476	6.522.10 ³
-425+355	0.0070	0.039	0.7789	0.477	1.009.10 ⁴
-355+300	0.0055	0.03275	0.2304	0.492	6.217.10 ³
-300+250	0.0050	0.0275	13.7489	0.506	6.702.10 ⁵
-250+212	0.0038	0.0231	23.4690	0.526	2.443.10 ⁶
-212+180	0.0032	0.0196	6.5383	0.566	1.230.10 ⁶
-180+150	0.0030	0.0165	2.6598	0.625	8.100.10 ⁵
-150+125	0.0025	0.01375	1.4169	0.664	8.422.10 ⁵
-125+ 90	0.0035	0.01075	4.0683	0.565	4.248.10 ⁶
- 90+ 75	0.0015	0.00825	8.8459	0.428	6.294.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	6.8795	0.380	1.178.10 ⁸
- 63+ 53	0.0010	0.0058	12.1295	0.360	4.429.10 ⁸
- 53+ 45	0.0008	0.0049	1.9659	0.339	1.580.10 ⁸

Tablo A.12 pH=10.00'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlalığında Deney
Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.00

Bekleme süresi = 0.53 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 8.63

g/l NaBO₂ : 21.25

g/l Na₂B₄O₇ : 7.21

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0378 g/ml (23.4°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.34040

Ana çözelti pH'sı : 9.97

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.654 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.439 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek frak- siyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	1.2358	0.310	6.077.10 ³
-500+425	0.0075	0.04625	1.6331	0.321	1.739.10 ⁴
-425+355	0.0070	0.039	0.6801	0.345	1.204.10 ⁴
-355+300	0.0055	0.03275	4.7023	0.373	1.655.10 ⁵
-300+250	0.0050	0.0275	31.9840	0.409	1.907.10 ⁶
-250+212	0.0038	0.0231	5.6694	0.443	6.929.10 ⁵
-212+180	0.0032	0.0196	4.5062	0.475	9.985.10 ⁵
-180+150	0.0030	0.0165	2.0047	0.511	7.383.10 ⁵
-150+125	0.0025	0.01375	3.7128	0.559	2.592.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	10.8814	0.476	1.333.10 ⁷
- 90+ 75	0.0015	0.00825	7.6380	0.443	5.191.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	5.7760	0.425	8.743.10 ⁷
- 63+ 53	0.0010	0.0058	7.6243	0.415	2.388.10 ⁸
- 53+ 45	0.0008	0.0049	8.4185	0.406	5.587.10 ⁸

Tablo A.13 pH=10.00'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.00

Bekleme süresi = 0.82 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 8.16

g/l NaBO₂ : 21.73

g/l Na₂B₄O₇ : 3.45

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0343 g/ml (22.8°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D^{20} : 1.33977

Ana çözelti pH'sı : 9.98

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.650 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.464 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	$\Delta W \cdot 100$ g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.9321	0.359	$4.183 \cdot 10^3$
-500+425	0.0075	0.04625	0.9163	0.359	$9.221 \cdot 10^3$
-425+355	0.0070	0.039	1.0978	0.366	$1.936 \cdot 10^4$
-355+300	0.0055	0.03275	3.1431	0.379	$1.151 \cdot 10^5$
-300+250	0.0050	0.0275	26.4154	0.399	$1.707 \cdot 10^6$
-250+212	0.0038	0.0231	10.9167	0.419	$1.491 \cdot 10^6$
-212+180	0.0032	0.0196	3.9381	0.442	$9.912 \cdot 10^5$
-180+150	0.0030	0.0165	2.3626	0.468	$1.004 \cdot 10^6$
-150+125	0.0025	0.01375	2.1265	0.460	$1.907 \cdot 10^6$
-125+ 90	0.0035	0.01075	9.8346	0.388	$1.563 \cdot 10^7$
- 90+ 75	0.0015	0.00825	10.8860	0.336	$1.031 \cdot 10^8$
- 75+ 63	0.0012	0.0069	7.5893	0.330	$1.564 \cdot 10^8$
- 63+ 53	0.0010	0.0058	11.5331	0.329	$4.816 \cdot 10^8$
- 53+ 45	0.0008	0.0049	3.1823	0.328	$2.763 \cdot 10^8$

Tablo A.14 pH=10.00'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlalığında Deney
Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.00

Bekleme süresi = 1.12 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 8.4

g/l NaBO₂ : 21.75

g/l Na₂B₄O₇ : 8.33

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0393 g/ml (23°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.34082

Ana çözelti pH'sı : 10.01

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.680 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.444 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek frak- siyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.2629	0.410	9.885.10 ²
-500+425	0.0075	0.04625	1.8108	0.410	1.527.10 ⁴
-425+355	0.0070	0.039	2.2261	0.410	3.354.10 ⁴
-355+300	0.0055	0.03275	0.7731	0.410	2.503.10 ⁴
-300+250	0.0050	0.0275	2.2196	0.416	1.319.10 ⁵
-250+212	0.0038	0.0231	21.5506	0.425	2.777.10 ⁶
-212+180	0.0032	0.0196	31.4541	0.460	7.279.10 ⁶
-180+150	0.0030	0.0165	18.1002	0.480	7.177.10 ⁶
-150+125	0.0025	0.01375	8.6986	0.549	6.253.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	5.2807	0.480	6.490.10 ⁶
- 90+ 75	0.0015	0.00825	1.8541	0.440	1.283.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	1.1754	0.420	1.821.10 ⁷
- 63+ 53	0.0010	0.0058	1.2360	0.415	3.915.10 ⁷
- 53+ 45	0.0008	0.0049	0.4231	0.400	2.883.10 ⁷

Tablo A.15 pH=10.40'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlalığında Deney
Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.40

Bekleme süresi = 0.48 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 9.21

g/l NaBO₂ : 27.16

g/l Na₂B₄O₇ : 5.64

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0513 g/ml (23.4°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D^{20} : 1.34320

Ana çözelti pH'sı : 10.39

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.652 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.434 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	$\Delta W \cdot 100$ g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.6522	0.330	$2.978 \cdot 10^3$
-500+425	0.0075	0.04625	0.8082	0.330	$8.276 \cdot 10^3$
-425+355	0.0070	0.039	1.3803	0.345	$2.416 \cdot 10^4$
-355+300	0.0055	0.03275	5.0436	0.416	$1.573 \cdot 10^5$
-300+250	0.0050	0.0275	17.7089	0.426	$1.002 \cdot 10^6$
-250+212	0.0038	0.0231	6.0168	0.430	$7.490 \cdot 10^5$
-212+180	0.0032	0.0196	6.9838	0.434	$1.674 \cdot 10^6$
-180+150	0.0030	0.0165	7.9578	0.447	$3.312 \cdot 10^6$
-150+125	0.0025	0.01375	14.1388	0.458	$1.191 \cdot 10^7$
-125+ 90	0.0035	0.01075	17.7767	0.436	$2.351 \cdot 10^7$
- 90+ 75	0.0015	0.00825	8.6121	0.388	$6.607 \cdot 10^7$
- 75+ 63	0.0012	0.0069	4.0026	0.345	$7.379 \cdot 10^7$
- 63+ 53	0.0010	0.0058	4.7630	0.335	$1.827 \cdot 10^8$
- 53+ 45	0.0008	0.0049	1.5621	0.330	$1.261 \cdot 10^8$

Tablo A.16 pH=10.40'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.40

Bekleme süresi = 0.79 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 8.57

g/l NaBO₂ : 27.49

g/l Na₂B₄O₇ : 3.89

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0494 g/ml (22.6°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.34293

Ana çözelti pH'sı : 10.37

Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.594 g/cm³

Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.447 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.2240	0.348	9.904.10 ²
-500+425	0.0075	0.04625	1.1024	0.351	1.093.10 ⁴
-425+355	0.0070	0.039	0.6267	0.358	1.089.10 ⁴
-355+300	0.0055	0.03275	0.6895	0.364	2.532.10 ⁴
-300+250	0.0050	0.0275	22.7546	0.381	1.483.10 ⁶
-250+212	0.0038	0.0231	15.1105	0.404	2.062.10 ⁶
-212+180	0.0032	0.0196	6.2420	0.446	1.500.10 ⁶
-180+150	0.0030	0.0165	3.1240	0.490	1.222.10 ⁶
-150+125	0.0025	0.01375	2.0776	0.470	1.756.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	6.9704	0.426	9.718.10 ⁶
- 90+ 75	0.0015	0.00825	10.8525	0.383	8.687.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	6.5616	0.380	1.131.10 ⁸
- 63+ 53	0.0010	0.0058	9.7164	0.345	3.727.10 ⁸
- 53+ 45	0.0008	0.0049	7.6620	0.325	6.468.10 ⁸

Tablo A.17 pH=10.40'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlalığında Deney Sonuçları ve Sayı Yoğunluğu Tablosu

Kontrol pH'sı = 10.40

Bekleme süresi = 1.01 saat

Ana çözelti bileşimi :

g/l NaBO₃ : 8.67

g/l NaBO₂ : 27.57

g/l Na₂B₄O₇ : 4.08

Ana çözelti yoğunluğu: 1.0498 g/ml (22.9°C)

Ana çözelti kırılma indisi, n_D²⁰: 1.34296

Ana çözelti pH'sı : 10.38

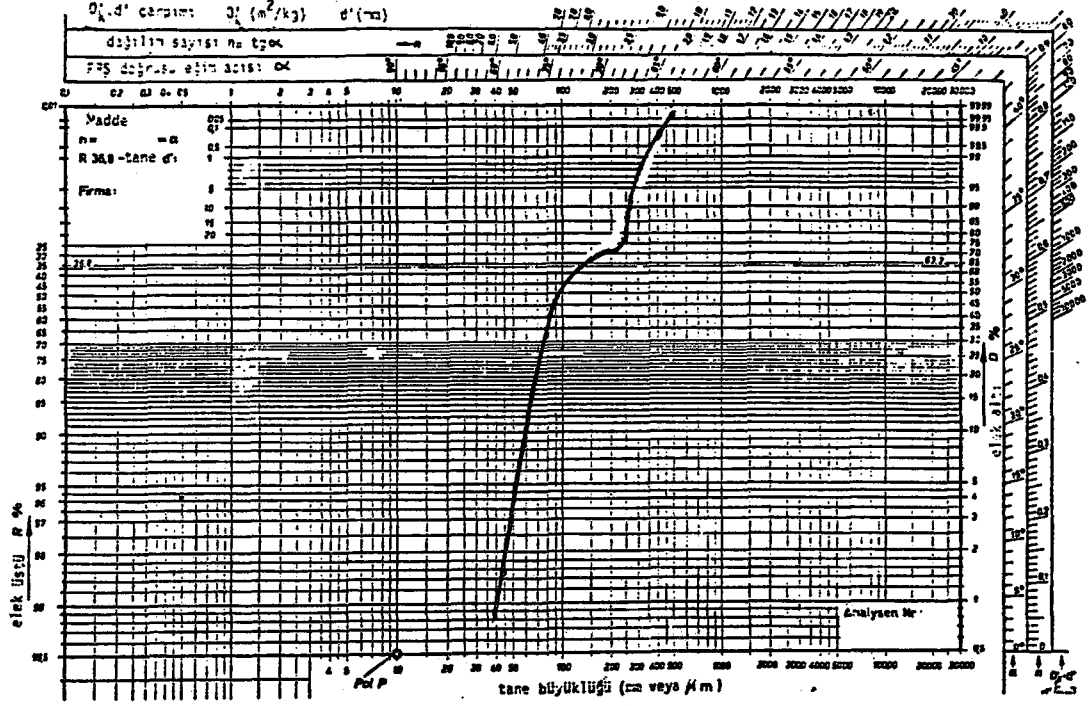
Kristal yoğunluğu, ρ : 1.731 g/cm³

Kristal döküm yoğunluğu : 0.578 g/cm³

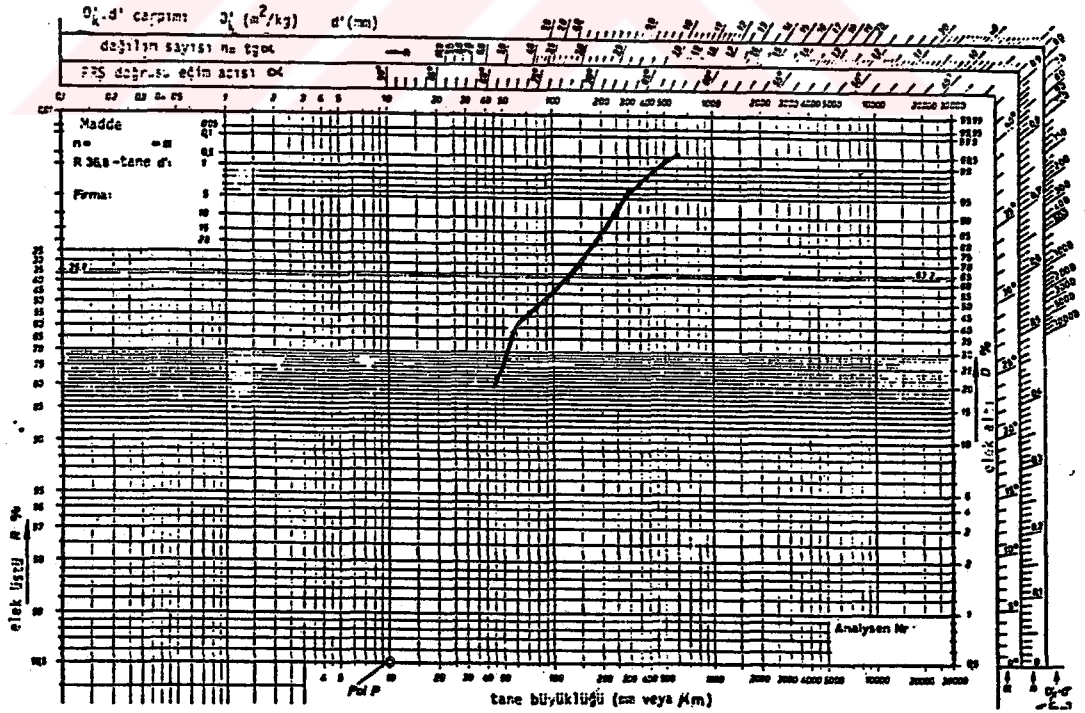
Süspansiyon yoğunluğu, M_T : 0.441 g katı/ml berrak çözelti

$$\text{Sayı yoğunluğu, } n = \frac{\Delta W \cdot M_T}{\alpha \cdot \rho_s \cdot \Delta L \cdot \bar{L}^3}$$

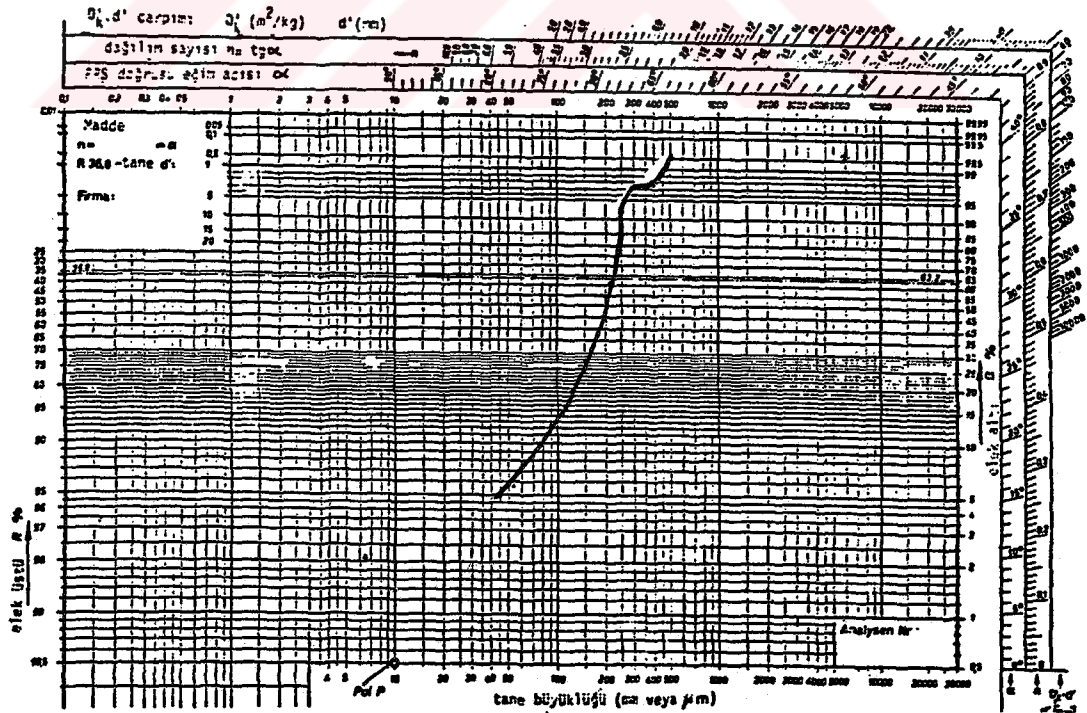
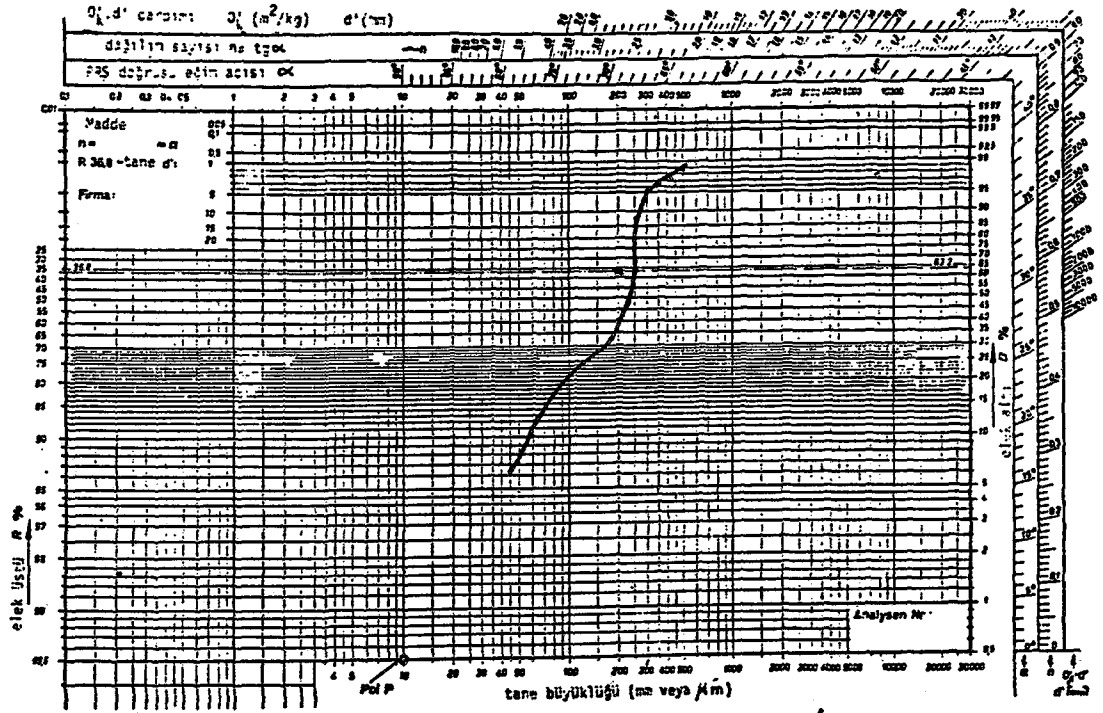
Elek açıklığı	İki eleğin açıklık farkı	Ortalama kristal boyutu	Elek fraksiyonu yüzdesi	Şekil faktörü	Sayı yoğunluğu
μm	ΔL cm	$\bar{L}$ cm	ΔW.100 g/100 g	α	n adet cm(ml berrak çözelti)
-600+500	0.0100	0.055	0.1675	0.377	6.803.10 ²
-500+425	0.0075	0.04625	0.8991	0.380	8.124.10 ³
-425+355	0.0070	0.039	0.5705	0.386	9.068.10 ³
-355+300	0.0055	0.03275	0.4212	0.392	1.417.10 ⁴
-300+250	0.0050	0.0275	18.9414	0.398	1.166.10 ⁶
-250+212	0.0038	0.0231	14.4289	0.439	1.788.10 ⁶
-212+180	0.0032	0.0196	10.5466	0.478	2.333.10 ⁶
-180+150	0.0030	0.0165	3.2746	0.485	1.276.10 ⁶
-150+125	0.0025	0.01375	2.2163	0.464	1.872.10 ⁶
-125+ 90	0.0035	0.01075	9.2068	0.442	1.220.10 ⁷
- 90+ 75	0.0015	0.00825	7.9787	0.421	5.732.10 ⁷
- 75+ 63	0.0012	0.0069	6.5384	0.410	1.031.10 ⁸
- 63+ 53	0.0010	0.0058	11.3404	0.388	3.816.10 ⁸
- 53+ 45	0.0008	0.0049	5.7308	0.360	4.309.10 ⁸

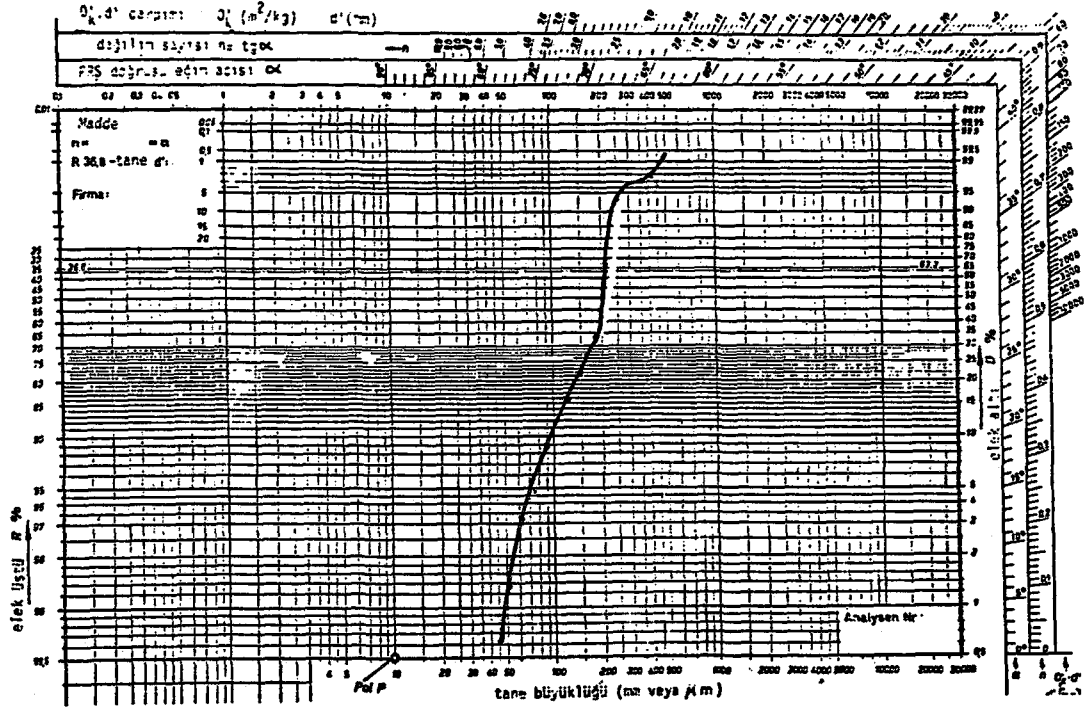


Şekil A.1 Stokiyometrik Ortamda Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=0.482$ Saat.

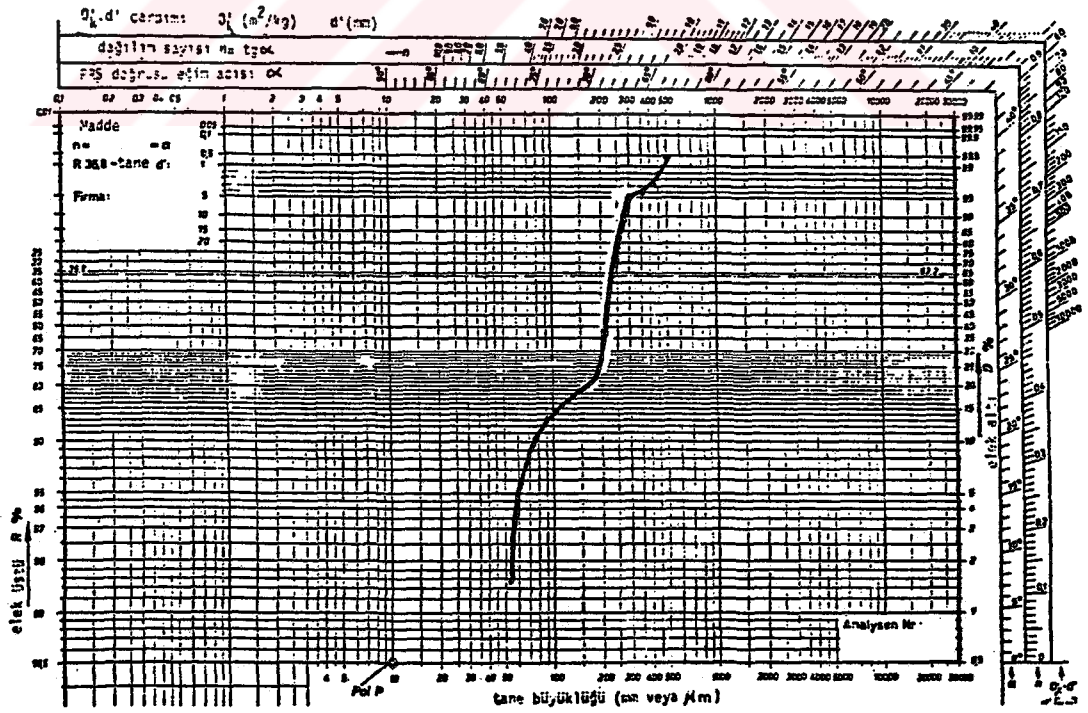


Şekil A.2 Stokiyometrik Ortamda Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=0.78$ Saat.

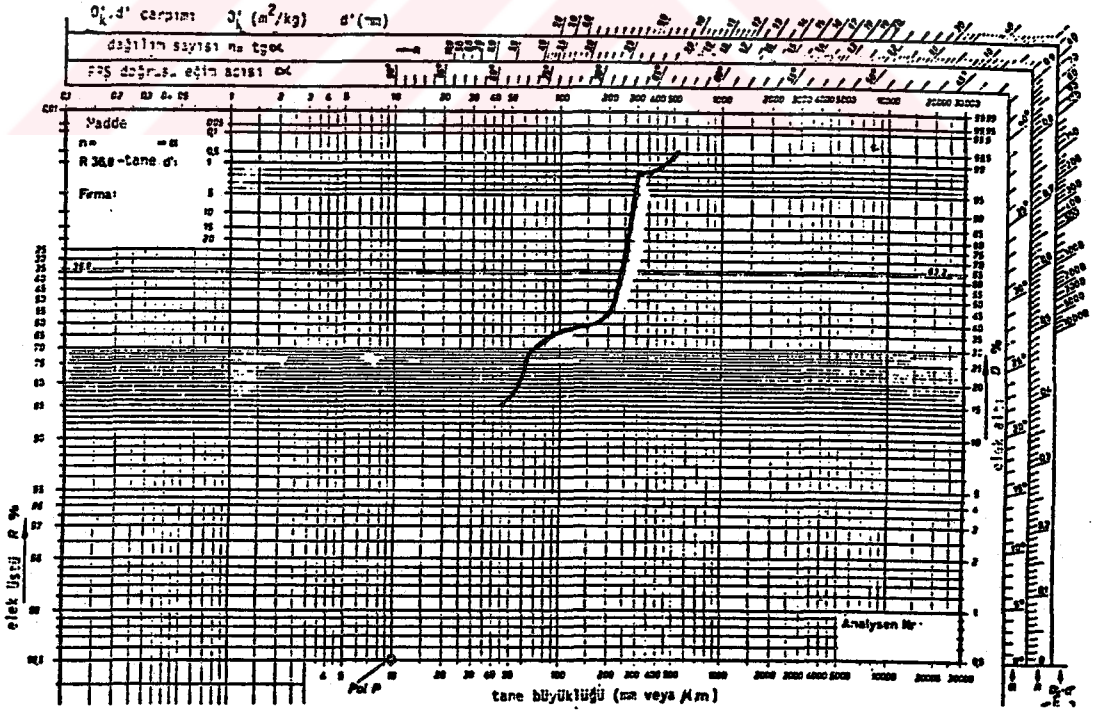
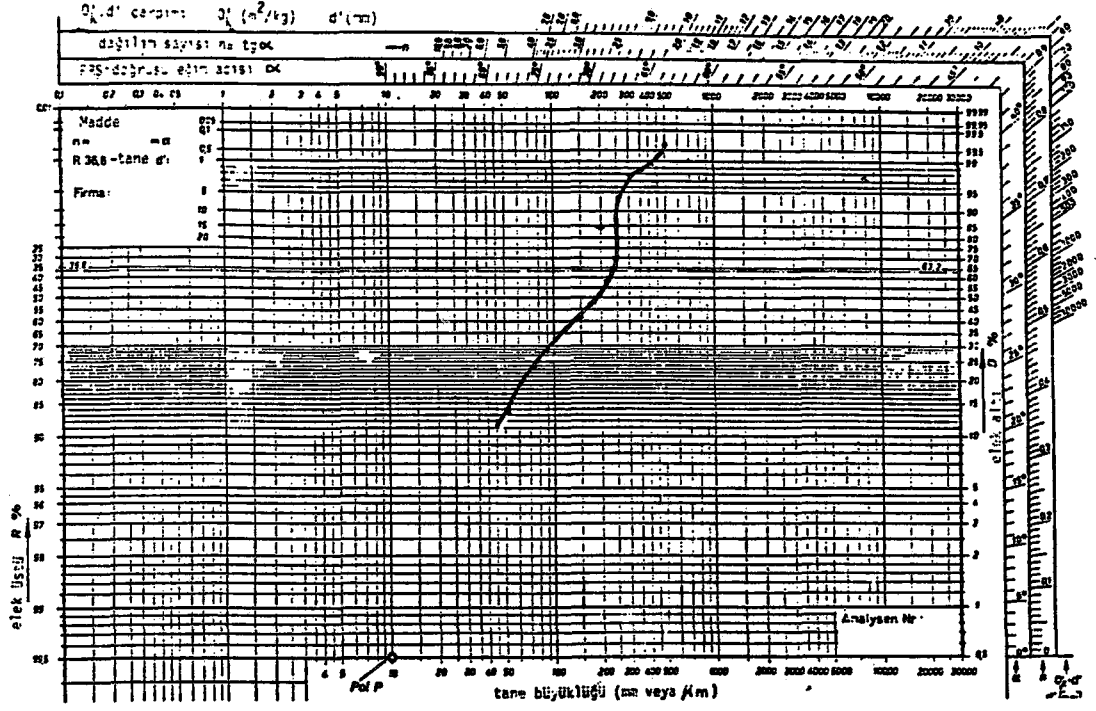


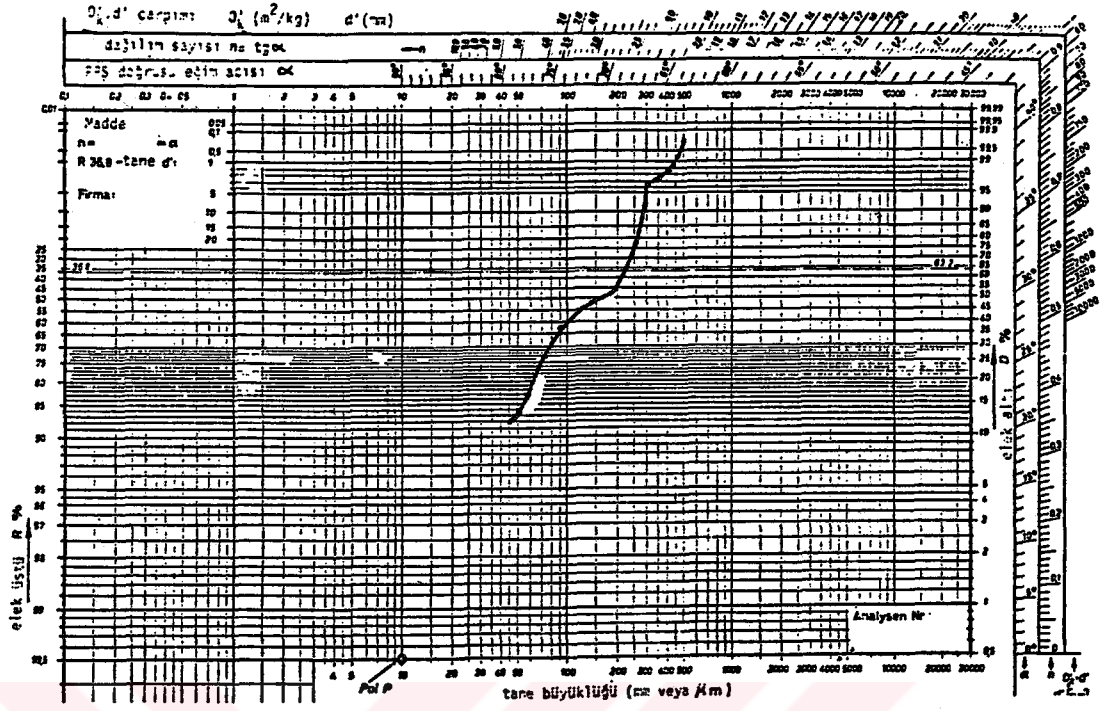


Şekil A.5 pH=10.17'de NaBO₂ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=0.904$ Saat.

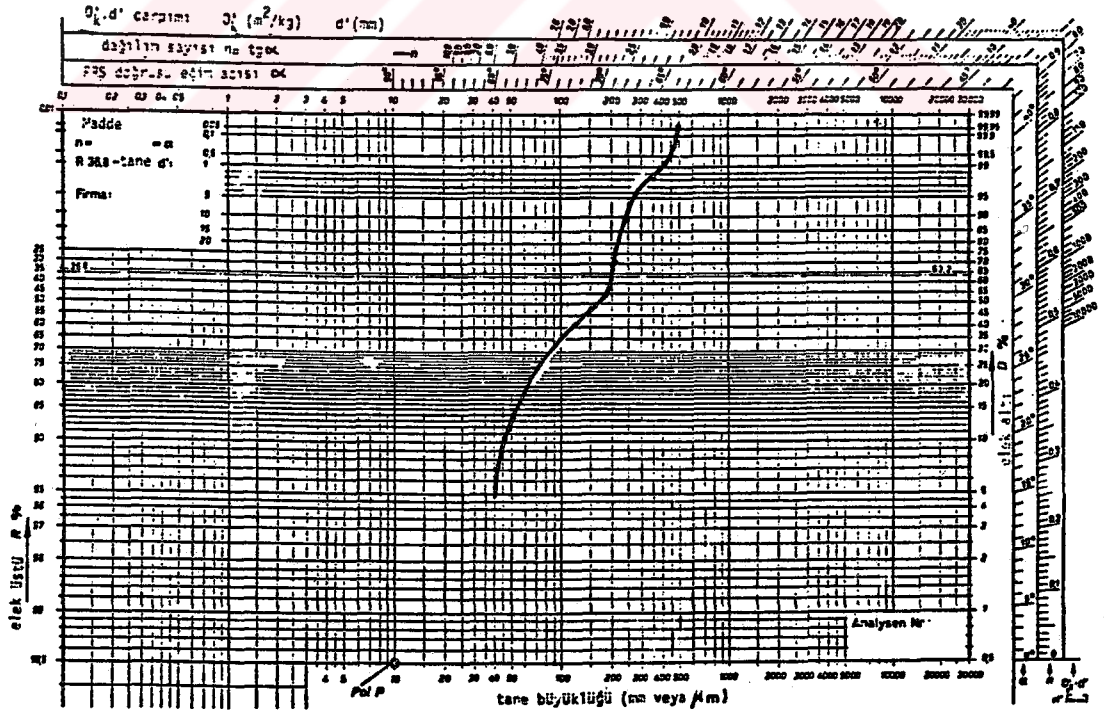


Şekil A.6 pH=10.4'te NaBO₂ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=0.54$ Saat.

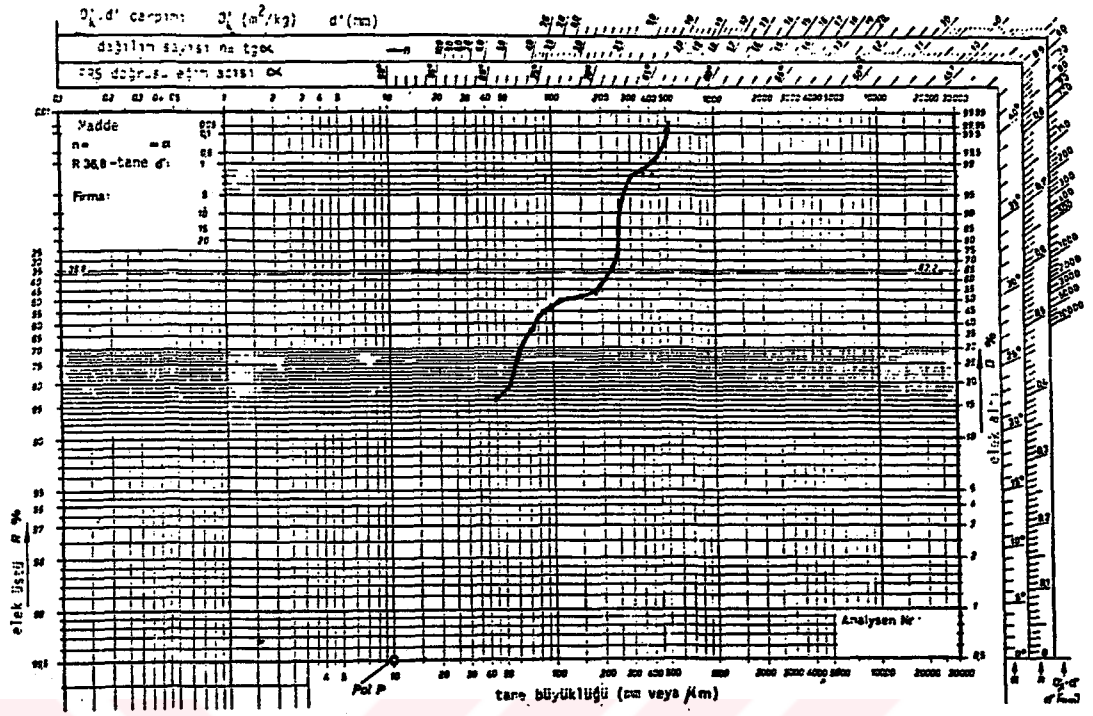




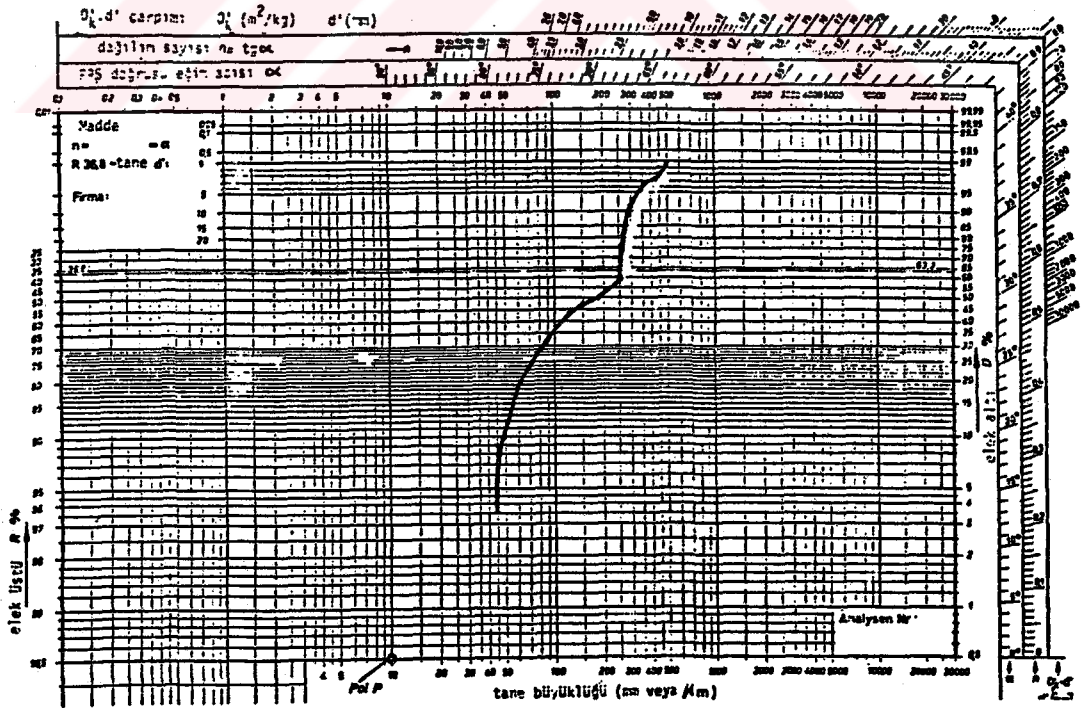
Şekil A.9 pH=10.6'da NaBO₂ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=0.53$ Saat



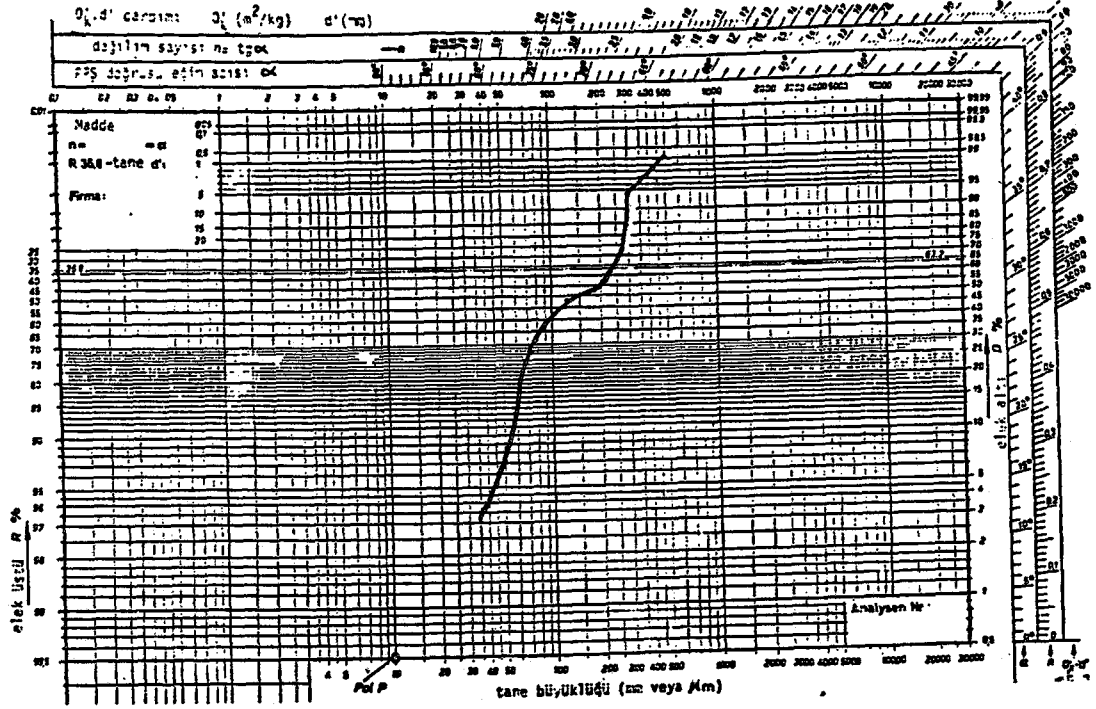
Şekil A.10 pH=10.6'da NaBO₂ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=0.75$ Saat



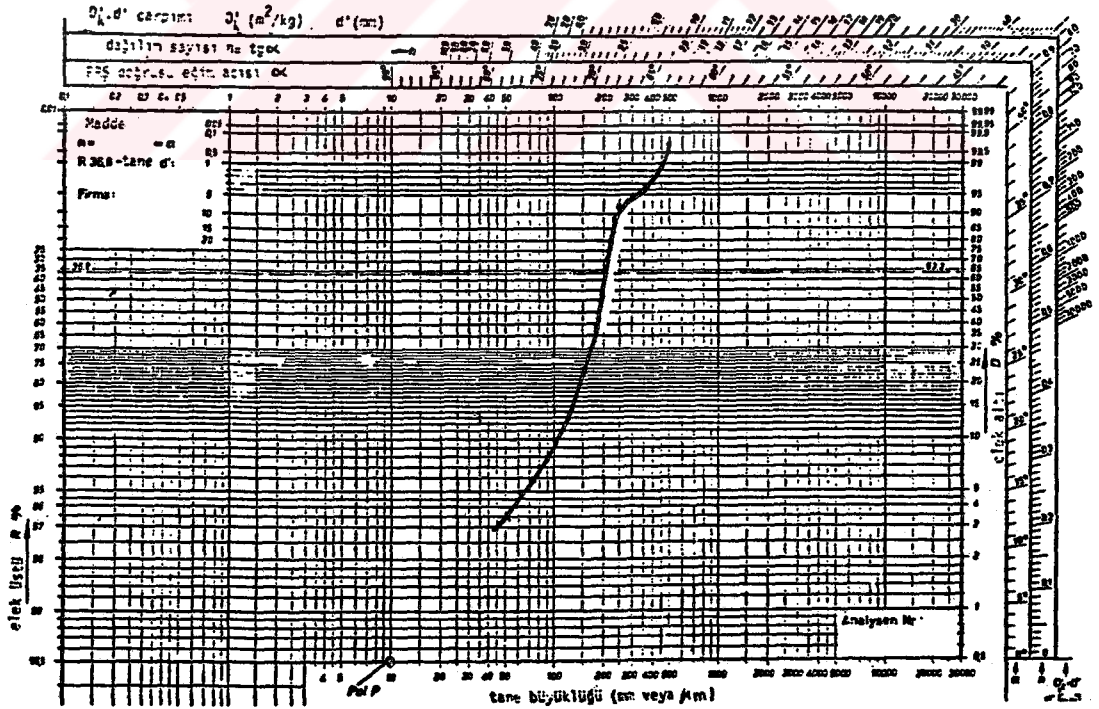
Şekil A.11 pH=10.6'da NaBO₂ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=0.98$ Saat



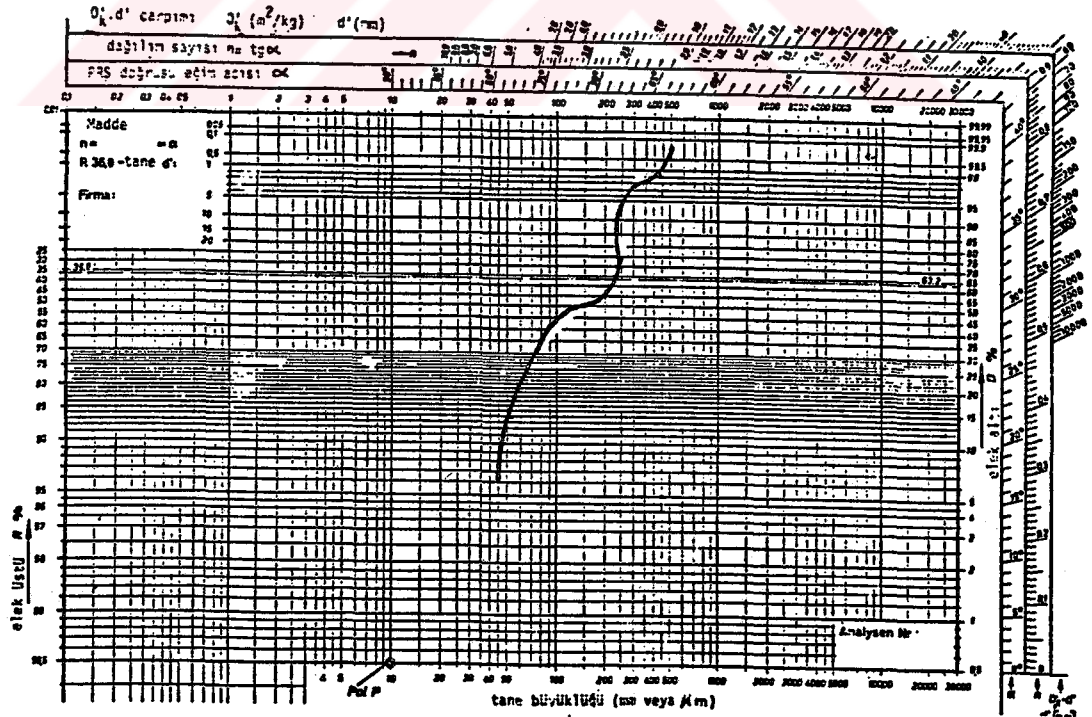
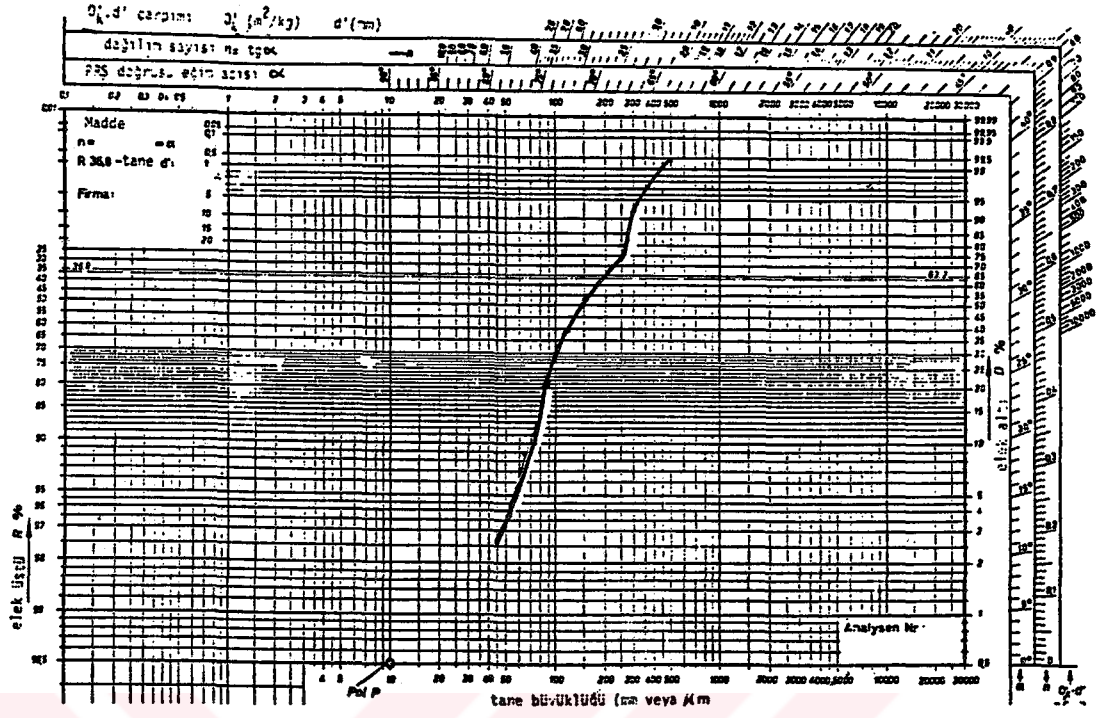
Şekil A.12 pH=10.0'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=0.53$ Saat.

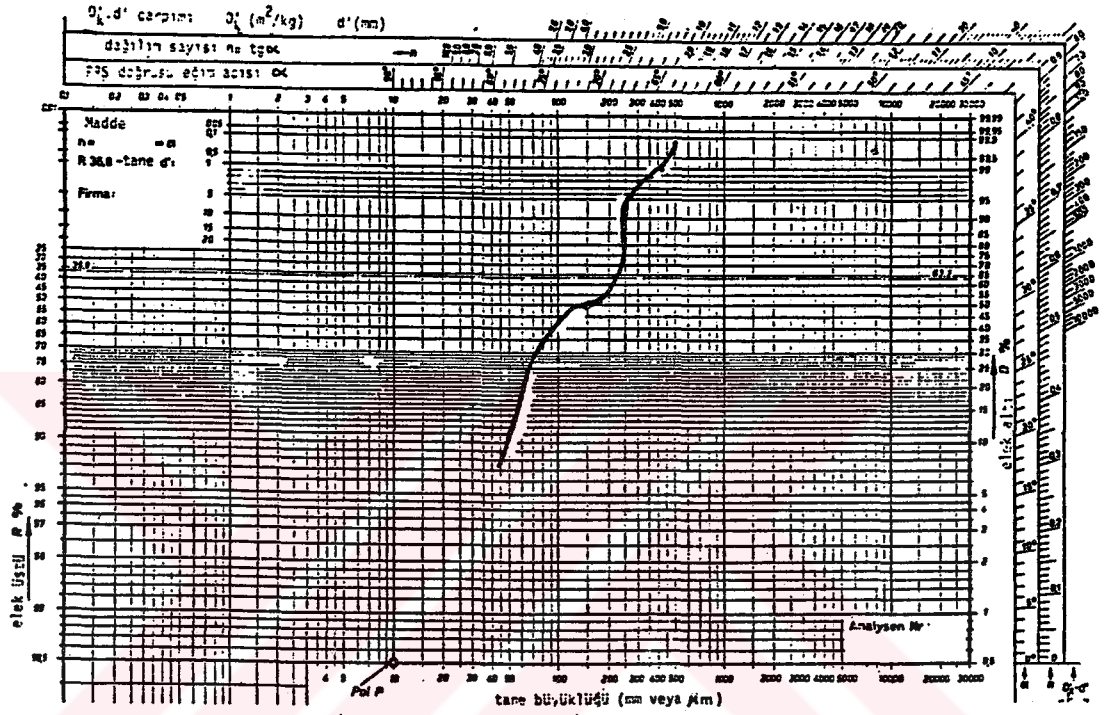


Şekil A.13 pH=10.0'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=0.82$ Saat.

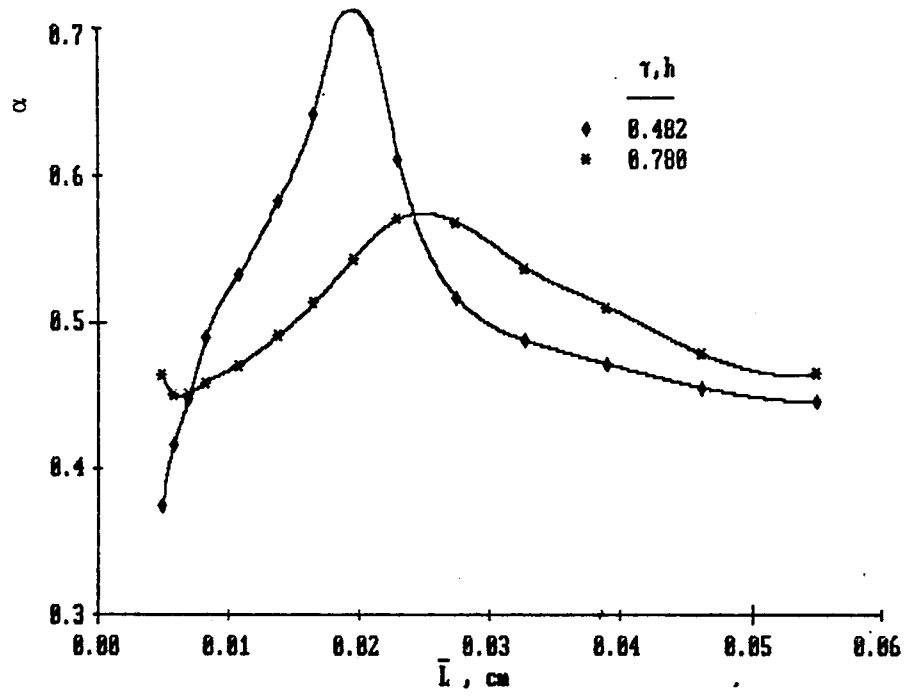


Şekil A.14 pH=10.0'da NaBO₂ ve Na₂B₄O₇ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=1.12$ Saat

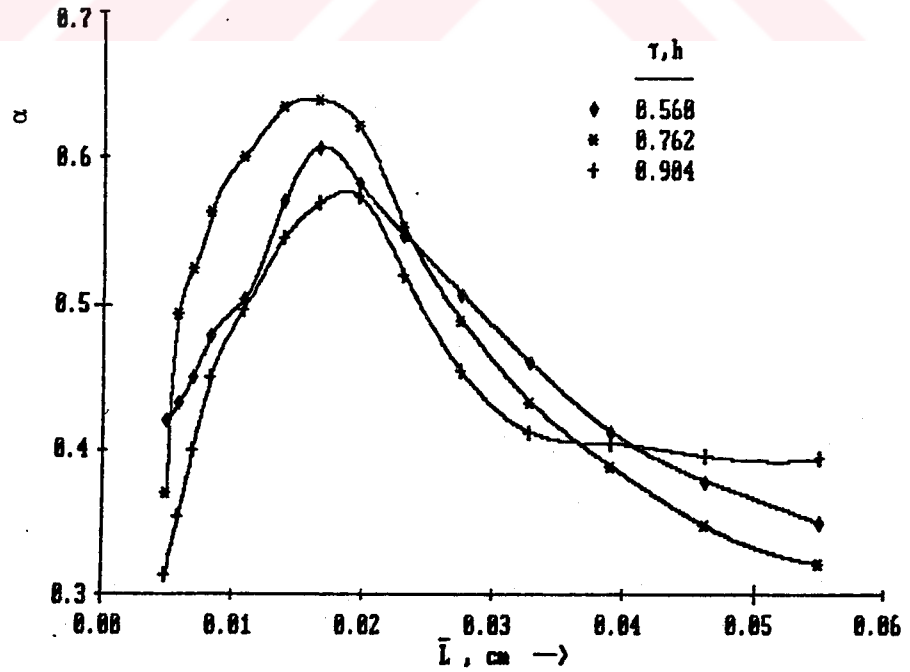




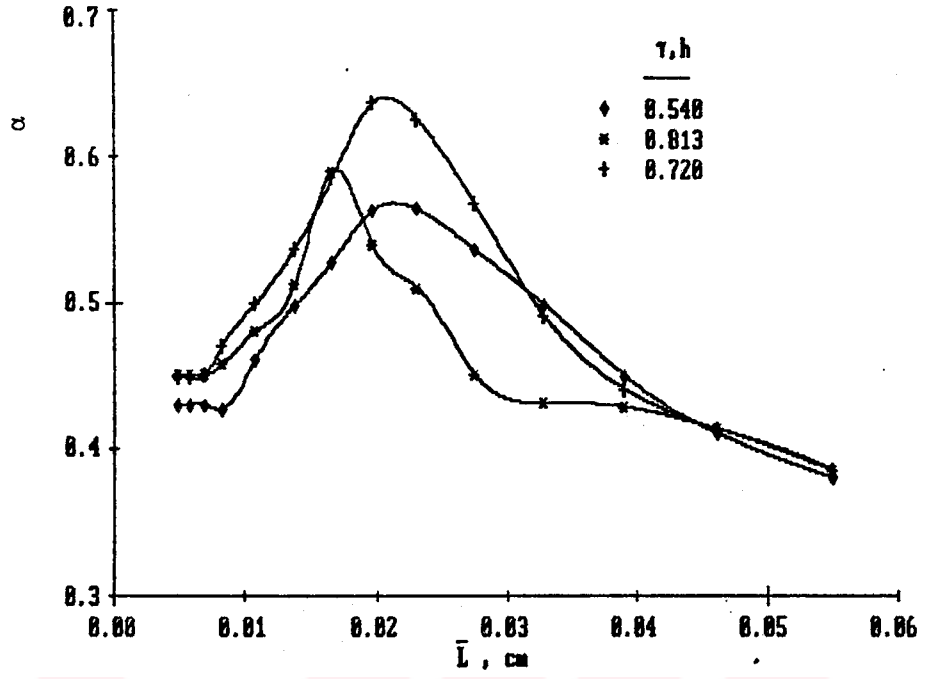
Şekil A.17 pH=10.4'te NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Tane Dağılımları, $\tau=1.01$ Saat.



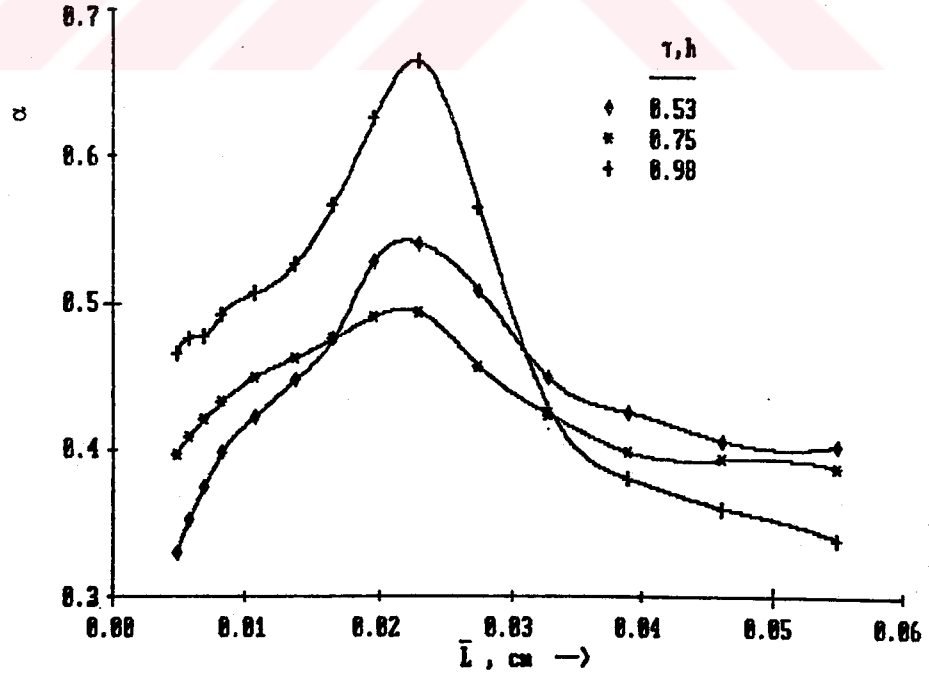
Şekil B.1 Stokiyometrik Ortamda Üretilen Kristallerin İki Ayrı Besleme Hızı İçin Şekil Faktörleri Değişimi



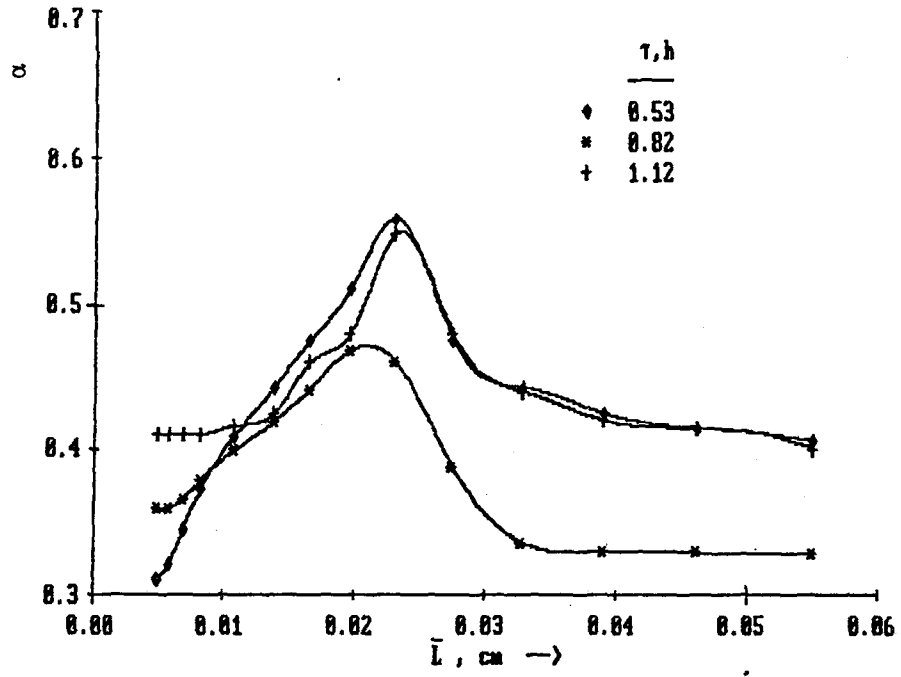
Şekil B.2 pH=10.17'de NaBO₂ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Üç Ayrı Besleme Hızı İçin Şekil Faktörleri Değişimi



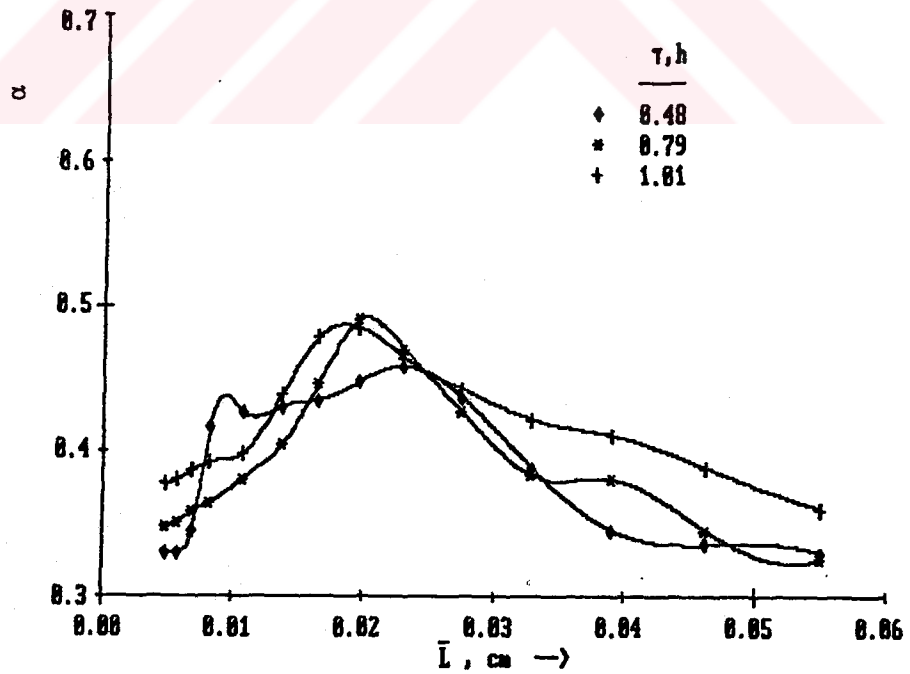
Şekil B.3 pH=10.4'te NaBO_2 Fazlalığında Üretilen Kristallerin Üç Ayrı Besleme Hızı İçin Şekil Faktörleri Değişimi



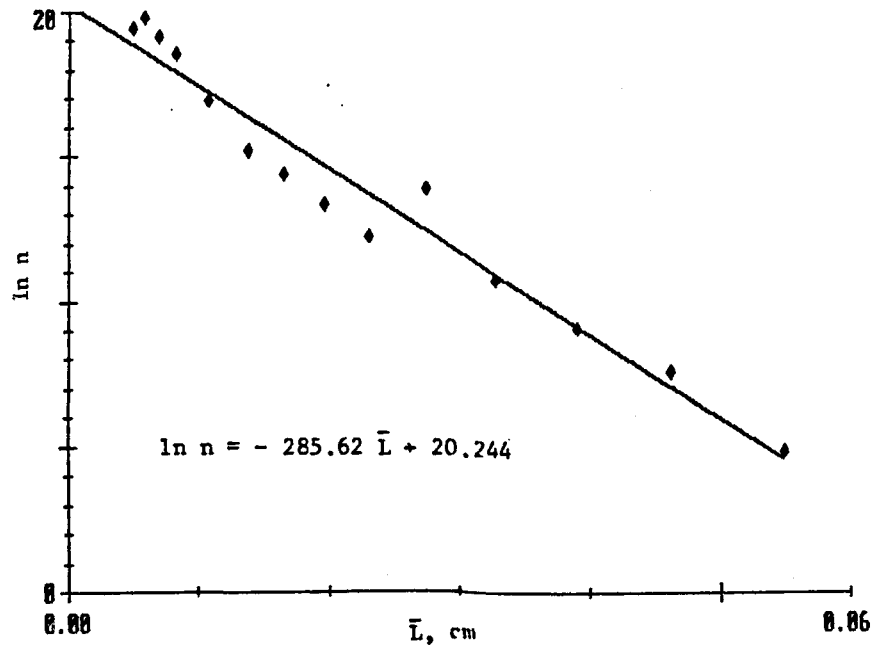
Şekil B.4 pH=10.6'da NaBO_2 Fazlalığında Üretilen Kristallerin Üç Ayrı Besleme Hızı İçin Şekil Faktörleri Değişimi



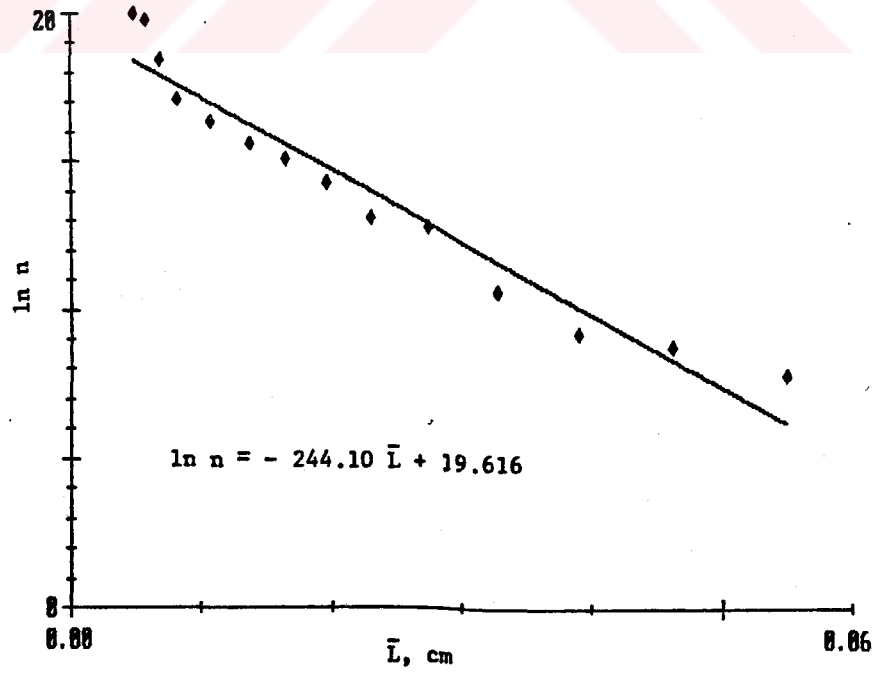
Şekil B.5 pH=10.0'da NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Üç Ayrı Besleme Hızı İçin Şekil Faktörleri Değişimi



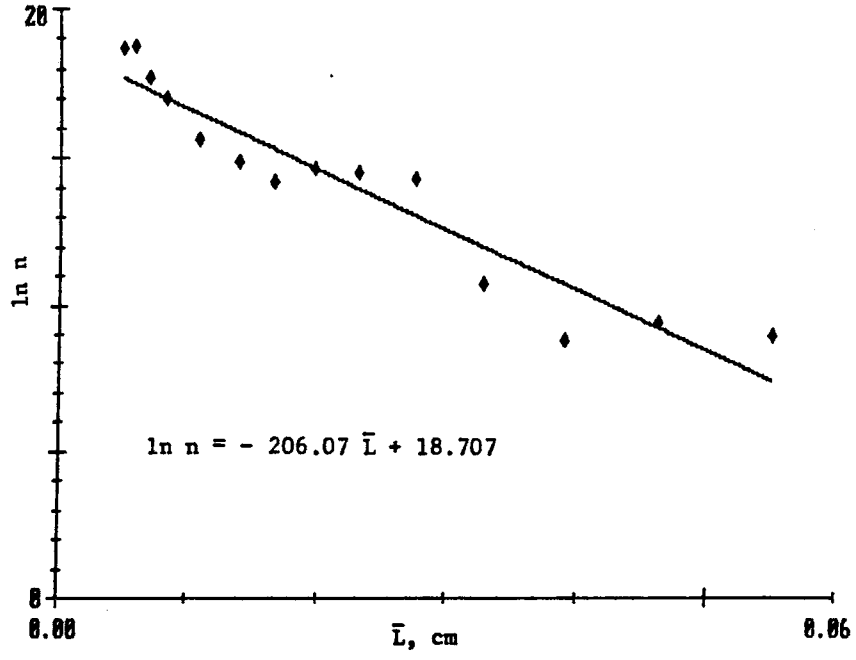
Şekil B.6 pH=10.4'te NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Üretilen Kristallerin Üç Ayrı Besleme Hızı İçin Şekil Faktörleri Değişimi



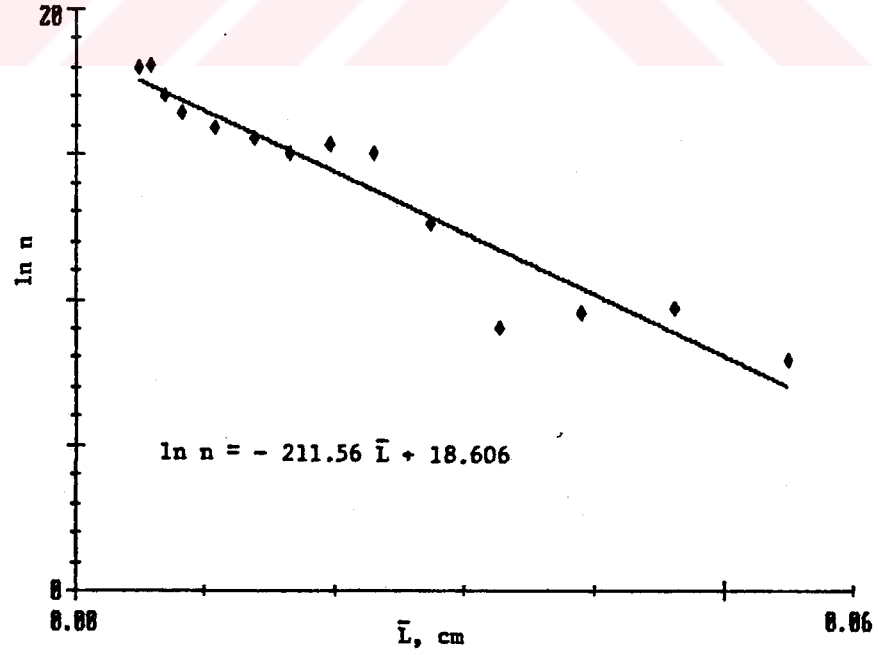
Şekil C.1 Stokiyometrik Ortamda Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau = 0.482$ h



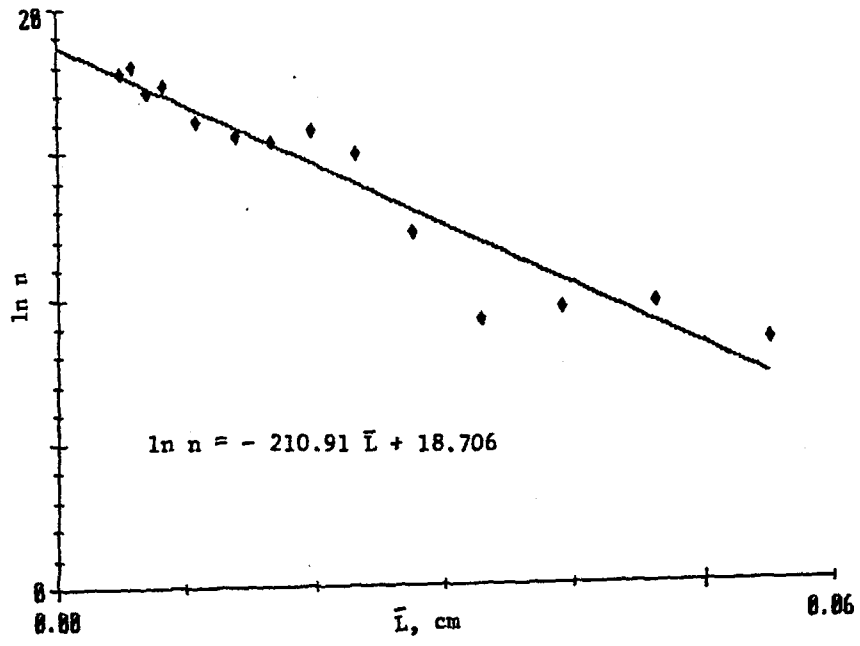
Şekil C.2 Stokiyometrik Ortamda Sayı Yoğunlukları Grafiği, $\tau = 0.78$ h



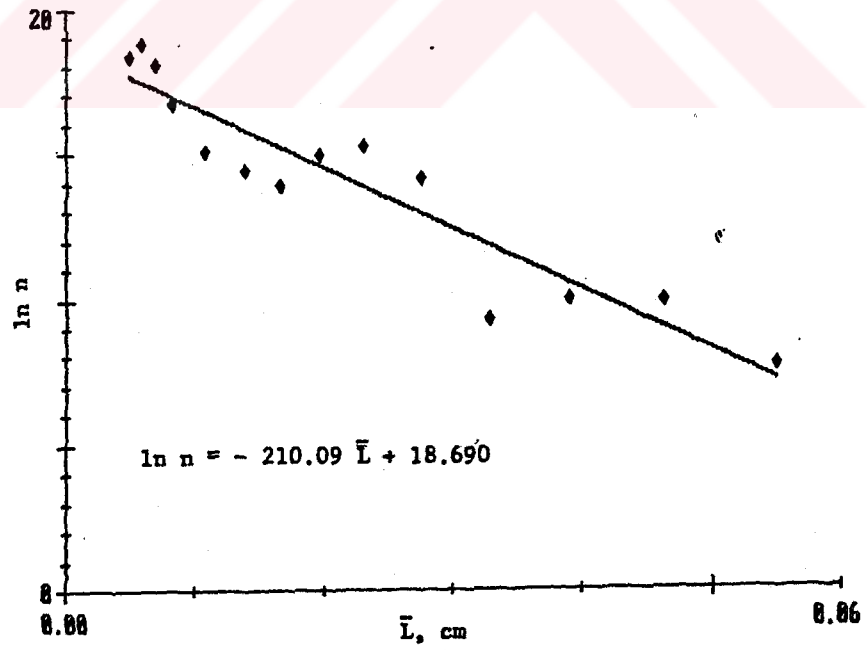
Şekil C.3 pH=10.17'de NaBO₂ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau=0.56$ h



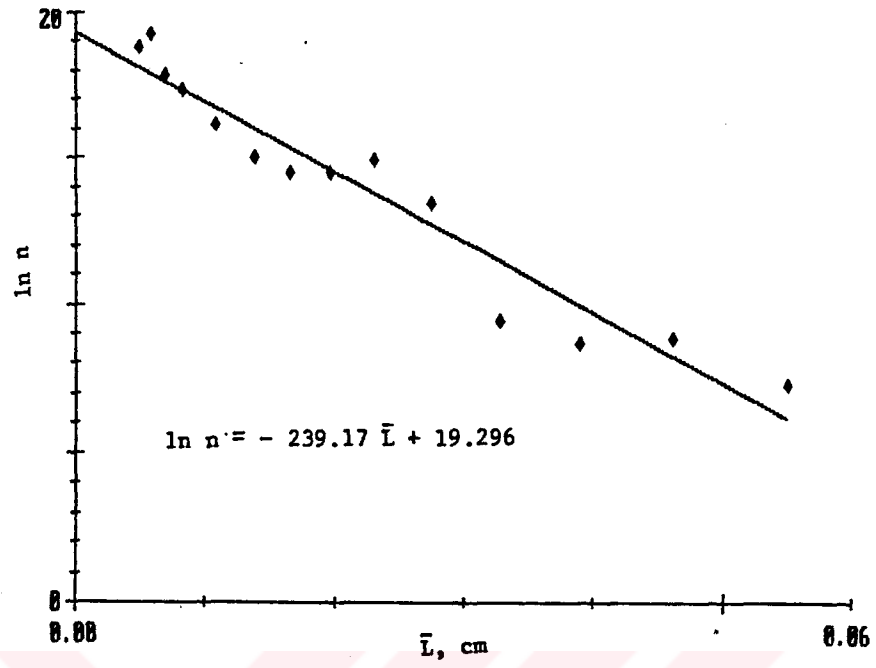
Şekil C.4 pH=10.17'de NaBO₂ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau=0.762$ h



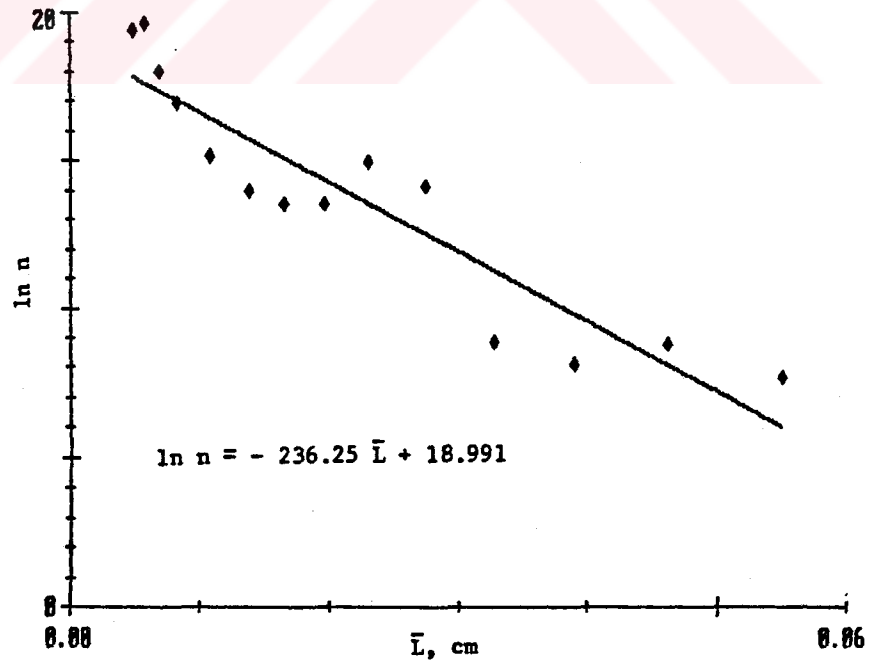
Şekil C.5 pH=10.17'de NaBO₂ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau = 0.904 \text{ h}$



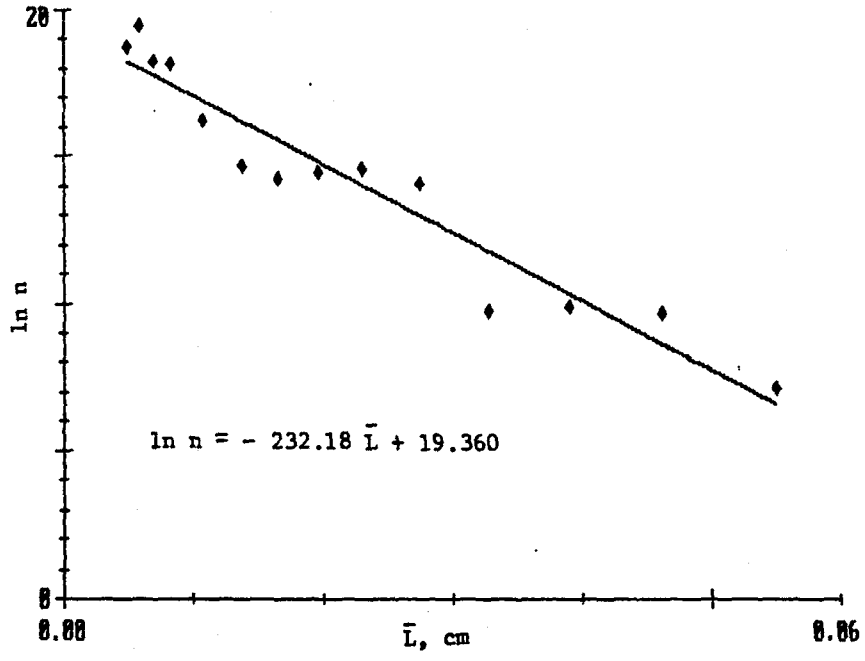
Şekil C.6 pH=10.4'te NaBO₂ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau = 0.54 \text{ h}$



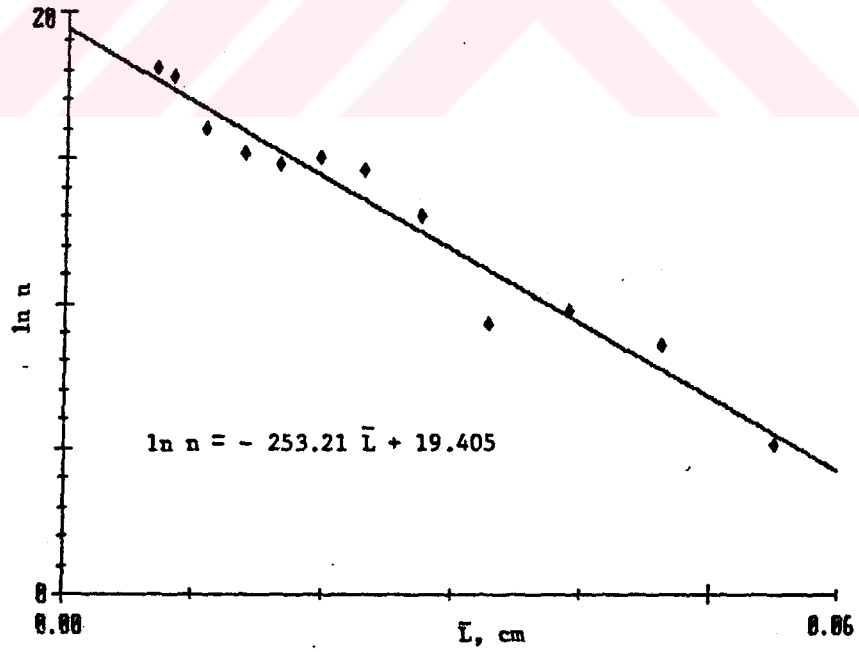
Şekil C.7 pH=10.4'te NaBO₂ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau = 0.72$ h



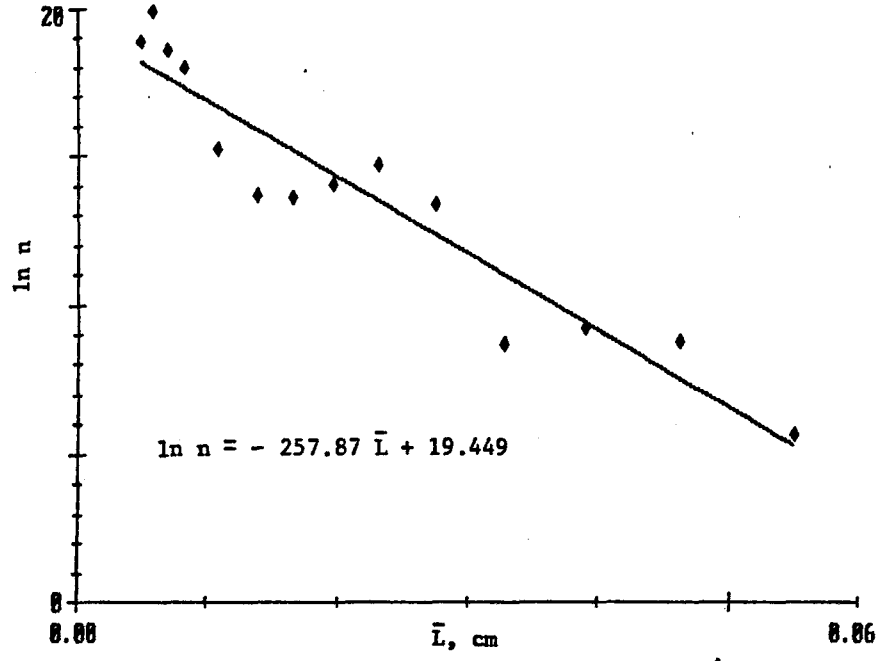
Şekil C.8 pH=10.4'te NaBO₂ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau = 0.813$ h



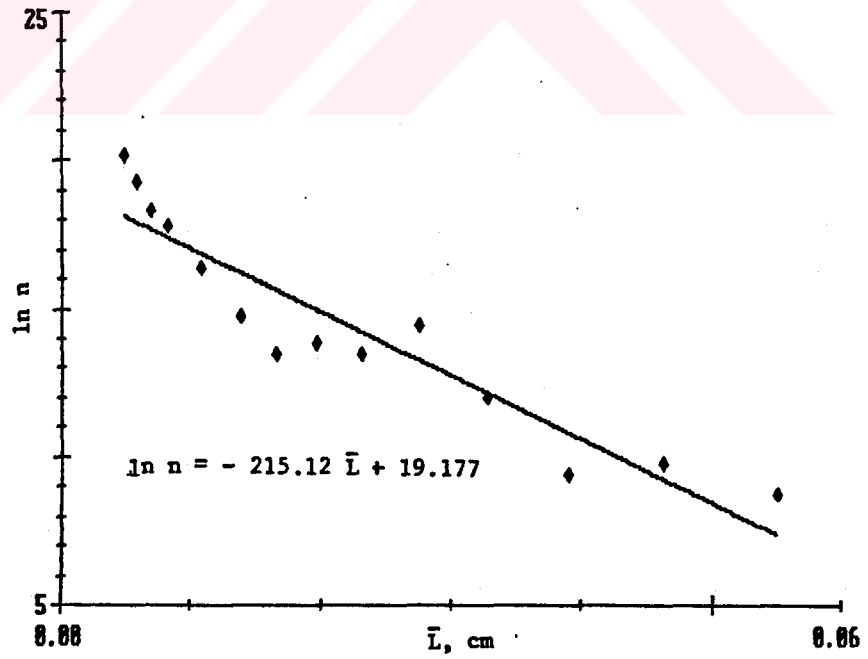
Şekil C.9 $\text{pH}=10.6$ 'da NaBO_2 Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau = 0.53$ h



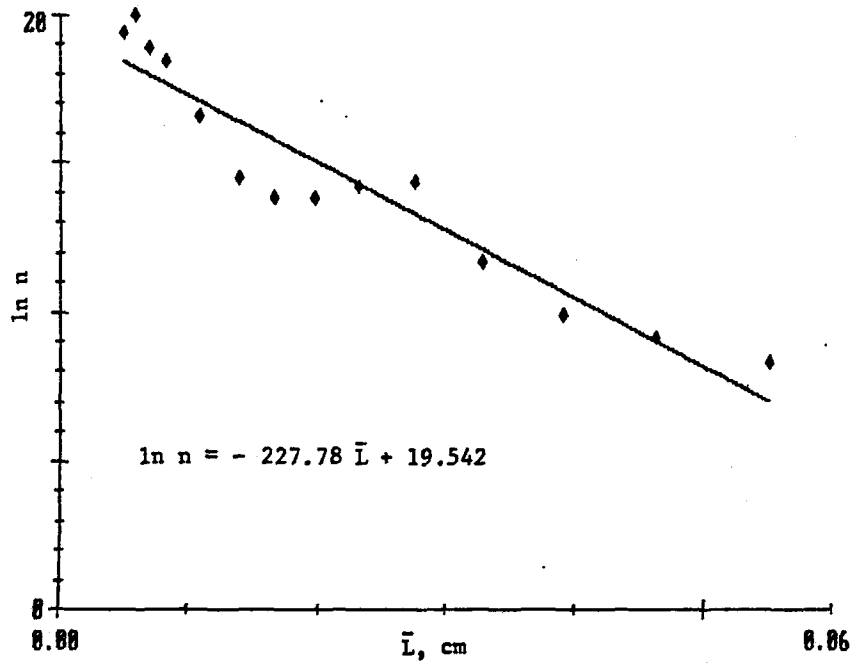
Şekil C.10 $\text{pH}=10.6$ 'da NaBO_2 Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau = 0.75$ h



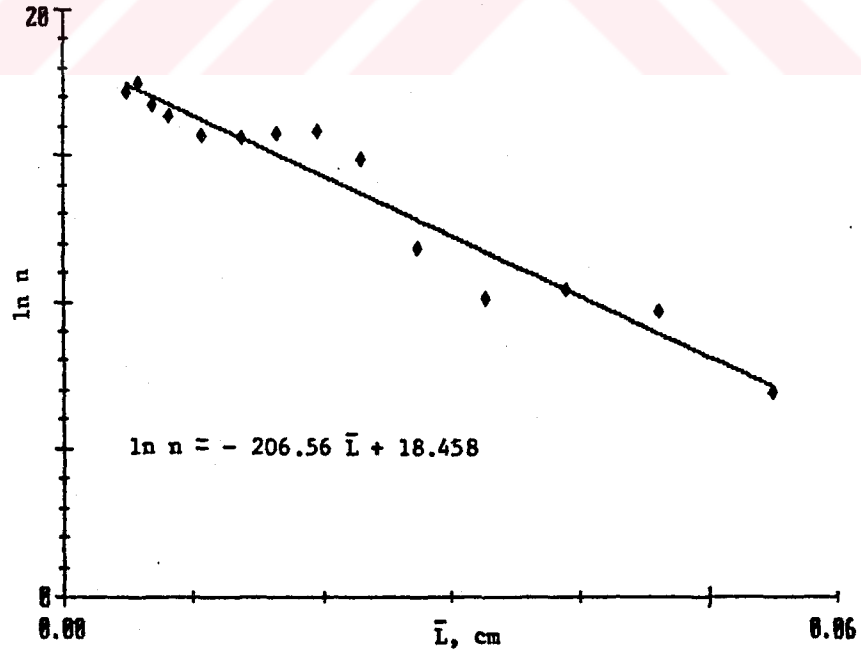
Şekil C.11 pH=10.6'da NaBO_2 Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği,
 $\tau = 0.98 \text{ h}$



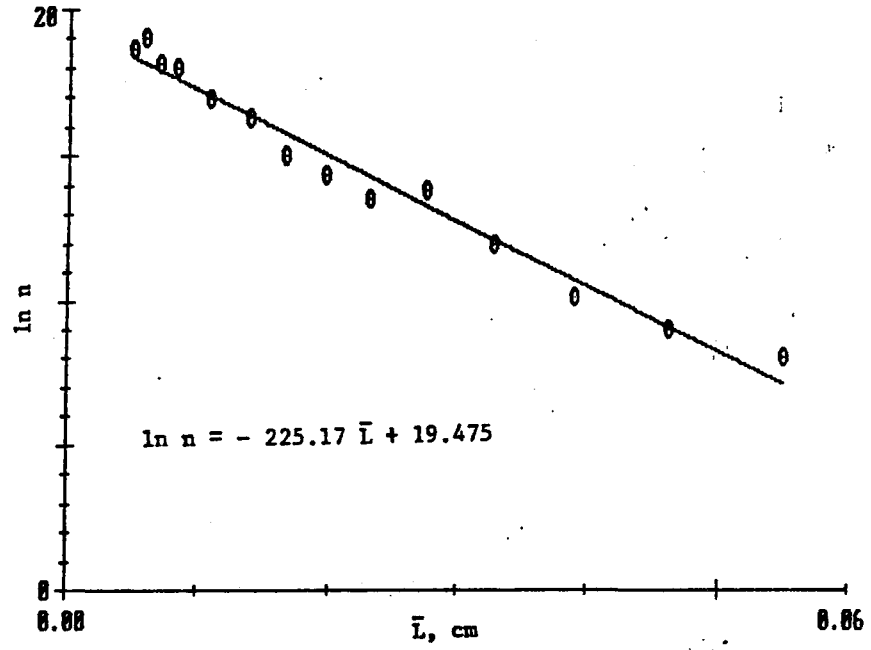
Şekil C.12 pH=10.0'da NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Sayı Yoğunluk-
ları Grafiği, $\tau = 0.53 \text{ h}$



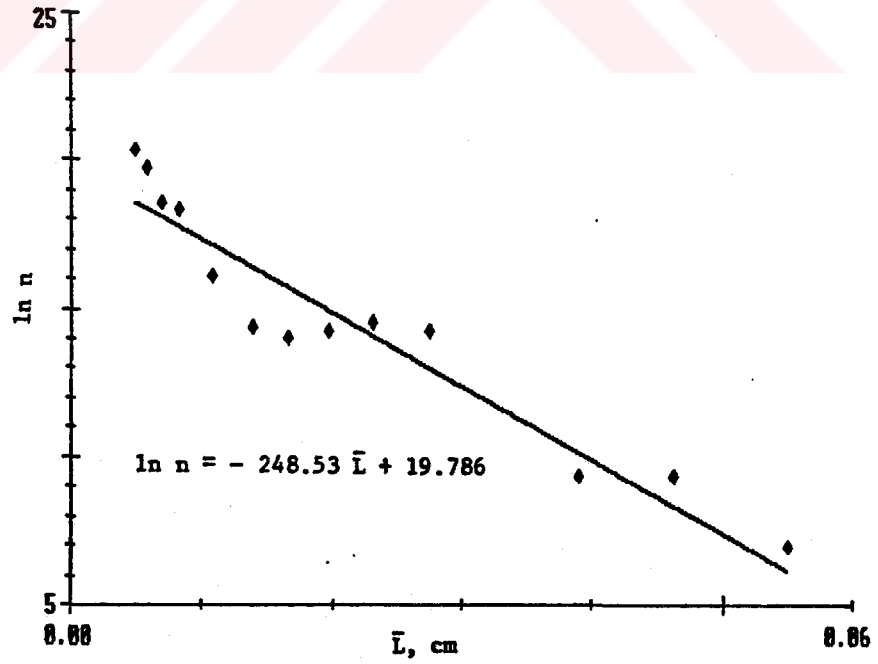
Şekil C.13 pH=10.0'da NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği, $\tau = 0.82$ h



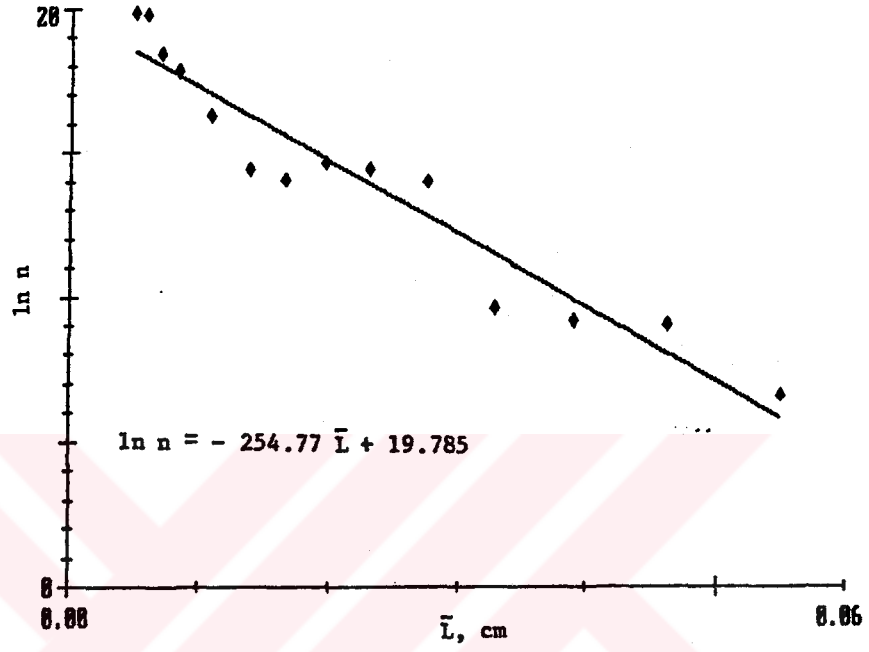
Şekil C.14 pH=10.0'da NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği, $\tau = 1.12$ h



Şekil C.15 pH=10.4'te NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği, $\tau = 0.48 \text{ h}$



Şekil C.16 pH=10.4'te NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği, $\tau = 0.79 \text{ h}$



Şekil C.17 pH=10.4'te NaBO_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fazlalığında Sayı Yoğunlukları Grafiği, $\tau = 1.01$ h

ÖZGEÇMİŞ

1952 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Mecidiyeköy İlkokulu'nda, Orta öğrenimini ise Mecidiyeköy Lise'sinde 1969 yılında tamamladı. Aynı yıl İ.T.Ü. Kimya Fakültesine girdi ve 1974 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1975 yılında İ.T.Ü. Kimya Fakültesi Sinai Kimya Kürsüsünde mühendis olarak göreve başladı. Bu kürsüde 1977 yılında yüksek lisans derecesini aldı ve 1978 yılında asistan olarak atandı. 1982 yılında ise doktora öğrenimine başladı. Halen İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk annesidir.