

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BORİK ASİT BOYÖME KİNETİĞİNE ELEKTRİKSEL
ALAN VE SAFSIZLIKLARIN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. S. Tunca KONARI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 Ocak 1991

Tezin Savunulduğu Tarih : 7 Şubat 1991

Tez Danışmanı : Doç. Dr. A. Nusret BULUTCU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Oğuz RECEPOĞLU

Yard. Doç. Yıldız YÜKSEL

**Y. C.
Yükseköğretim Kurulu
Doğuş 1991
ŞUBAT 1991
Merkeli**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
NOTASYON LİSTESİ	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. BORİK ASİT ÜZERİNE GENEL BİLGİLER	3
2.1. Fiziksel Özellikler	3
2.2. Borik Asit Üretim Yöntemleri	3
BÖLÜM 3. KRİSTALİZASYON ÜZERİNE TANIMLAR VE GENEL BİLGİLER	6
3.1. Çözünürlük ve Doygun Çözelti	6
3.2. Aşırı Doygunluk Tanımı	6
3.3. Nükleasyon	9
3.3.1. Homojen Nükleasyon	10
3.3.2. Heterojen Nükleasyon	11
3.3.3. İkincil Nükleasyon	11
3.4. Kristal Büyümesi	12
3.4.1. Kristal Büyüme Hızı Ölçüm Yöntemleri	13
3.5. Kristalizasyon Üzerine Safsızlıkların Etkisi	16
BÖLÜM 4. KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMİN TEORİK ESASLARI	19
4.1. Akışkan Yatakta Kristal Büyüme Hızının Ölçüm Yöntemleri	19
BÖLÜM 5. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER	22
5.1. Deneylerde Kullanılan Akışkan Yataklı Kristalizör	22
BÖLÜM 6. DENEYSEL KISIM	25
6.1. Borik Asit Kristallerinin Saf Ortamda Büyüme ve Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi	27
6.2. Borik Asitin Büyüme ve Çözünme Kinetiği Üzerine Elektriksel Alanın Etkisi	30
6.3. Borik Asitin Büyüme ve Çözünme Kinetiği Üzerine Mannitolün Etkisi	36
6.4. Borik Asitin Büyüme ve Çözünme Kinetiği Üzerine Poliakrilamidin Etkisi	42
BÖLÜM 7. SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

Yurdumuz dünyanın en zengin bor yataklarına sahip ülkelerden biridir. Bu önemli bor minerallerinden biri olan borik asit üretiminde de diğer bor tuzlarında olduğu gibi en temel operasyon kristalizasyon işlemidir. Ancak üretiminde kullanılan kristalizasyon işlemi oldukça karmaşık bir yapıya sahip olup, mekanizmasına etki eden faktörler de bugün için tam olarak açıklanamamıştır.

Yapılan bu tez çalışmasında da, kristalizasyonda ortamda bulunan maddeler ve elektrik şarjının büyüme ve ürünün dış görünüşünü nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu çalışmanın yürütülmesinde bana her türlü desteği sağlayan, yardım ve değerli görüşlerini esirgemeyen hocam, Doç.Dr.Nusret BULUTÇU'ya burada teşekkür edebilmenin sevincini yaşıyorum.

Tezin şekillenmesi esnasında her zaman büyük yardımını gördüğüm başta Dr.Cahit KARAKAYA ve Araş.Gör.Perviz SAYAN olmak üzere tüm hocalarım ve Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı kristalizasyon grubuna teşekkür ederim. Yazımı esnasındaki özen ve gayretlerinden dolayı Zekiye ŞERMET'e teşekkür ederim.

Tüm yaşamımda her zaman yanımda olan ve bu çalışma esnasında da sürekli olarak maddi ve manevi desteğini bana veren, bende sonsuz emekleri olan Anne ve Babam'a en içten teşekkür ve minnet duygularımı sunmanın mutluluğunu duyuyorum.

NOTASYON LİSTESİ

- A : Kristal yüzey alanı m^2
- B : Sayı yoğunluğu teorisinde nükleasyon hızı kg/m^3h
- C : Çözelti konsantrasyonu kg/kg çözelti
- C_0 : Verilen sıcaklıkta denge konsantrasyonu kg/kg çözelti
- C_i : Kristal-çözelti ara yüzey konsantrasyonu kg/kg çözelti
- C_{max} : Maksimum aşırı doyumluk miktarı kg/kg çözelti
- E : Nüve oluşumu için gerekli minimum serbest enerji
- G : Serbest enerji
- G_1 : Beslenen aşırı kristali ağırlığı g
- G_2 : Alınan aşırı kristali ağırlığı g
- J : Nükleasyon hızı $H^{-1}.S^{-1}$
- k_G : Kristal büyüme hızı sabiti $kg^{1-g_{xm}}3g^{-2}xh^{-1}$
- k_d : Kristal büyüme difüzyon hız sabiti $kg\ m^{-2}s^{-1}$
- k_n : Nükleasyon hız sabiti
- L : Kristal boyutu m
- L_1 : Beslenen aşırı kristallerinin ortalama boyutu m
- L_2 : Alınan aşırı kristallerinin ortalama boyutu m
- S : Aşırı doyumluk oranı
- T : Sıcaklık $^{\circ}C$
- T_0 : Çözeltinin doyumluk sıcaklığı $^{\circ}C$
- t : Zaman h
- V : Hacim cm^3 ve lt.
- v : Çözelti-kristal yüzeyi arası kontakt açısı
- σ : Relatif aşırı doyumluk
- θ : Sıcaklık $^{\circ}K$
- θ_0 : Denge sıcaklığı

ÖZET

Bu çalışmada, borik asitin kristalizasyon kinetiğine etki edebileceği düşünülen safsızlıkların ve elektriksel alanın etkileri incelenmiştir. Bununla ilgili deneyler laboratuvar ölçüsünde akışkan yataklı bir kristalizörde gerçekleştirildi. Borik asitin üretiminde karşılaşılan bir başka problem de dentiritik büyümedir. Bu yüzden dentiritik büyüme çalışmamızda devamlı gözönünde tutularak, safsızlıkların ve elektriksel alanın dentiritik büyüme üzerine etkileri mikroskopik ölçüde gözlemlenmiştir.

Çalışmamız sonucunda, saf ortamda $-0.1 < \Delta C < 0$ bölgesinde çözünmenin eğrisel bir görüntü verdiği ve yine saf ortamda $-0.02 < \Delta C < +0.08$ aralığında büyüme ve çözünmenin olmadığı bir bölgenin varlığı görülmüştür. Borik asitin 100-1000 mV bölgesindeki doğru akım alanında daha yüksek çözünürlük hızına sahip olduğu, buna karşılık büyüme hızının bastırıldığı tespit edilmiştir. Doğru akımın yönünün değiştirilmesi bir farklılık göstermemektedir. Buna karşılık elektriksel alan gerilimi arttıkça metastabil bölge ve saf ortamda borik asitin çözünme-büyüme görülmeyen bölgesi daralmaktadır. 15000-48000 mV gerilim altında elektriksel alanın etkisi azalmakta, hemen hemen ortadan kalkmaktadır. Doğru akım gerilimi altındaki büyümelerin de dentiritik olduğu görülmüştür. Borik asitin mannitollü ortamda büyütülmesinde büyüme hızının 1000 ppm ve 5000 ppm mannitol konsantrasyon bölgesinde, konsantrasyondan bağımsız olarak arttığı belirlenmiştir. Buna karşın çözünme hızı etkilenmemektedir. Kristalizasyon ortamındaki mannitolün varlığı dentiritik büyüme önleyememektedir. Mannitollü ortamda, saf ortamda görülen büyüme ve çözünmenin olduğu bölge ortadan kalkmaktadır. %10 civarında anyoniklik derecesine sahip poliakrilamidli ortam da borik asitin büyüme ve çözünme hızları saf ortamdaki ile tamamen aynı olmaktadır. Poliakrilamidin varlığı büyümede görülen dentiritikleri zayıflatmakta ve dentiritik büyüme geriletmektedir.

EFFECT OF IMPURITIES AND ELECTRICAL FIELD ON THE KINETICS OF THE CRYSTALLIZATION OF BORIC ACID

SUMMARY

In order to solve the problems encountered in the production of boric acid from kolemanite mineral the crystallization of boric acid and the impurity effects on the crystallization, have been investigated. The main problem encountered in the crystallization of boric acid is the formation of dendritical crystal growth. This causes some industrial problems such as a broad range of crystal size distribution, low washing characteristics, difficulty in drying and caking tendency. Therefore in this study the rate of growth and dissolution is determined and then crystal habit is controlled in pure boric acid solution, in the presence of some impurities such as d-mannit and polyacrylamide (PAA) and in the different level of electrical fields.

The main reason for trying electrical field, a charged chemical such as PAA and a chemical such as d-mannit which can cause surface character is the different behaviour seen in boric acid crystals. These crystals adhere to the any surface very strongly. This phenomena shows that boric acid crystals have surface charge. Changing the charge either by supressing or depressing can cause some different effect on crystal growth.

In this study, effects of impurities and electrical fields on the kinetics of the crystallization of boric acid are investigated. A laboratory scale fluidized bed crystallizer, have been used in the experiments as it is shown in Figure 5-1 and 5-2. Crystallizer which has a curculating flow system, is made of glass and has a total capacity of approximetly 10 liters. It is observed that temperature changing during any particular experiment was less than $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. The height of bed is 20 cm. and its diameter is 1.6 cm. All fluidized experiments were carried out by using of 3 grs seed crystals and for a period of 12 mins. The particle size used are 500-600 μm and 425-500 μm . At the end of the experiments crystal habits were also observed under the microscope if there are any changing in pure and impure medium.

As the impurities, d-mannit (1000 ppm, 5000 ppm) and polyacrylamide (1 ppm, 5 ppm, 100 ppm) is fed directly to the solution. To obtain the electrical fields in the system, DC supply has been used. The electrical charges were 100 mV, 1000 mV, 15000 mV and 48000 mV. In 1000 mV experiments, (+) and (-) sides has been changed to obtain different directions of current.

At the end of the experiments, boric acid crystals which can readily be grown by the cooling of supersaturated solutions are easily seperated from the mother liquor by vacuum filtration and washed by

diethylether and then these crystals are dried at the room temperature. Growth rate is determined by following equation for each experiments,

$$\frac{L_2 - L_1}{t} = \frac{L_1}{t} \left(\frac{G_2}{G_1} \right)^{1/3} - 1$$

Where;

L_1, L_2 : Crystal sizes, at the beginning and at the end of the experiment respectively.

G_1, G_2 : Crystal weighths, at the beginning and at the end of the experiment respectively.

At the end of the experiments, the following results had been found:

-For the 500-600 μm , dissolution rate is written as follows,

$$D = 3.189 + 48.86 \cdot \Delta C \quad (\Delta C < -0.1)$$

-In growing area, the growth rate of crystals is not linear with super saturation. Figure 6-4 shows this situation for the 425-500 μm fraction. The dendritic growth is observed in pure solution. The photographs of crystals are shown in Figure 6-6 and Figure 6-7.

-In $-0.1 < \Delta C < 0$ area, dissolution rate is not linear function of concentration driving force. It means that dissolving is not only controlled by diffusion phenomena. This behaviour should be as a result of surface reaction, but it is not clear.

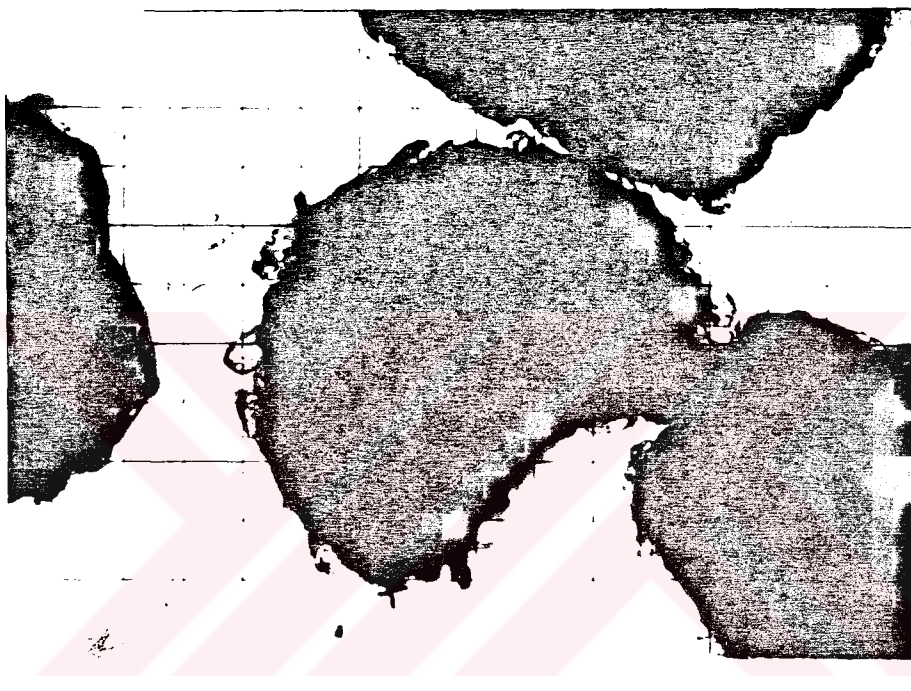
-Between $-0.02 < \Delta C < 0.08$ concentration area, there is no growing and dissolving for 500-600 μm fraction in pure solution.

-Boric acid has the highest diffusion rates on the electrical field area between 100-1000 mV as it is seen from the dissolution rate curve. Although the growth rate is suppressed.

-Changing of the direction of direct current has not any effect on crystal rates of growth and dissolution.

-In the field of electricity the supersaturation which is given to the solution can not be increased so much comparing to

the pure solutions. So that electrical field decreases the maximum super saturation level and probably increases the rate of nucleation. Figure 6-10 shows the growing crystals on the 1000 mV electrical charge. In both figures the dendrital growth are seen easily.



A growing crystal in a pure solution.

-The rate of growth and dissolution of boric acid at 15000 mV and 48000 mV electrical field are shown in Figure 6-14 and 6-15. When 15000 and 48000 mV electrical charges applied, it is seen that there are no effect on the crystal growth rates of boric acid. But increasing the intensity of electrical field causes to narrow the metastable zone and to shorten the non-growing section seen in pure solution.

-In Figure 6-16 and 6-17, some crystals growing on 15000 and 48000 mV electrical fields are given. We can say that growing

crystals have a strong dendritical structure.

-Figure 6-18 and 6-19 show the crystal growth and dissolution rates for the 425-500 μm fraction from the solution containing 1000 ppm and 5000 ppm d-mannit. Increasing the concentration of d-mannit, the dissolution temperature of boric acid increases regularly. In d-mannit solutions, the growth rate increases although the dissolution section does not change.

-Figure 6-21 and 6-22 show the growing crystals in 1000 ppm and 5000 ppm d-mannit solutions. The presence of d-mannit on crystallisation system can not suppress dendritical growth. In d-mannit solution, non-growing section at low supersaturation levels seen in pure solution disappeared..

-Figure 6-23, 6-24 and 6-25 show the experimental results for 1 ppm polyacrylamide (PAA), 5 ppm polyacrylamide and 100 ppm polyacrylamide solution. As the results, the growth and dissolution rates for boric acid are exactly the same with the pure solution. In these experiments Cyanamide A100 flocculant which is an anionic polyacrylamide are used.

-Figure 6-27, 6-28 and 6-32 show the growing crystals on 1 ppm polyacrylamide, 5 ppm polyacrylamide and 100 ppm polyacrylamide solution respectively. As it is seen from these figures, polyacrylamide depress the dendritical growth.

All the experimental results are given in appendix as tables. In these tables, headings are given as experiment number, temperature in fluidized bed crystal growth cell, saturation concentration at particulate situation, period of experiment in minute, weight of crystal taken from crystal cell after experiment, real concentration in fluidized bed, supersaturation, growth rate and medium condition respectively.

All the experimental results are evaluated with respect to crystal growth-dissolution kinetics and crystal habit. And it is concluded that d-mannit gives more promising effect with respect to crystal growth kinetics. But from the industrial point of view, the most important factor should be taken into consideration is to project the growth from dendrit formation, since it causes very important problems in manufacturing process such as difficulty in drying, increasing caking tendency, broad range of particle size distribution. Therefore habit modification by impurity effect is taken as fundamental parameter.

As a general result, it is concluded that polyacrylamide has the most important effect on growing crystal since it depress the

dentritical growth. Therefore more research should be done with this kind of material by using different kind of polyacrylamide in molecular weight and charge density.



BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyada bor cevheri olarak nitelendirilen 80'den fazla bileşik vardır. Dünyanın bilinen bor kaynaklarının büyük çoğunluğunu tinkal cevheri oluşturmaktadır. Büyük rezervleri olan diğer bor cevherleri ise kolemanit ve üleksittir [1, 2].

Türkiye'nin bilinen önemli bor yatakları şunlardır [3]:

*Kırka, Sarıkaya da genellikle tinkal olmak üzere az miktarda kolemanit, kurnakovit, inderit, tolenit, inderborit, meyerhoffent ve üleksit.

*Emet-Hisarcık ve Espey'de çoğunlukla kolemanit olmak üzere az miktarda üleksit.

*Bigadiç'de kolemanit ve üleksit

*Küçükler'de kolemanit

*Sultançayır'da pandemit

*Kestelek'de kolemanit'tir.

Bor türevleri içerisinde en önemlilerinden biri olarak bahsedebileceğimiz borik asit, pek çok bor türevinin sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir. En önemli tüketim alanı cam ve seramik endüstrisi olup bor türevlerinin hazırlanması, kozmetik sanayii, nükleer teknoloji, tekstil ve metal endüstrisi ile tarımda geniş kullanım alanı bulmaktadır [4].

Endüstriyel ölçüde borik asit üretiminin en temel operasyonu kristalizasyon işlemidir [5]. Bu işlemde borik asitin sıcaklığa oldukça bağımlı olan çözünürlüğünden faydalanılır. Sıcak doygun

çözeltilerin soğutulması ile kristalize borik asit elde edilir.

Kristalizasyon işlemi bu üretimde ürünün karakteri üzerine en etkili temel işlemdir. Cevherden kaynaklanan ve temizleme operasyonları ile giderilemeyen safsızlıkları da içeren bu sulu ortamdan borik asit, kristalize bir ürün olarak ayrılır. Safsızlıklar ise cins ve konsantrasyonlarına göre borik asitle birlikte kristalize olabilecekleri gibi, kristallere yapışan ana çözelti ile ürüne karışabileceklerdir. Ticarete sunulan kristalize ürünlerde saflığın yanı sıra, akıcılık, belirli bir tane büyüklüğü, oldukça dar bir dağılım aralığı, partikül şekli ve kekleşmeye karşı direnç gibi bazı teknik özellikler aranır. Bu özelliklerden en kolay başarılanı saflık olup diğer özellikler tamamen kristallenen maddenin büyüme ve nükleasyon kinetiği ile ilgilidir.

Çalışmamızda, borik asitin büyüme mekanizmasını biraz daha aydınlatmak ilk amacımız olmuştur. Bu amaçla borik asitin saf ortamda yapılan büyüme hızı ölçümleri ile çözeltiye elektrik şarjı verilmesi halinde gerçekleştirilen büyüme hızları karşılaştırılmıştır. Yüzey şarjının kristal büyümesi üzerine etkisi olduğu düşünülerek anyonik yüzey aktif maddelerden biri olan poliakrilamid(PAA) ve mannitol içeren çözeltilerde borikasitin büyümesi incelenmiştir.

Borik asitin büyümesinde karşılaşılan ve partikül boyutu üzerine etkisi tespit edilmiş olan dentritik büyüme bütün deneylerde ayrıca dikkatle takip edilmiştir [6].

BÖLÜM 2. BORİK ASİT ÜZERİNE GENEL BİLGİLER

2.1. Fiziksel Özellikler

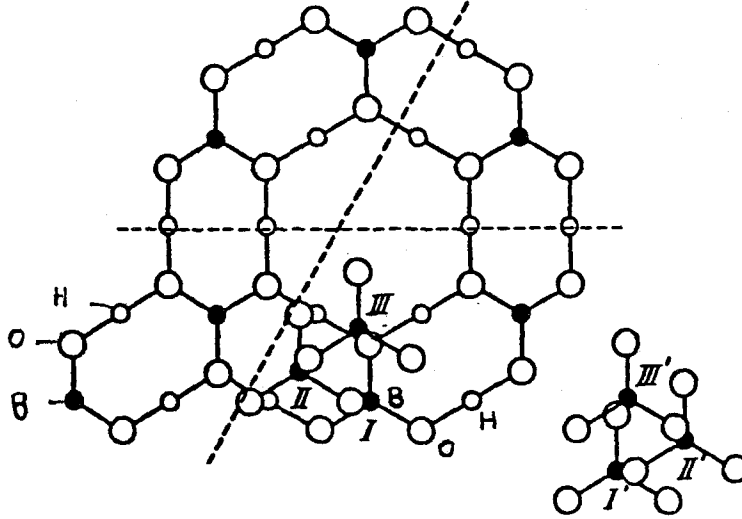
Otoborik asit (H_3BO_3), molekül ağırlığı 61.83 g/mol, B_2O_3 içeriği %56.3, erime noktası $160^{\circ}C$, özgül ağırlığı 1.44 g/cm^3 , oluşum ısısı -1099 kJ/mol , çözünme ısısı $+22.2 \text{ J/mol}$ olan kristal yapılu bir maddedir [7]. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen sıcaklık arttıkça çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doymuş çözeltiyi $80^{\circ}C$ dan $40^{\circ}C$ 'a soğutmak yeterli görülmektedir [8].

Borik asidin kristal yapısındaki düzlemsel BO_3 birimlerinin simetrik olmayan hidrojen köprüleri ile bağlanması etkindir. Burada bir oksijen atomu, bir taraftan bor atomuna diğer taraftan ise iki hidrojen atomuna bağlıdır. Düzlem içindeki atomların birbirine çok yakın yerleşmiş olmasına karşılık, tabakalar arası mesafe 3.181° Å dır. Bu kristal yapıda borik asit kolaylıkla pulsu görünümüne halde elde edilir [9]. Borik asitin temsili moleküler yapısı Şekil 2-1 de görülmektedir.

Tablo 2-1 borik asitin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Sıcaklık-konsantrasyon ilişkisinin grafik gösterimi ise, Şekil 2-2 de verilmiştir.

2.2. Borik Asit Üretim Yöntemleri

Borik asit üretimi için gerekli olan hammaddeleri başlıca iki grupta toplayabiliriz. Bunlar kolemanit ve tinkal olup, kolemanit Avrupa Ülkelerinde ve Türkiye'de, tinkal ise ABD borik asit üretimi için kullanılır.



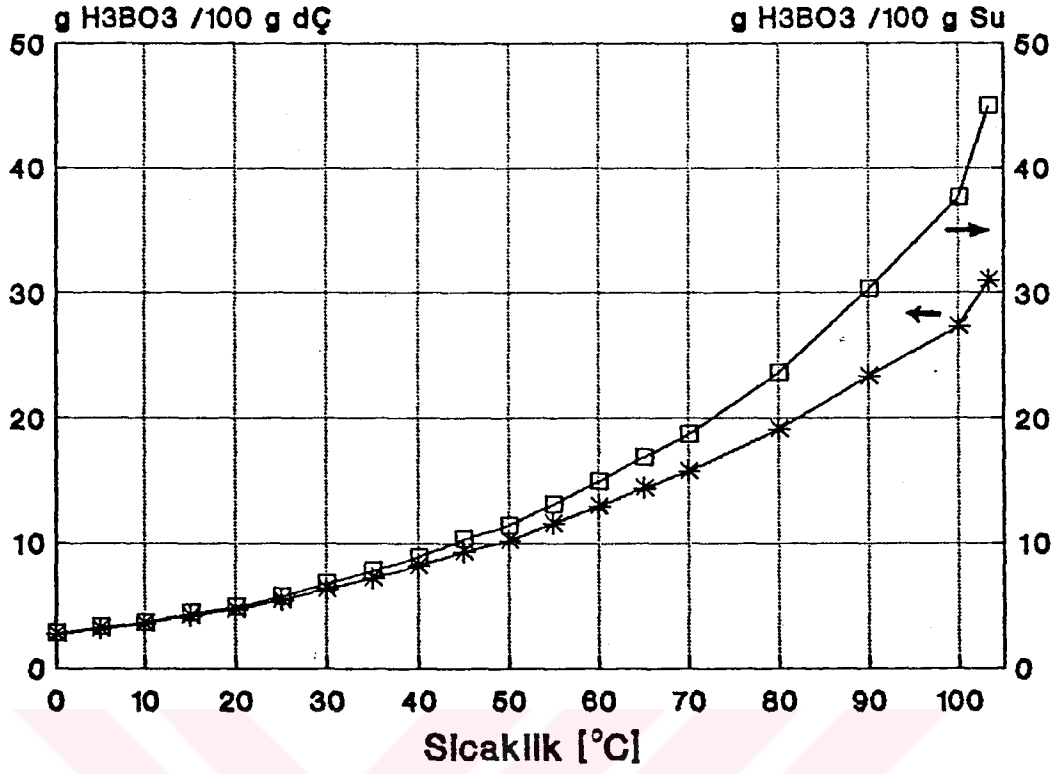
Şekil 2-1 Borik Asitin Yapısı

Tablo 2-1 Borik Asitin Sudaki Çözünürlüğü

Sıcaklık °C	Çözünürlük g/100 g dÇ	Sıcaklık °C	Çözünürlük g/100 g dÇ
0	2.7	50	10.23
5	3.14	55	11.54
10	3.52	60	12.96
15	4.17	65	14.42
20	4.65	70	15.75
25	5.43	80	19.08
30	6.34	90	23.27
35	7.19	100	27.32
40	8.17	103.3	Kaynama noktası
45	9.32		

Tinkalden borik asit üretiminin esası, tinkal konsantresi üzerine sülfürik asit etkisinden oluşan sodyum sülfat ve borik asitin kademeli olarak kristalizasyonuna dayanır.

Kolemanitten borik asit üretiminde de, kolemanit üzerine sülfürik asit etkisi vardır. Bunun sonunda oluşan jips ve borik asit çözeltisi süzme işlemi ile birbirinden ayrılır. Ancak jipslerin süzme işlemi oldukça güçtür.



Şekil 2-2 Borik Asitin Sudaki Çözünürlüğünün Sıcaklıkla Değişimi.

BÖLÜM 3. KRİSTALİZASYON ÜZERİNE TANIMLAR VE GENEL BİLGİLER

3.1. Çözünürlük ve Doygun Çözelti

Oldukça fazla ve değişik tanımlamaları olmasına rağmen kısaca, kendi katı fazı ile dengede bulunan çözeltiye "doygun çözelti" adı verilir. Çözünürlüğün, kristal boyutu ve basınca bağlı olarak bazı değişiklikler gösterdiği bilinse de, bu değişim ihmal edilebilecek büyüklüktedir. Bu sebep ile çözünürlük, temelde sıcaklığa bağlıdır ve bir maddenin üretim koşullarınının saptanmasında en önemli değişken, sıcaklık-çözünürlük ilişkisidir.

3.2. Aşırı Doygunluk Tanımı

Sıvı fazdan, katı faza bir kütle iletiminin olması için bir sürücü güce ihtiyaç vardır. Bu güç de çözelti konsantrasyonunun bulunduğu sıcaklıkta sahip olabileceği konsantrasyondan daha yüksek bir konsantrasyona sahip olması durumudur. İşte bu konsantrasyonlar arasındaki farka "aşırı doygunluk" adı verilir. Böyle bir durumdaki çözeltiye aşırı doygun çözelti denir.

Aşırı doygunluk tanımları bir kaç türlü verilebilir, ancak çözelti kristalizasyonunda kullanılan tanımlar şunlardır;

- I) Aşırı doygunluk (konsantrasyon farkı) : $\Delta C = C - C_0$
- II) Aşırı doygunluk oranı : $S = C / C_0$
- III) Relatif aşırı doygunluk : $\sigma = \Delta C / C_0$
 $\sigma = S - 1$

Çözeltide tek komponentin bulunduğu durumlarda aşırı soğuma terimi de kullanılmaktadır. Bu terim kullanıldığında tanımlar aşağıdaki gibi olur.

I) Aşırı soğuma: $\Delta\theta = \theta - \theta_0 (^{\circ}\text{K})$: $\Delta T = T - T_0 (^{\circ}\text{C})$

II) Relatif aşırı soğuma: $\sigma = \theta / \theta_0$ $\sigma = T / T_0$

Çözünürlük eğrisinden, aşırı doymunluk ile aşırı soğuma arasındaki ilişki çıkarılabilir.

$$\Delta C : (dC/dT) \times \Delta T$$

Yukarıdaki denklemde dC/dT terimi, sözkonusu olan maddenin çözünürlük eğrisinin ele alınan bölgesindeki eğimidir. Çözünürlük biriminden bahsederken tabii ki aşırı doymunluğun birim olarak ifadesi değişecektir. En fazla kullanılanlar $\text{kg (gr)}/\text{kg (g)}$ doymun çözelti veya $\text{kg (g)}/\text{kg (g)}$ çözücü tanımlarıdır. Bu çalışmada ise $(\text{g}/100 \text{ g doymun çözelti})$ ifadesi seçilmiştir.

Kristalizasyon mekanizmasının tam olarak işleyebilmesi için üç olayın başarıyla gerçekleşmesi gerekir bunlar;

*Aşırı doymunluğun oluşması

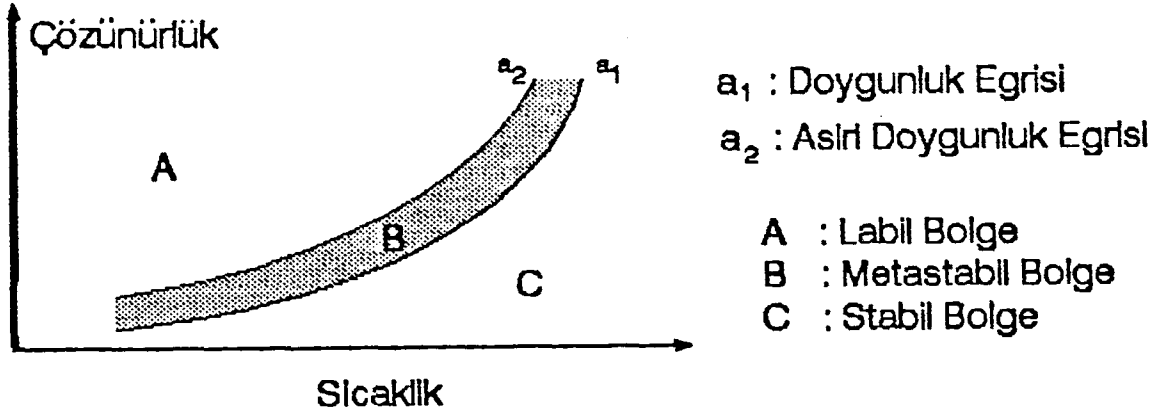
*Kristal nüvelerinin oluşumu

*Meydana gelen nüvelerin büyümesidir.

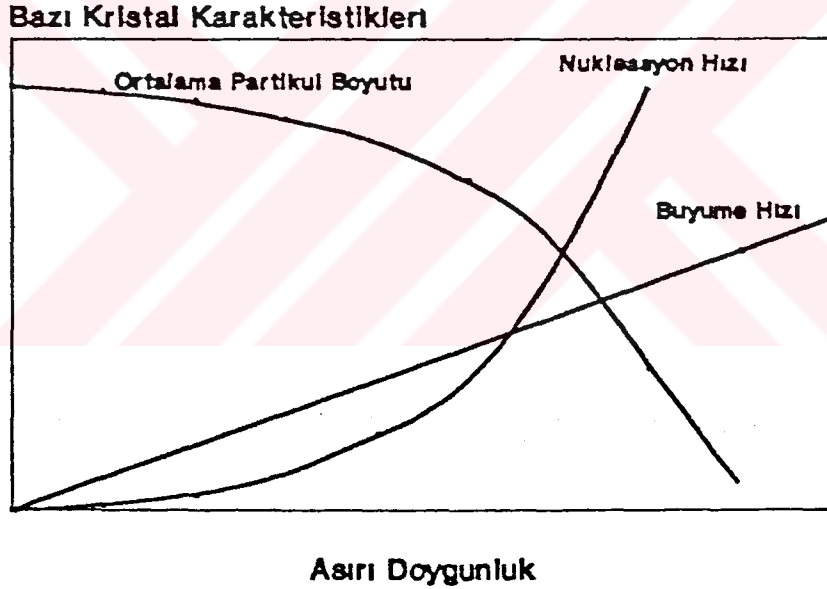
Daha önceden de kristalizasyon olayının oluşması için sürücü gücün aşırı doymunluk olduğu belirtilmişti. Aşırı doymunluk ani nükleasyonun kaçınılmaz olduğu bir üst sınıra sahiptir. Bu üst sınır "maksimum aşırı doymunluk" olarak tanımlanır. Şekil 3-1'de bir sistemin doymunluk ve aşırı doymunluk eğrileri görülmektedir.

"Metastabil bölge", şekildeki doymunluk ve aşırı doymunluk eğrisi arasında kalan bölgedir (Oswald 1897), metastabil bölgede çalışılırken çözelti içindeki aşırı kristallerini büyütme ve nükleasyonun önlenmesi mümkündür. Buna karşın maksimum aşırı doymunluk eğrisi aşılsa sistemde oluşacak ani nükleasyonun önüne geçilemez. Şekil 3-2 kristal büyüme hızının, aşırı doymunluk miktarına bağlı olarak, nükleasyon hızının ve ortalama partikül boyutunun değişimini

göstermektedir.



Şekil 3-1 Kristalizasyon işleminde Karşılaşılan Bölgeler.



Şekil 3-2 Bazı Kristal Karakteristiklerinin Aşırı Doygunluk (Kon-santrasyon Farkı) ile Değişimi.

Şekilden ortaya çıkan sonuç büyük kristallerin üretimi için oluşacak nükleasyon olayını kontrol altında tutmak gerekliliğidir. Görüldüğü gibi nüklei oluşumu ortalama partikül boyutunu düşürmektedir. Bu sebepten dolayı endüstriyel ve teknolojik üretimlerde maksimum aşırı doymuluğun 1/10 ve 1/100'u arasında çalışılır.

Bir sistemdeki aşırı doymuluk:

- Soğutma ile
- Çözücünün buharlaştırılması ile
- Adyabatik vakum soğutması ile
- Ortak iyonlu bir madde ilavesi sonucu çözünürlüğün düşürülmesi ile
- İkinci bir çözücü ilavesi sonucu çözünürlüğün düşürülmesi ile
- Kimyasal reaksiyon ile

gerçekleştirilebilir. Aşırı doymunluk üzerine etki eden birçok faktör bulunur. Bunlar;

*Hidrodinamik şartlar: En etkili olanı karıştırma hızıdır. Hız arttıkça, metastabil bölge daralır. Bunun etkisi ile sisteme verilecek aşırı doymunluk miktarı azalır.

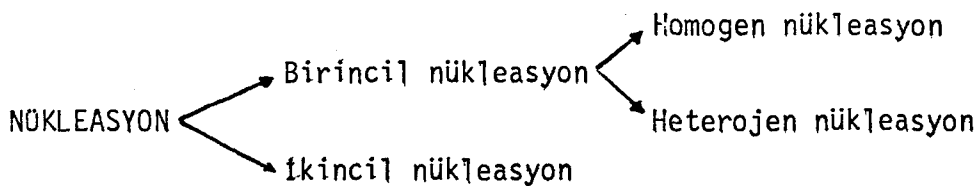
*Aşırı doymunluk verme hızı: Aşırı doymunluğun yaratılması soğutma ile sağlandığından, soğuma hızının arttırılması metastabil bölgeyi genişletir. Bir başka deyişle aşırı doymunluğun sisteme yavaş yavaş verilmesi metastabil bölgeyi daraltır.

*Yabancı iyonlar: Yabancı iyonların çok çeşitli etkileri olmakla beraber bugün dahi etkileri tam olarak açıklanmamıştır.

*Yukarıdakiler dışında magnetik alan, ultrasonik etkiler vs. de metastabil bölge üzerinde etki yaratır.

3.3. Nükleasyon

Genel olarak yeni kristal merkezlerinin oluşumuna nükleasyon denir. Nükleasyonu aşağıdaki gibi gruplayabiliriz.



Birincil nükleasyon, aşırı doymun çözeltiden oluşan kristal

nükleileri, ikincil nükleasyon, ortamda mevcut bulunan kristallerin kırılması sonucu oluşan yeni kristal nükleileri olarak tanımlanır.

Birincil nükleasyon da, kendi arasında çözelti içerisinde herhangi bir yabancı katı yüzeyin bulunmadığı homojen nükleasyon ve yabancı bir katı yüzeyin bulunduğu heterojen nükleasyon olarak iki gruba ayırabiliriz.

3.3.1. Homojen Nükleasyon

Homogen bir çözelti içinde yeni kristal nüvelerinin oluşumu üzerinde kesin olarak bir görüş birliği yoktur. Ancak bimoleküler katılma ile kritik nükle boyutuna ulaşan partiküllerin homogen nükleasyon olayının başlangıcı olarak kabul edilmektedir. Homogen nükleasyon hızı (birim zamanda ve birim hacimde oluşan nüve sayısı) bir nüve teşekkülü için serbest yüzey enerjisinin minimum olması gerektiği düşüncesiyle;

$$J=K_n \exp(-E/RT) \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edebiliriz [10, 11]. Eşitlikteki E terimi, bir nüve oluşturmak için gerekli minimum enerjiyi ifade etmektedir. Bu enerji nüvenin yüzeyini oluşturmak için gerekli enerjinin 1/3'üne eşittir. Nükleasyon hızını aşırı doymunluk oranına bağlayan eşitlik ise Becker ve Doring tarafından verilmiştir.

$$J=K_n \exp(-B/\ln^2 S) \quad (3.2)$$

B terimi belirli bir sıcaklık için sabit olup değeri, yüzey gerilimi, molekül hacmi ve Boltzman sabitine bağlıdır. Bu eşitliğin önemi, deneysel bulgular tarafından da doğrulanan nükleasyon hızının aşırı doymunluğa eksponensiyel olarak bağımlılığını göstermesidir.

Homogen nükleasyon teorilerinin, endüstriyel uygulamada uygulanabilirliğinin olmaması nedeniyle konu ampirik ifadelerle tanımlanmıştır. Bu ifadenin ana şekli aşağıdaki gibidir.

$$J = K_n \Delta C_{\max}^m \quad (3.3)$$

Yukarıdaki eşitlikte K_n nükleasyon hız sabiti, m nükleasyon hız mertebesi ve $C_{\max}$, maksimum aşırı doymuluk miktarıdır.

3.3.2. Heterojen Nükleasyon

Yabancı yüzeylerin etkisiyle oluşan nükleasyon teorik olarak Volmer (1929) tarafından açıklanmıştır. Yabancı yüzeylerin aşırı doymun çözeltiler de, embriyo teşekkülünde yüzey gerilimi üzerine olan etkisinden yola çıkarak, kristal depositi ile yabancı yüzey arasındaki açı ν ise aşağıdaki eşitliği önermiştir.

$$G_{\text{Het}} = \frac{(2 + \cos \nu)(1 - \cos \nu)^2}{4} \cdot G_{\text{hom}} \quad (3.4)$$

Bu eşitlik, düşük aşırı doymuluklarda ortamda yabancı yüzeylerin bulunması halinde, nükleasyon olayının gerçekleşebileceğini açıklar. Eğer kontakt açısı sıfır ise herhangi bir aktivasyon enerjisine gerek yoktur.

3.3.3. İkincil Nükleasyon

Aşırı doymun çözeltinin belli bir sınır doymuluğa erişmesinden sonra, sistemde ani nükleasyon meydana geldiğini ve bu çözeltiliye aşırı doymun çözelti adı verildiği daha önce belirtilmişti. Bu aşırı çözelti içerisinde kristallerin bulunması bölgeyi daraltmakta ve daha düşük bir aşırı doymulukta nükleasyonu mümkün kılmaktadır. Ortamda bulunan bu kristallerin sebep olduğu bu yeni nüvelerin oluşumuna ikincil nükleasyon adı verilir [12, 13, 14]. Stricland-Connstable ve Mason (1963) bu nükleasyonu üç değişik mekanizma ile tanımlamışlardır. Bunlar;

- Initial breadding (başlangıç etkisi)
- Needle breadding (iğne kırılması)

-Collision breeding ( arpışma etkisi)

1972 yılında yine aynı araştırmacılar bu etkiler üzerine safsızlık konsantrasyonu ile Gradient n kleasyonunu ilave ederek konuyu daha da genişletmişlerdir.

3.4. Kristal Büyümesi

Enerji seviyesinin aşılması ve kristal n kleilerinin oluşumu ile beraber sistem bir kararlılık kazanır. Bundan sonra sistemde bulunan aşırı doygunluk, n kleilerin ve kristallerin büyümesi için harcanır [15, 16].

Bu kademeye kristal büyüme kademesi adı verilir. Kristal büyüme hızı iki farklı şekilde ifade edilebilmektedir. Bunlar;

1) Yüzey büyüme hızı: Kristalin belli bir yüzeyinin yüzeye dik doğrultudaki büyümesi yüzey büyüme hızı olarak ifade edilir. Her bir kristal için her yüzeyin farklı büyüme hızına sahip olmaları, tek bir kristalin mikroskop altında yüzey büyüme hızlarının ölçümünü gerektirir [17].

2) Toplam büyüme hızı: Bir kristal topluluğundaki artışın kristal yüzeyinin kendisine dik doğrultuda ortalama ilerleme hızı olarak ifade edilir. Mühendislik açısından toplam büyüme hızının (overall growth rate)  l  lmesi daha büyük anlam taşır.

Toplam büyüme hızı, birim zamanda birim kristal alanına çökelen madde miktarı olarakta ifade etmek mümkündür. Bu  l  m, kontrollü şartlar altında akışkan yataklı kristalizörlerde veya karıştırmalı kaplar da yapılabilir. Gerek laboratuvar ölçüsünde akışkan yataklı kristalizörler de gerekse karıştırmalı (sürekli veya süreksiz) kaplarda kristal büyüme hızlarının saptanması için geliştirilen matematiksel modeller ile toplam büyüme hızı saptanabilmektedir. Böylelikle bir tek kristale bağlı özellikler büyüme hızı dağılımı, (Growth rate dispersion) ve büyüme dağılımı, (growth dispersion)  zelliklerinin

birçok kristal ile çalışılarak ortalama etkileri gözönüne alınır.

3.4.1. Kristal Büyüme Hızları Ölçüm Yöntemleri

Prensip olarak kristal büyüme hızlarını ölçme metodlarını direkt ve indirekt metodlar olarak iki ana gruba ayırabiliriz [18].

1) Lineer kristal büyüme hızının direkt ölçümü: Bu grup ölçümde kullanılan tek bir kristalin mikroskop altında büyümesi ölçülmektedir. Genellikle kullanılan yöntemler;

- a) Mikroskop altında deney süresince kristal boyutunun ölçülmesi
- b) Gezici mikroskop ile deney süresince kristal yüzeyinin takip edilerek ölçümü,
- c) Mikrometre yardımıyla ölçüm.

2) Diğer metodlar lineer büyüme hızını direkt olarak ölçüm kabiliyetine sahip olmamakla birlikte belli zaman aralığındaki ağırlık artışı sonucundan indirekt olarak hesaplanabilmektedir.

- a) Tek kristal ile gravimetrik ölçümlerde, kristal ağırlığının deneyin başında ve sonundaki ağırlık artışı hesaplanır ve büyüme hızı hesabına geçilir.
- b) Çok sayıda kristalin katı-sıvı akışkan yatak şartlarında ağırlık artışının ölçümü
- c) Karıştırılmalı tank reaktörlerinde çözelti içerisindeki kristal kütlelerinin ağırlık artışının hesaplanması
- d) Sürekli karıştırılmalı sürekli ürün çekişli MSMPR kristallerde yapılan ölçüm
- e) İzole edilmiş çok kontrollü sistemlerde aşırı doygunluk miktarındaki değişimin ölçülmesi.

3.4.2. Diffüzyon Tabakası Teorileri

Diffüzyon teorilerinin temelinde, Noyes ve Whitney (1897) tarafından ileri sürülen katı maddenin çözeltiden yüzeye taşınımını bir difüzyon prosesine benzetmeleri ve büyümeyi, çözünme olayının tersi olarak görerek bu iki olayında çözelti konsantrasyonu ve kristal yüzeyindeki konsantrasyon farkı (aşırı doyguluk) tarafından kontrol edildiği yatar. Bu anlamda, A =kristal yüzey alanı, K_g =kütle transfer katsayısı, C =aşırı doygun çözelti konsantrasyonu C_0 =çözeltinin denge konsantrasyonu olarak kristal büyüme hızını ifade eden eşitlik, aşağıdaki gibidir.

$$G = K_g \cdot A \cdot (C - C_0)^n \quad (3.5)$$

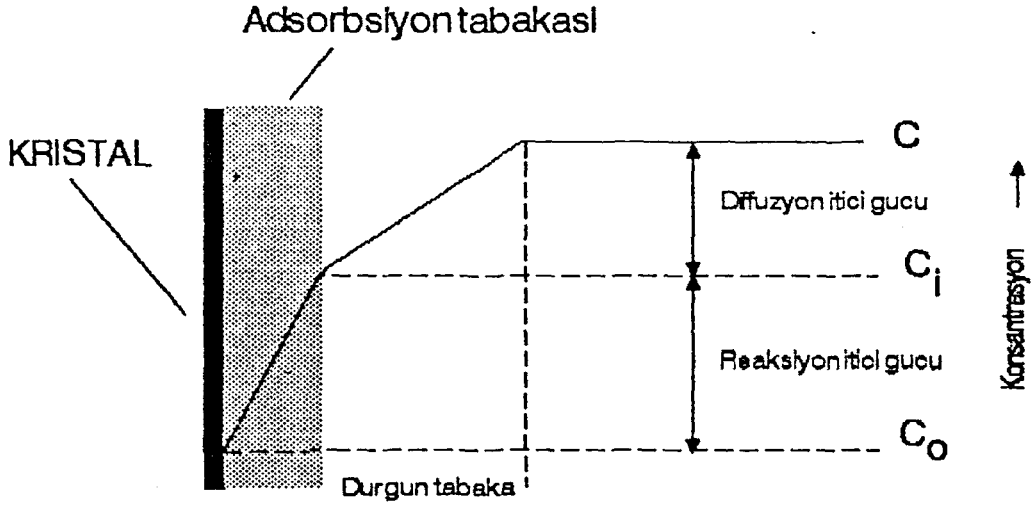
Noyes ve Whitney kristal büyümesini sadece çözeltiden kristal yüzeyine katı maddenin diffüzyonu olarak görmekle birlikte Miers'i (1904) takiben Berthoud (1912) ve Valetton (1923, 1924) çözeltiden kristal yüzeyine madde taşınımının ilk adım olduğunu ve bunu takiben kristal çözelti ara yüzeyinde bir reaksiyon kademesinin bulunduğunu öne sürdüler. Bu görüşe göre kristal büyüme hızını ifade eden eşitlikler aşağıdaki gibi verilebilir.

$$G = k_D A (C - C_i) \quad (3.6)$$

$$G = k_r A (C - C_i)^n \quad (3.7)$$

Eşitliklerde k_D ve k_r , sırasıyla diffüzyon ve reaksiyon hız sabitleri C_i , kristal çözelti ana yüzeyindeki çözelti ana yüzeyindeki çözelti konsantrasyonudur. Şekil 3-4 kristal yüzeyi ile çözelti arasındaki konsantrasyon dağılımını, reaksiyon ve diffüzyon kademelerini göstermektedir [19].

Eşitlik (3.6) ve (3.7)'nin pratik olarak uygulanması C_i ara konsantrasyonunun ölçülebilirliğinin zorluğundan dolayı, büyüme



Şekil 3-4 Büyüyen Bir Kristal Yüzeyinde Konsantrasyon Dağılımı.

hızını toplam büyüme hızı olarak ifade etmek daha anlamlıdır. Bu durumda eşitlik (3.6) ve (3.7)

$$G = K_G A (C - C_0)^n \quad (3.8)$$

halini alır. Burada K_G toplam büyüme hız sabiti, n toplam büyüme hız mertebesidir. Eşitlik (3.8)'den görülebileceği gibi $n=1$ olduğu durumda büyüme diffüzyon kontrollü, $n>1$ olduğu durumda ise büyüme reaksiyon kontrollü olarak tanımlanır.

Bu yukarıda açıkladığımız görüşler sonrası günümüzde diffüzyon teorileri esas alınarak büyüyen bir kristalde şu üç olayın sırasıyla gerçekleştiği kabul edilir.

*Katının çözeltiden kristal yüzeyine taşınımı

* Yüzeydeki molekülün kristal şebekesi üzerinde bir yer bularak yerleşmesi (surface integration process.)

*Kristal yüzeyinden kristalizasyon ısısının ortaya çıkışı ve sisteme dağıtılması.

3.5. Kristalizasyon Üzerine Safsızlıkların Etkisi

Kristalizasyon üzerine safsızlıkların etkisi oldukça büyük önem taşır. Bu etkiyi nükleasyon, büyüme ve kristal şekli (habit) değişimi üzerine etki olarak üç ana grupta toplayabiliriz.

a) Safsızlıkların Nükleasyon Üzerine Etkisi

Bir sistemde bulunan safsızlıklar nükleasyon olayını çok değişik şekilde etkiler çok az miktardaki gelatinin ve kolloidal maddelerin çözeltilerde nükleasyonu bastırdığı bilinmektedir. Bundan başka yüzey aktif maddelerin de nükleasyonu bastırmaya yönelik etkileri vardır. Cr^{+3} ve Fe^{+3} buna örnek olarak verilebilir. Bununla ilgili olarak Pb^{+2} nin NaCl [20] ve KCl [21], CaCl_2 'nin KNO_3 üzerine [22] etkileri kantitatif olarak araştırılmıştır. Böyle az miktardaki safsızlıkların çözeltiye eklenerek nükleasyonun bastırılması olayının genel açıklamasını yapmak zordur. Bilimsel bir açıklama şu an her ne kadar zorsa da, bazı maddelerin benzer davranışları sonucu çıkarılmaya başlanmıştır. Buna göre katyon yükü arttıkça nükleasyonu bastırma eğilimi artmaktadır. Bu sıralama $\text{Cr}^{+3} > \text{Fe}^{+3} > \text{Al}^{+3} > \text{Ni}^{+2} > \text{Na}^{+}$ olarak verilebilir. Ayrıca etkinin başlayabileceği safsızlığın başlangıç konsantrasyonundan da söz edilebilir. Bu davranışı iyonların kritik misel konsantrasyonu ile ifade etmek yanlış olmaz.

Yüksek mol ağırlıklı maddelerin ve katyonların etki şekli oldukça farklıdır. KCl nükleasyonunda Pb^{+2} davranışını inceleyen Botsaris, Denk ve Chua tarafından ilgi çekici bir araştırma yapıldı. Eğer safsızlıklar birincil nükleasyonu önliyorsa, büyüyen kristallerin safsızlık içeriği arttığında ikincil nükleasyon oluşabilir; çekirdek kristal kendi üzerinde bir safsızlık konsantrasyon gradiyenti oluşturur; böylece kristal yüzeyi çevresindeki safsızlık konsantrasyonu bulk çözeltisine göre daha düşük hale gelir ve yeterince azalırsa da nükleasyon oluşur.

b) Safsızlıkların Kristal Büyümesi Üzerine Etkisi

Bir sistemde safsızlıkların bulunması büyüyen kristal üzerine çok önemli etkileri vardır. Bazı safsızlıklar büyümeyi tamamen önleyebildiği gibi, diğerleri yalnız kristallografik yüzeye etki edip ve bu yüzden kristal habitini değiştirir, bazen de büyümeyi artırıcı yönde etki edebilir. Bazı safsızlıklar 1 ppm'den de düşük konsantrasyonlarda bu etkilerini gösterdikleri halde, bazı safsızlıklar etki için ortamda oldukça fazla miktarda bulunmalıdır.

Safsızlıklar, kristal büyüme hızını da oldukça farklı yollardan etkileyebilir. Doymuş çözeltinin dengesini veya çözeltinin özelliklerini (yapısal veya daha başka türlü) bozabilirler; kristal-çözelti ara yüzeyindeki adsorpsiyon tabakasının karakteristiğini değiştirebilir ve büyüme ünitelerinin bütünlüğünü etkileyebilir. Bazı safsızlıklar kristal yüzey üzerine tercihi olarak geçmekte ve bu yüzeyleri bloke edebilmektedir. Bu konudaki etkileyici örnek kristal zehirlenmeleridir. Kompleks inorganik iyonlardan FeF_6^{-3} 'ün 10^{-5} - 10^{-6} mol/l konsantrasyonlarındaki bu etkisi ile bazı kristalin büyüme ve çözünme hızlarını sıfırlar.

Ayrıca büyüme hızına pH'nın bir etkisinin olması da söz konusudur. Bundan da bahsedilebilir.

c) Safsızlıkların Habit Üzerine Etkisi

Safsızlıkların en önemli etkilerinden biri de hiç şüphesiz habit değişimidir. Habiti bir kristal dış yüzeyinin tipi olarak basit bir şekilde ifade edebiliriz. Belli şartlar altında kristalin belli yüzeyleri diğer yüzeylerden farklı büyüme hızına sahip olabilir. Bu etki nedeniyledir ki farklı şartlarda farklı (habit) dış görünüme sahip kristallerin elde edilmesi mümkündür.

Habit üzerine, safsızlıkların, çözelti pH'sı, aşırı doymunluk miktarı ve soğutma hızı, kristalizasyon sıcaklığının etkisi vardır.

Safsızlıkların habit değişimine bir örneği olarak şeker endüstrisinde kristalizasyonda raffinose ilavesi karakteristik düz

kristallerin üretimini sağlarken, ilave edilen Pb^{+2} iyonu büyük sert kristallerin üretimini mümkün kılar. Özellikle yüzey aktif maddeler son yıllarda artan bir şekilde endüstriyel olarak habit değişimi için kullanılmaktadır.



BÖLÜM 4. KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMİN TEORİK ESASLARI

4.1. Akışkan Yatakta Kristal Büyüme Hızının Ölçüm Yöntemleri

Toplam büyüme hızlarının ölçülmesi için günümüzde laboratuvar ölçüsünde akışkan yataklı kristalizörler kullanılmaktadır. Bu tip kristalizörlerin tasarımı çalıştırılması ve bu konuda yapılan pek çok araştırmaya literatürde geniş bir şekilde rastlanmaktadır [23, 24, 25, 26].

Bu kristalizörlerde kristal büyüme hızı, Mullin tarafından geliştirilen iki farklı yöntemle ölçülmektedir. Bunlardan birincisi diferansiyel yöntem olup birkaç gram civarında belirli elek aralığındaki aşırı kristallerinin, aşırı doymun çözelti ile akışkanlaştırılarak, bu aşırı doymunlukta büyütülmesinden ibarettir. Bu işlemde çözelti konsantrasyonunun, dolayısı ile aşırı doymunluğun değişimi çok küçük tutulmaktadır. Böylece belli boyuttaki partiküllerin, belli aşırı doymunlukta büyüme hızları ölçülebilmektedir.

Bir kristalin büyüme hızı:

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

basit bağıntısı ile verilebilir. Burada K_G , büyüme için kütle transfer katsayısını göstermektedir. Bu katsayının korelasyonu aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$Sh(= \frac{K_r L}{D}) = a(Re)^\alpha . (Sc)^\beta \quad (4.2)$$

Çalışma şartlarında fiziksel özellikleri sabit kabul ederek bağıntıyı daha basit şekle indirebiliriz.

$$K_G = a . V . L^B \quad (4.3)$$

Akışkan yataklı kristalizörlerde belli bir partikül boyutunu akışkanlaştırmak için belli bir çözelti hızı gerektiğinden, çözelti hızı V , partikül boyutu L 'nin fonksiyonudur. Dolayısıyla V ve L birbiri cinsinden ifade edilebilir. Bu durumda;

$$K_G = K \Delta C^m L^n \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu ifadenin çıkarılışından da anlaşılacağı gibi büyüme hızında görülen L^n terimi boyuta bağlı büyümeyi değil hidrodinamik şartların etkisini göstermektedir.

Daha önce yapılmış olan bir çalışmada borik asitin saf ortamda yaklaşık 30°C 'deki doymuş çözelti ve $200\text{--}630\text{ }\mu\text{m}$ boyutundaki partikülleri için büyüme hızı eşitliği:

$$G = 5.88 \times 10^{-3} \times \Delta C^{1.8135} \times L^{1.377} \quad (4.5)$$

olarak bulunmuştur [27].

İkinci yöntem olan integral yöntemde ise tek fark, kullanılan aşırı kristal miktarının 10-30 kat fazla oluşudur. Bu durumda aşırı doymuşluğun değişimi söz konusudur ki, bu aşırı doymuşluğun sürekli olarak takip edilmesi halinde tek bir deneyle belli bir partikülün çeşitli aşırı doymuşluklardaki büyüme hızları ölçülebilmektedir [28, 29]. Gerek aşırı doymuşluğun hassas bir şekilde ve sürekli olarak ölçümündeki zorluk, gerekse hesaplama sonucunda pek çok değişkenin hesaplanabilir olmaktan çıkması bu yöntemin kullanılabilirliğini zorlaştırmaktadır.

Akışkan yatak ile yapılan çalışmalarda aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

*Yatağa konan aşırı kristal adedi yataktan alınan kristal adedine eşittir. Yatakta hiçbir kristal kaybı söz konusu değildir.

*Bütün kristaller aynı aşırı doymuş çözelti ile karşılaşmaktadır.

*Kristallerin hepsi aynı oranda büyümüşlerdir.

*Büyüyen kristallerin şekil faktöründe hiçbir değişiklik olmamıştır.

*Nükleasyon yoktur.

Bu kabuller ile yatağa konan kristal miktarı G_1 yataktan alınan kristal miktarı G_2 ise;

$$G_1 = \alpha \rho L_1^3 \quad ; \quad G_2 = \alpha \rho L_2^3$$

$$G = \frac{L_2 - L_1}{t} = \frac{L_1}{t} \cdot \left[\left(\frac{G_2}{G_1} \right)^{1/3} - 1 \right] \left(\frac{m}{s} \right) \quad (4.6)$$

şeklinde hesaplanır.

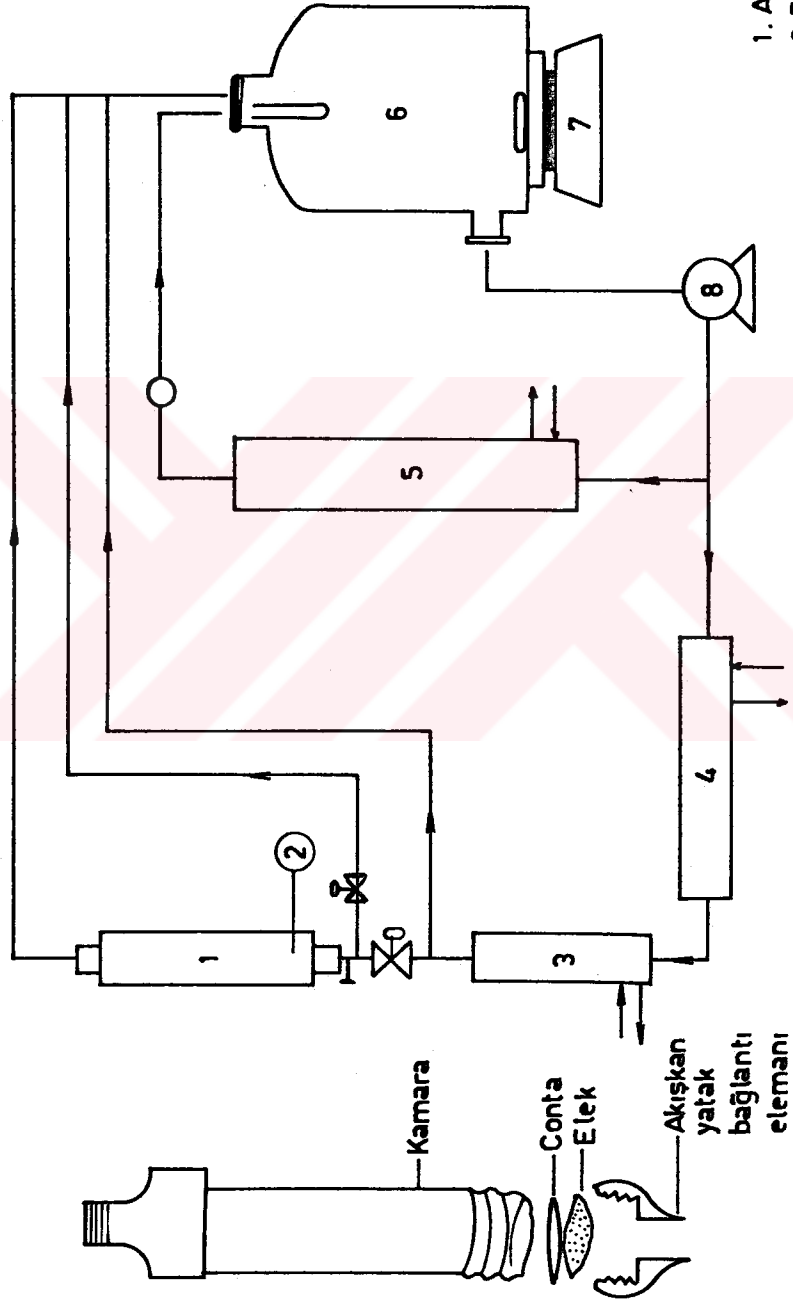
BÖLÜM 5. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER

5.1. Deneylerde Kullanılan Akışkan Yataklı Kristalizör

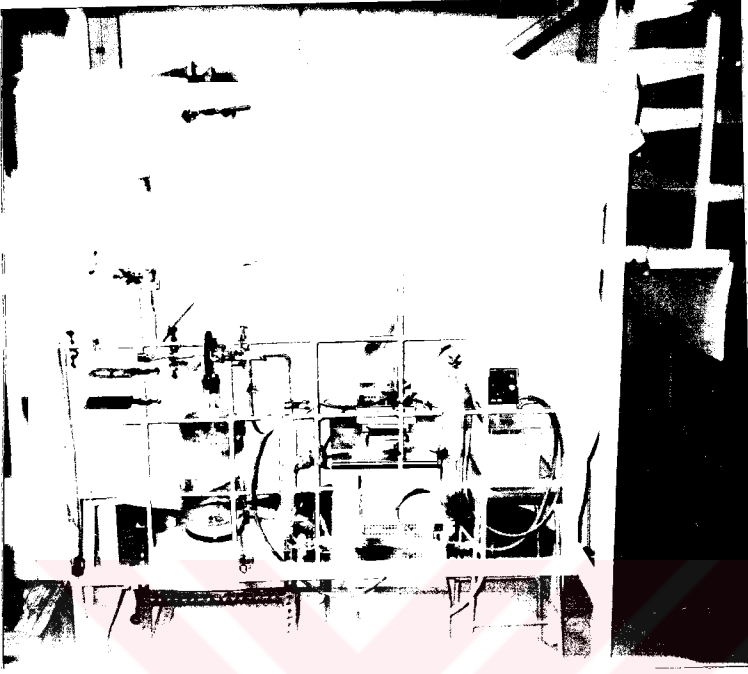
Toplam büyüme hızının ölçümü için kullanılan deney düzeneğinin çalışma prensibi Şekil 5-1'de gösterilmektedir. Tüm düzeneğe camdan olup herhangi bir metal aksam içermemektedir. 10 lt hacmindeki toplama kabında bulunan çözelti magnetik etkili bir pompa yardımıyla sürekli olarak sistemde sirkülasyonda tutulmaktadır. Kullanılan ısı değiştiriciler dıştan ceketli içten spiralli olup iki ısıtıcı için gerekli ısıtma, sıcaklığı sabit bir su banyosundan, soğutma için gerekli su, sıcaklığı sabit bir kriyostattan sağlanmaktadır. Düzeneğin üzerinde iki by pass düzeni olup sistemde deney süresince sirkülasyonu sağlanarak sıcaklığın değişmemesi sağlanmış, ayrıca birinci sirkülasyon ile toplama kabında bulunan çözeltinin doygunluk sıcaklığı üzerinde bulunması sağlanmıştır.

Deneylerde kullanılan kamara camdan yapılmıştır. Yükseklikleri 20 cm ve 1.6 cm çapındaki akışkan yataklar kullanılmıştır. Kamara içerisinde, deney süresince olası bir kristal kaybını önlemek amacıyla alt ve üst kısımlarında paslanmaz çelikten 100 µm'lik elekler kullanılmıştır. Yapılan deneylerde deney süreleri 12 dakika olarak sabit tutulmuştur ve deney süresince çözeltinin sıcaklık kontrolü 0.1°C hassasiyetle termometreden gözlenerek kaydedilmiştir. Deney düzeneğine ait fotoğraf Şekil 5-2 de görülmektedir.

Deney sisteminde kamaralar kolayca değiştirilecek şekilde dizayn edilmiştir. Bu sayede sistem dengeye geldiğinde herhangi bir sıcaklık değişimine izin verilmeden kamara deney için gerekli kristalleri içeren bir başka kamara ile kolayca değiştirilebilmektedir. Değiştirme esnasında kısa bir süre için sistem kapatılarak kamara içerisindeki çözelti boşaltılmaktadır. Kamaranın altında bulunan vana kapatılarak yeniden çözelti sirkülasyona alınmaktadır. Bu yüzden sistem üzerinde herhangi bir sıcaklık değişimi olmamaktadır. Kamara değişiminden



Şekil 5-1 Akışkan Yataklı Kristalizör Deney Düzeneği Şeması



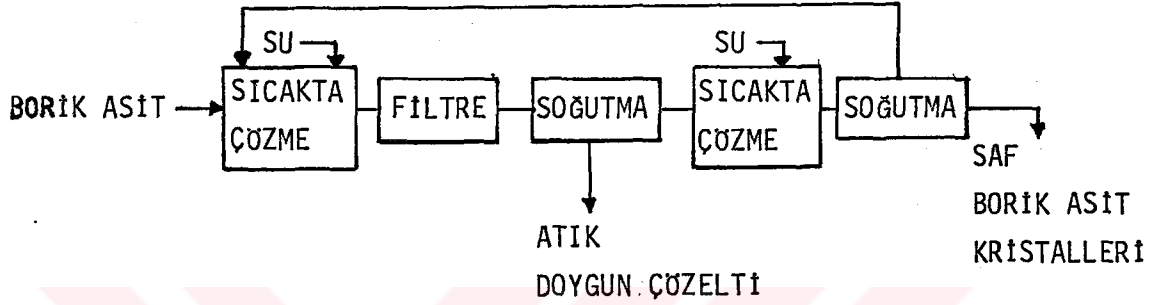
Şekil 5-2 Deney Düzenəğinin Fotoğrafi

sonra hassas ayarlanabilir vana ile yatak içerisinde bulunan kristaller akışkanlaştırılmakta ve her deney sonrası bu işlemler tekrar edilmektedir.

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

BÖLÜM 6. DENEYSEL KISIM

Deneylerde kullanılan borik asit çözeltisinin hazırlanması için gerekli olan borik asit aşağıdaki şekilde gösterilen proses uyarınca iki kez rekristalize edilerek safsızlıklarından ayrıldı.



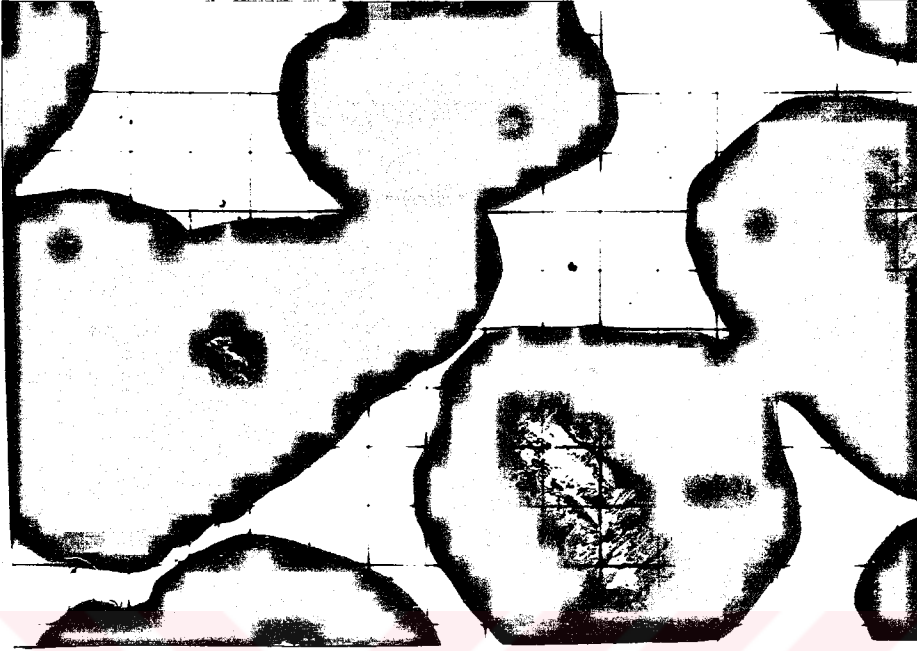
Şekil 6-1 Borikasitin Rekristalizasyon Proses Şeması.

Elde edilen bu kristallerden 30°C de doymuş 9 lt'lik borik asit çözeltisi hazırlandı. Deneyler esnasında hazırlanan tüm çözeltilerde bu kristaller kullanıldı.

Tüm deneylerde akışkanlaştırılan borik asit kristalleri olarak, Merck firmasının ürettiği Şekil 6-2'de görülen oldukça düzgün tanecikler kullanıldı. Aşı kristallerinin ön elemesi yapıldıktan sonra, çalışmamızda 500-600 µm ve 425-500 µm elek fraksiyonlarına ait tanecik büyüklüğündeki kristallerle denemeler yapıldı.

Deneylerde 3 gr aşırı kristali, 12 dakika süreyle belirli ve tüm denemelerde sabit tutulan yatak yüksekliğinde büyütüldü. Daha sonra kamaradan çıkarılan tanecikler, ana çözeltiden ayrılması amacıyla, borik asit ile doymuş eter ile yıkanarak süzülür. Açık havada bir gün bekletilerek kurutulan kristaller tartılarak tartım farkından büyüme hızı hesaplandı.

Deneylerden sonra kamaradan kristallerin alınması esnasında herhangi bir kristal kaybının olması ihtimali gözönüne alınarak yapılan birçok blank deneyde çok mükemmel sonuçlar elde edildi ve herhangi bir



Şekil 6-2 Deneylerde Kullanılan Aşı Kristallerinin Dış Görünüşü

kayıp olmadığı görüldü.

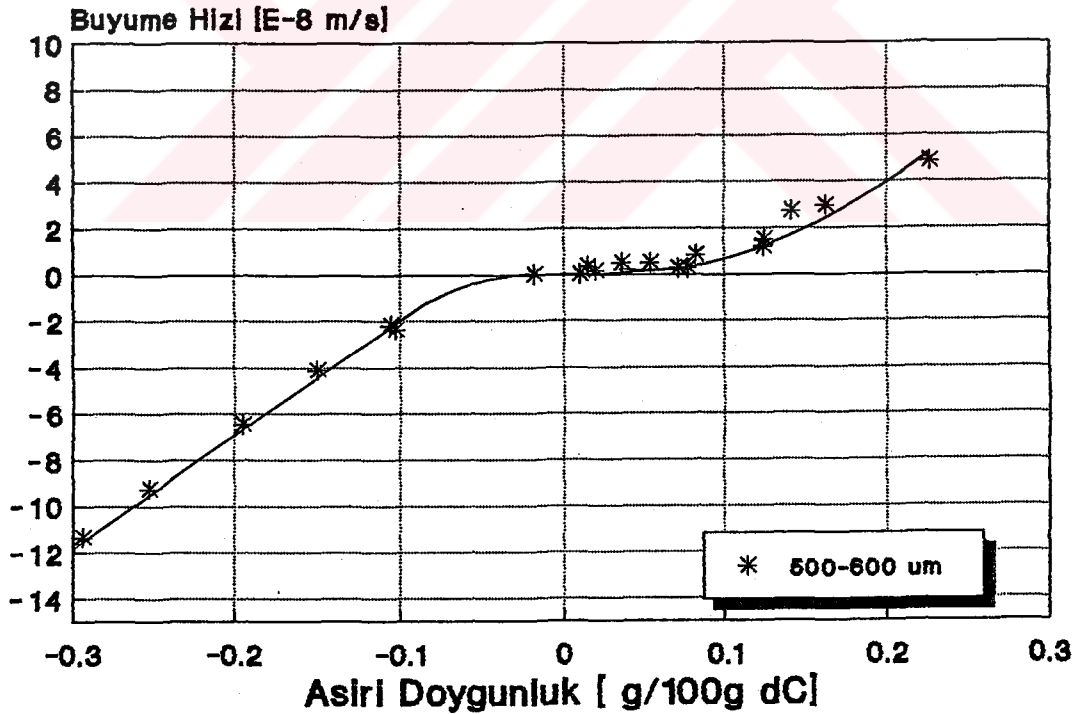
Yataktan alınan kristallerin ağırlık artışından denklem (4.6) yardımıyla büyüme hızları m/s cinsinden hesaplandı. Bu sonuçlar Symphony-Lotus bilgisayar programında birbirini takip edecek şekilde düzenlendi. Bu tablolar Ek-1 de verilmektedir.

Deneyler esnasında ortama verilen elektrik şarjı bir doğru akım üreticinden sağlandı. Akımın (+) ve (-) uçları kamaranın alt ve üst uçlarına bağlandı. Bu amaçla 100, 1000, 15000 ve 48000 mV şarj altında deneyler yapıldı.

Ortama ilave edilen maddeler mannitol ve Cyanamid firması tarafından üretilen superflock cinsi anyonik A 100 poliakrilamid olarak seçilmiştir. [30].

6.1. Borik Asit Kristallerinin Saf Ortamda Büyüme ve Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi

500-600 μm sınıf aralığındaki borik asit kristallerinin çözünme ve büyüme deneyleri sonuçları Şekil 6-3 de verilmiştir. DeneySEL sonuçlar ekler bölümünde gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre çözünme bölgesinde aşırı doymamışlık oranı arttıkça çözünme hızı konsantrasyon farkıyla lineer olarak değişmektedir. Bu bölgede düşük $\Delta C'$ lerde çözünürlük doğrusunun eğrisel bir görünüme geçtiği görülmektedir. Bu husus önceki araştırmacılar tarafından da doğrulanmaktadır [31].



Şekil 6-3 Saf Ortamda 500-600 μm 'lik Partiküllerin Büyüme ve Çözünme Grafiği.

Çözünme olayı diffüzyon ile yürüdüğü için çözünme hızının konsantrasyon farkı ΔC ile lineer olarak değişmesi beklenen bir sonuçtur. Ancak düşük ΔC 'lerdeki çözünme hızının eğrisel değişimi, çözünme hızını diffüzyon olayından başka bir olayın da kontrol ettiğini göstermektedir. Borik asit için belirgin olan bu özellik birçok tuz için görülmemiştir.

Çözünme hızının, düşük aşırı doymamışlık bölgesinde diffüzyon teorisine göre beklenenden daha yüksek olması tarafımızdan kristal yüzeyindeki şarj etkisinin belirgin hale gelmesi olarak yorumlanmaktadır. Deney sonuçlarına göre ortaya çıkan bu sonuç tuz haldeki borik asit kristallerinde yüzeye yapışma şeklinde belirgin olarak görülmektedir.

Diffüzyon denklemine göre çözünme hızı;

$$D = k_d \times \Delta C \quad (6.1)$$

şeklinde verilmektedir. Bu denkleme göre çözünme doğrusu orijinden ($\Delta C=0$ noktasından) geçen bir doğru olması gerekir. Oysa deneysel sonuçlar bu doğrusallığı her bölgede karşılamamaktadır. Doğrusal değişim orijine göre kayma göstermekte ve belirli bir ΔC aralığında büyüme ve çözünme deneysel hatalar içinde gözükmemektedir. Bu kaymayı gözönüne almak için borik asit için çözünme hızı;

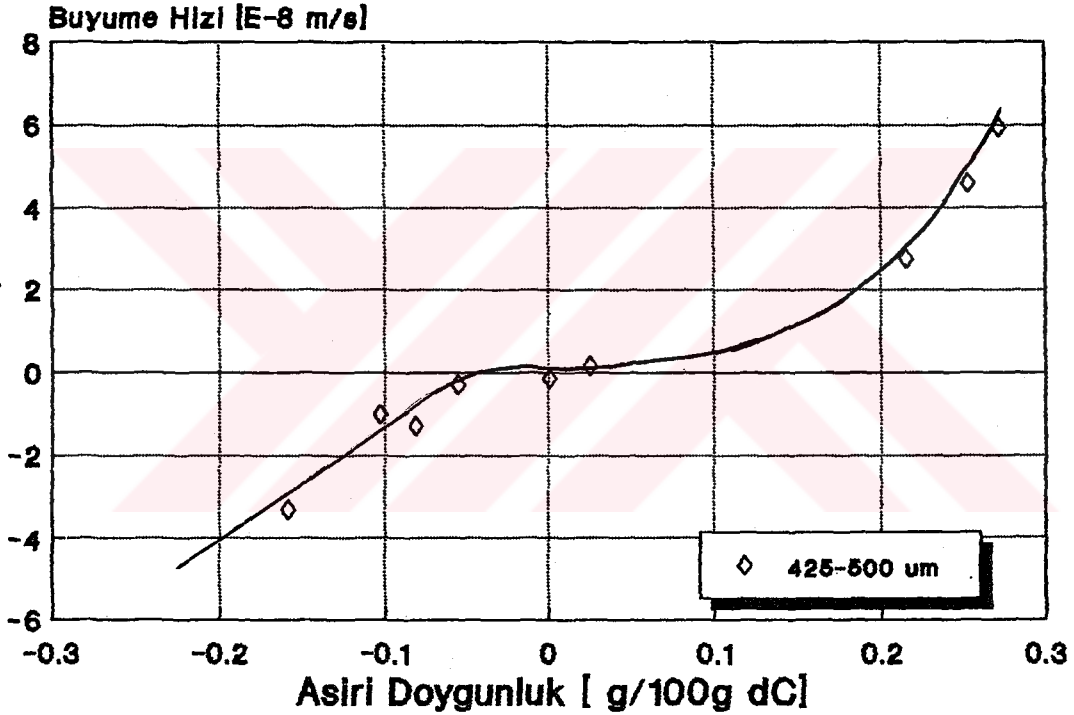
$$D = k_d \times (\Delta C - \Delta C_0) \quad (6.2)$$

şeklinde gösterilir. Buradaki ΔC_0 diffüzyonla yürüyen çözünmenin başlayabilmesi için doymamışlık miktarıdır. Gerçekte büyüme ve çözünmenin olmadığı oldukça geniş bir ΔC bölgesinin varlığı orijinin nereden itibaren alınacağı sorununu ortaya koymaktadır. Bu nedenle literatürde verilen çözünürlük verilerine dayanarak ΔC 'nin sıfır olduğu değer tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlar belirtilen fraksiyon bölgesi için çözünme hızının:

$$D = 3,183 + 48,86 \cdot \Delta C \quad (6.3)$$

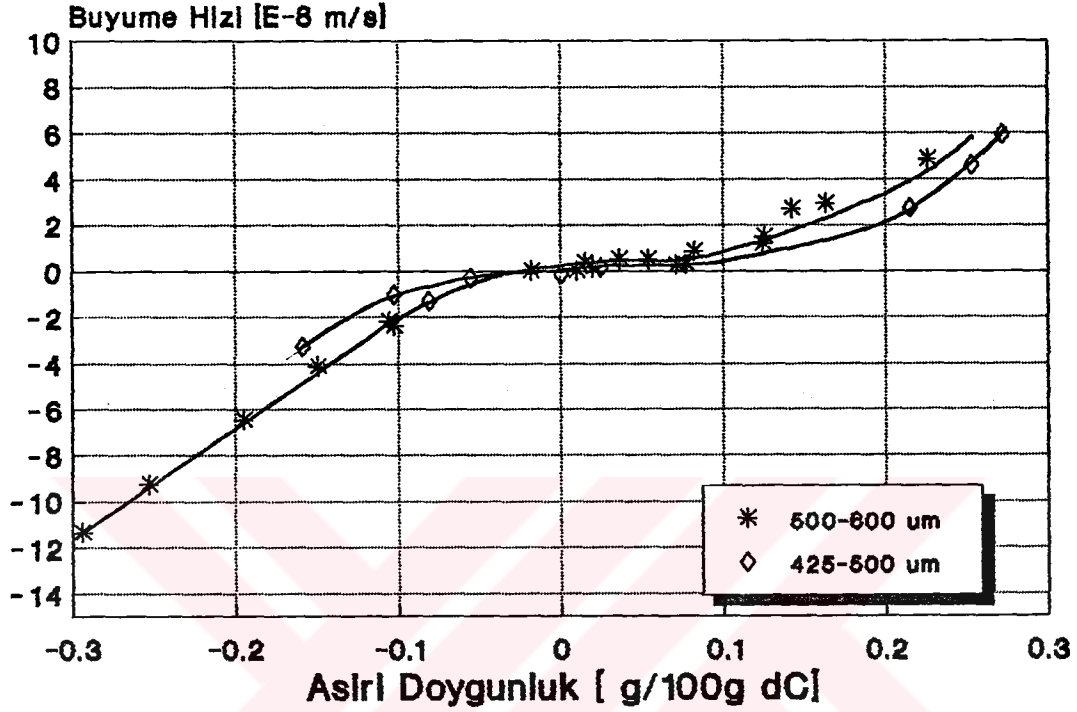
şeklinde verileceğini göstermiştir ($\Delta C < -0,1$),

Büyüme bölgesinde, büyüme hızının aşırı doygunlukla değişimi lineer değildir. Bu durum Şekil 6-4'de verilen 425-500 μm bölgesindeki partiküller için daha belirgin olarak görülmektedir. Şekil 6-5 de her iki fraksiyon için elde edilen tüm sonuçlar toplu olarak verilmiştir.



Şekil 6-4 Saf Ortamda 425-500 μm 'lik Partiküllerin Büyüme ve Çözünme Grafiği.

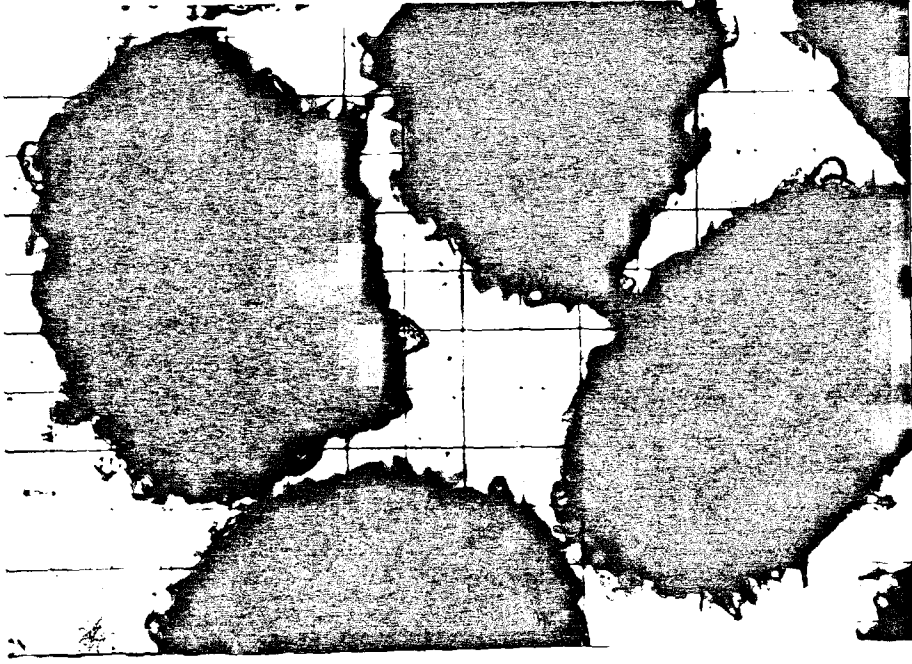
Büyüme deneyleri sırasında elde edilen numunelerin mikroskopik incelemeleri Şekil 6-6 ve Şekil 6-7 de verilmiştir. Bu şekiller daha önceki çalışmalarda da görüldüğü gibi borik asit kristallerinin tamamen dentritik yapıda büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 6-5 Saf Ortamda 425-500 μm ve 500-600 μm Partiküllerin Büyüme ve Çözünme Grafiği.

6.2. Borik Asitin Büyüme ve Çözünme Kinetiği Üzerine Elektriksel Alanın Etkisi

Borik asit aşırı kristalleri hazırlarken kristallerin elek yüzeyine aşırı derecede yapışma eğilimi, kristal yüzeyinin belli bir şarj etkisinin olduğunu göstermektedir. Saf ortamdaki çözünme deneylerinin difüzyon teorisi tarafından öngörülen doğrusal değişimden sapması, yüzey şarjının kristal büyüme ve çözünme kinetiği üzerinde etkili olabileceği düşüncesini ortaya koymaktadır. Bu konuyu araştırmak için akışkan yataklı ölçüm hücresine bir doğru akım kaynağından elde edilen değişik gerilimler uygulanarak benzer ölçümler



Şekil 6-6 500-425 μm 'lik Saf Ortamda Büyütülen Kristaller
($\Delta C: 0.2527 \text{ g/100 g d\check{C}}$. Büyüme Hızı: $4.59 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$)



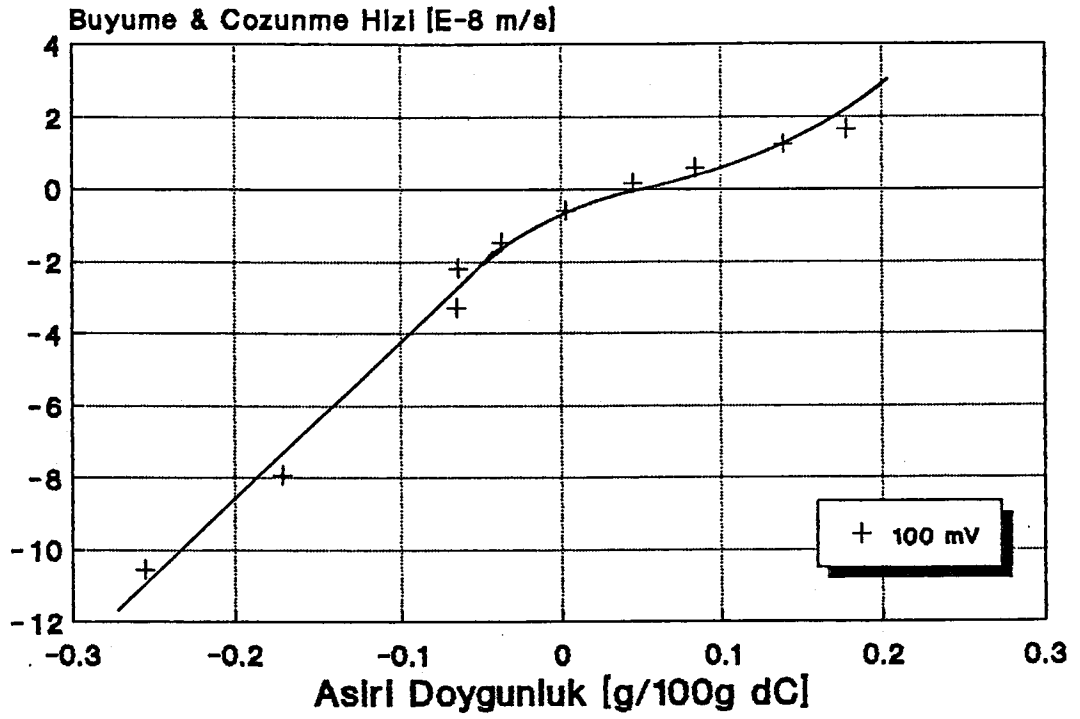
Şekil 6-7 500-425 μm 'lik Saf Ortamda Büyütülen Kristaller
($\Delta C: 0.025 \text{ g/100 g d\check{C}}$. Büyüme Hızı: $0.142 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$)

yapılmıştır. Deneylere ait sayısal sonuçlar ekler bölümünde verilmektedir.

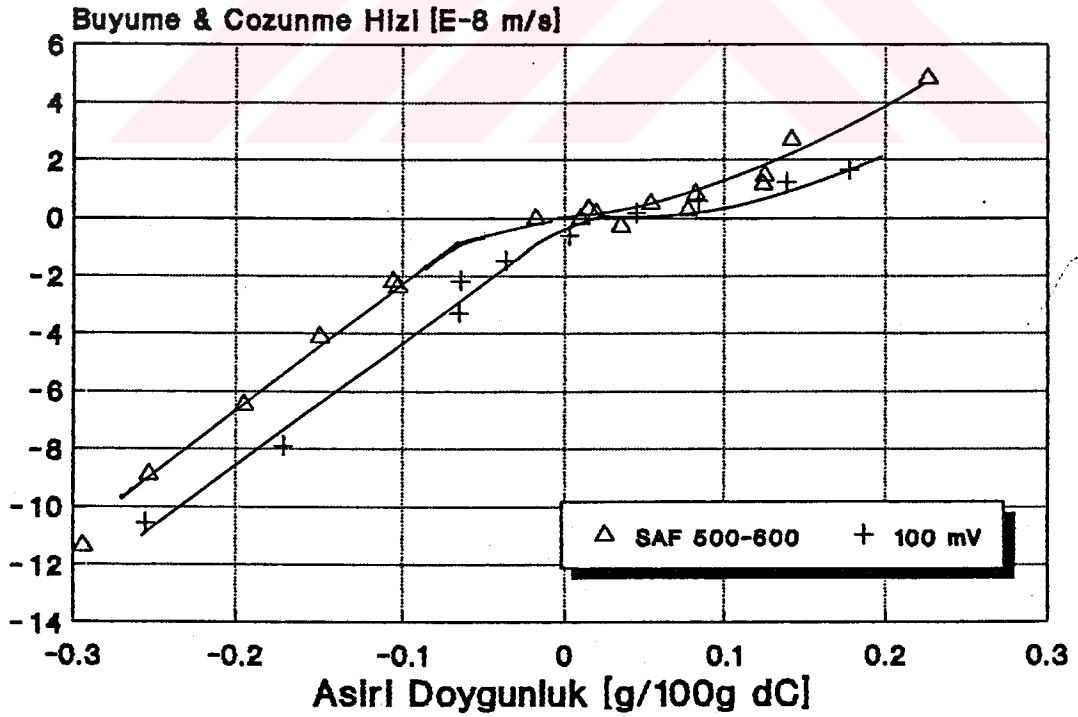
Ölçüm hücresine 100 mV luk doğru akım gerilimi uygulandığı takdirde elde edilen sonuçlar Şekil 6-8 de verilmektedir. Bu sonuçları saf ortamdaki deney sonuçları ile kıyaslamak için her iki grafik Şekil 6-9 da birlikte verilmiştir.

Şekil 6-9 dan görüleceği gibi 100 mV gerilim altında çözünme hızının arttığı, buna karşılık büyüme hızının bastırıldığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar kristal yüzeyinde yaratılan elektriksel yükün büyüme ve çözünme kinetiğini etkilediğini, ancak deney öncesi tarafımızdan beklenildiği gibi yüzey şarjını nötralize ederek büyüme hızını arttırmadığını göstermiştir. Şekil 6-10 da, 100 mV gerilim altında büyütülmüş kristaldeki şekil değişikliği görülmektedir. Kristalizasyon ortamına doğru akım uygulanmasının dentritik yapıyı önleyemediği görülmüştür.

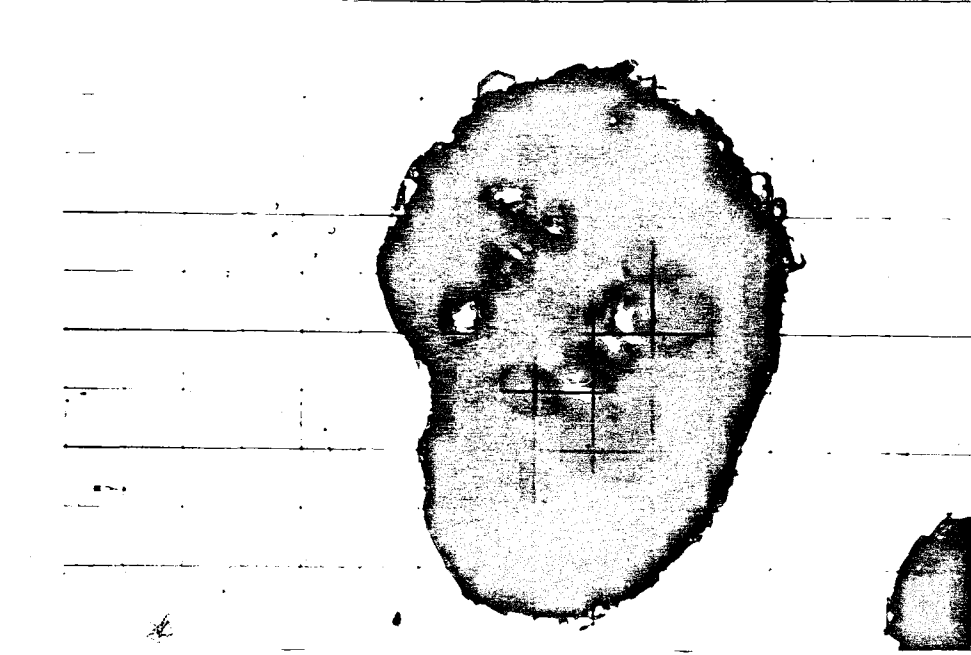
İkinci seri deneylerde ortama uygulanan gerilim 1000 mV a çıkarılmıştır. Bu deneylerde önceki gruptan farklı olarak gerilimin yönü değiştirilmiştir. Gerilimleri birbirinden ayırabilmek için izafi olarak biri (+), diğeri (-) işaret ile belirtilmiştir. Şekil 6-11 ve Şekil 6-12 bu deney sonuçlarını saf ortamdaki sonuçlarla mukayeseli olarak göstermektedir. Bu deneyler sırasında gözlemlenen en önemli sonuç sisteme verilen aşırı doygunluğun yükseltilemesidir. Elektriksel alan olmayan durumda verilebilen aşırı doygunluklar, elektriksel alan verildiğinde sistemin nükleasyona uğradığı gözlenmektedir. Bu olay elektriksel alanın sisteme verilebilen maksimum aşırı doygunluk değerini düşürdüğünü ve muhtemelen nükleasyon hızını arttırdığını göstermektedir. Şekil 6-13, 1000 mV gerilim altında büyüyen kristallerin yine dentritik büyüdüğünü göstermektedir. Şekil 6-11 ve 6-12 elektriksel alanın yönünün olayın şeklini değiştirmediğini göstermektedir. 100 mV da elde edilen sonuçlara benzer olarak elektriksel alan çözünme hızını arttırmakta, buna karşılık büyüme hızını bastırmaktadır. Çözünme bölgesindeki doğrusal değişimlerin birbirine paralel olması eşitlik 6.3 de verilen çözünme hız denkleminde sadece kayımın değiştiğini göstermektedir. Bu kayım değişikliği elektriksel alan uygulanmayan saf



Şekil 6-8 500-600 μ m'lik 100 mV Gerilim Altındaki Partiküllerin Büyüme ve Çözünme Grafiği



Şekil 6-9 500-600 μ m'lik Partiküllerin 100 mV Gerilimli ve Saf Ortamdaki Büyüme ve Çözünme Grafiği

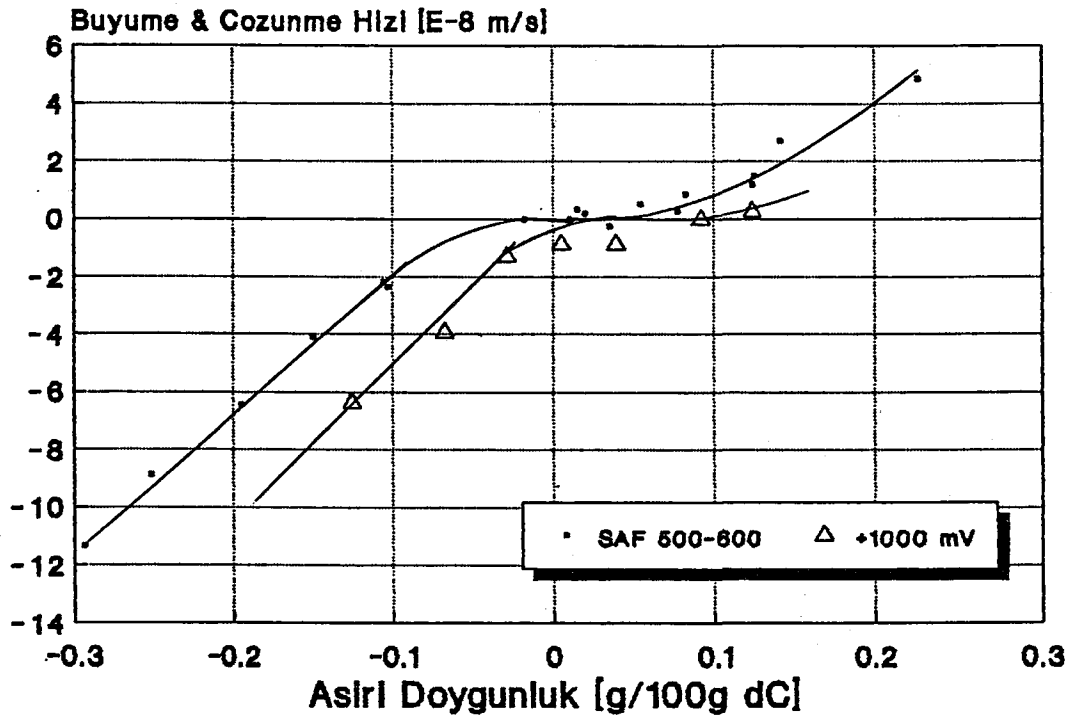


Şekil 6-10 500-600 μm 'lik 100 mV Gerilim Altında Büyütülen Kristallerin Görünüşü ($\Delta C: 0.178 \text{ g}/100 \text{ g DÇ}$)

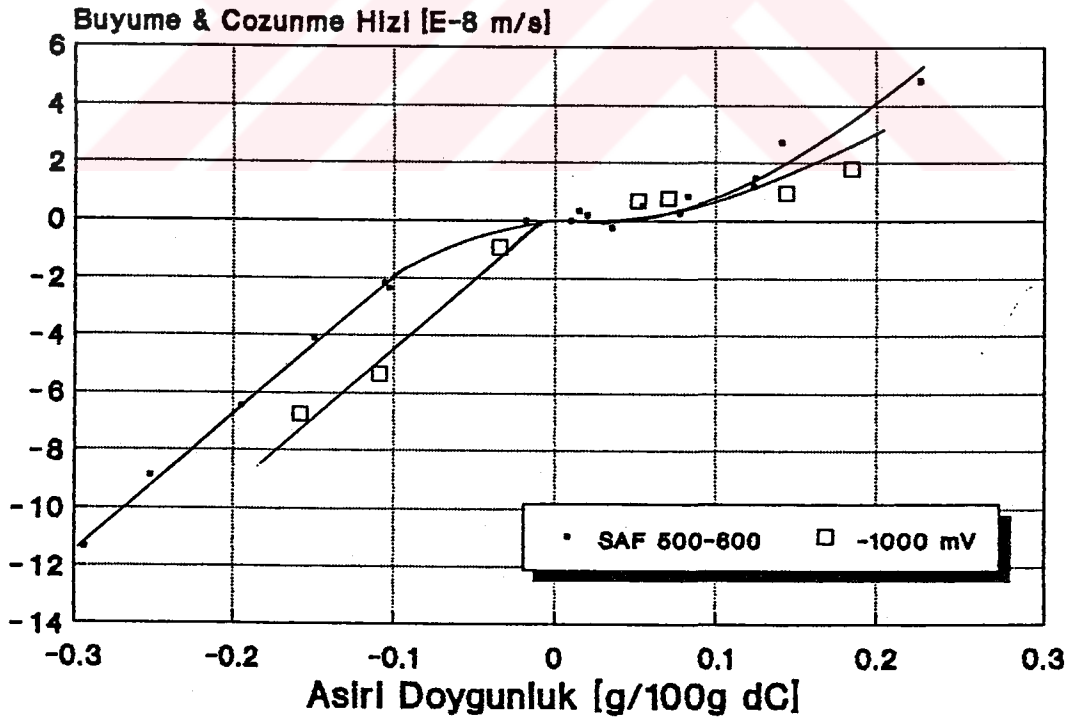
ortamdaki borik asitin çözünme ve büyüme görülmeyen bölgesinin daraldığını göstermektedir.

Benzer deneyler büyüme hücresine daha yüksek voltajlar uygulanarak tekrarlanmıştır. Şekil 6-14 de 15000 mV, Şekil 6-15 de ise 48000 mV uygulandığında elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Bu kadar yüksek voltajlarda elektriksel alanın etkisinin hemen hemen tamamen ortadan kalktığı, ancak sisteme verilebilen maksimum aşırı doygunluğun biraz daha düştüğü tespit edilmiştir.

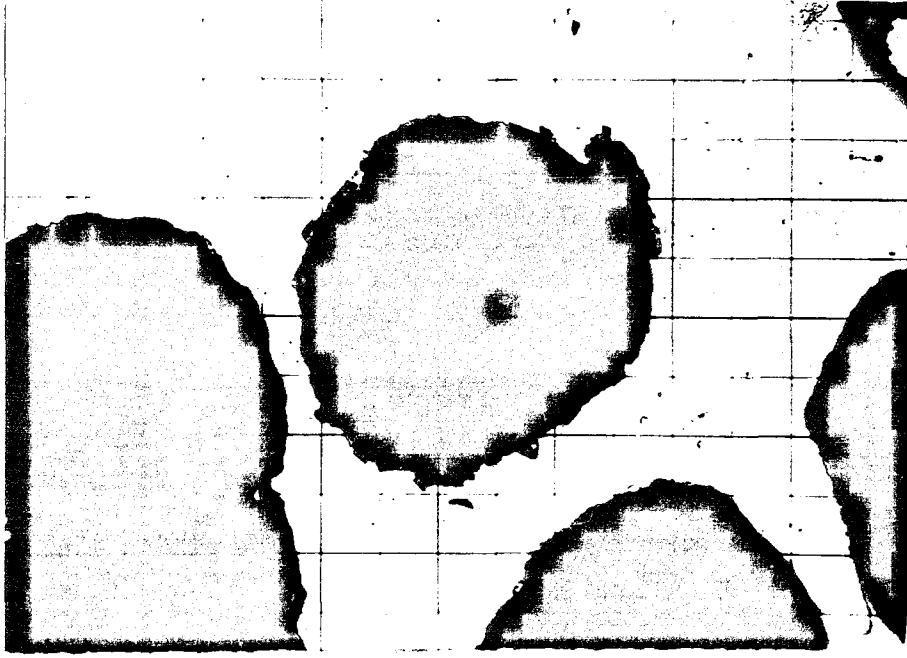
Şekil 6-16 ve 6-17 de 15000 mV ve 48000 mV gerilimde büyüyen kristallerin mikroskop altında çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflar ve mikroskopik diğer incelemeler yüksek voltajlar da dentritik büyümenin önlenemediğini göstermektedir.



Şekil 6-11 500-600 μ m'lik Partiküllerin +1000 mV luk Gerilim Altında ve Saf Ortamda Büyüme-Çözünme Grafiği



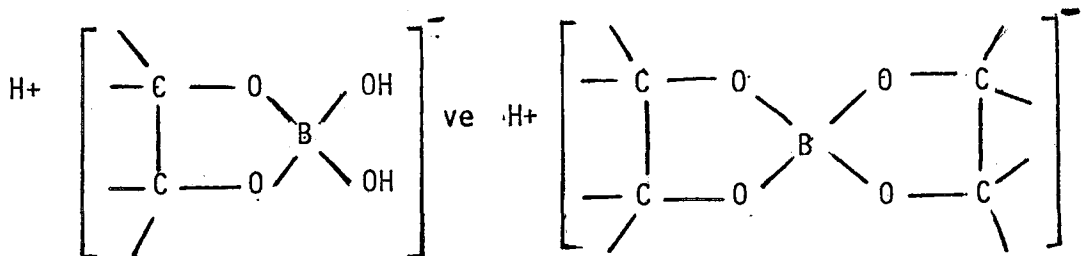
Şekil 6-12 500-600 μ m'lik Partiküllerin -1000 mV luk Gerilim Altında ve Saf Ortamda Büyüme-Çözünme Grafiği

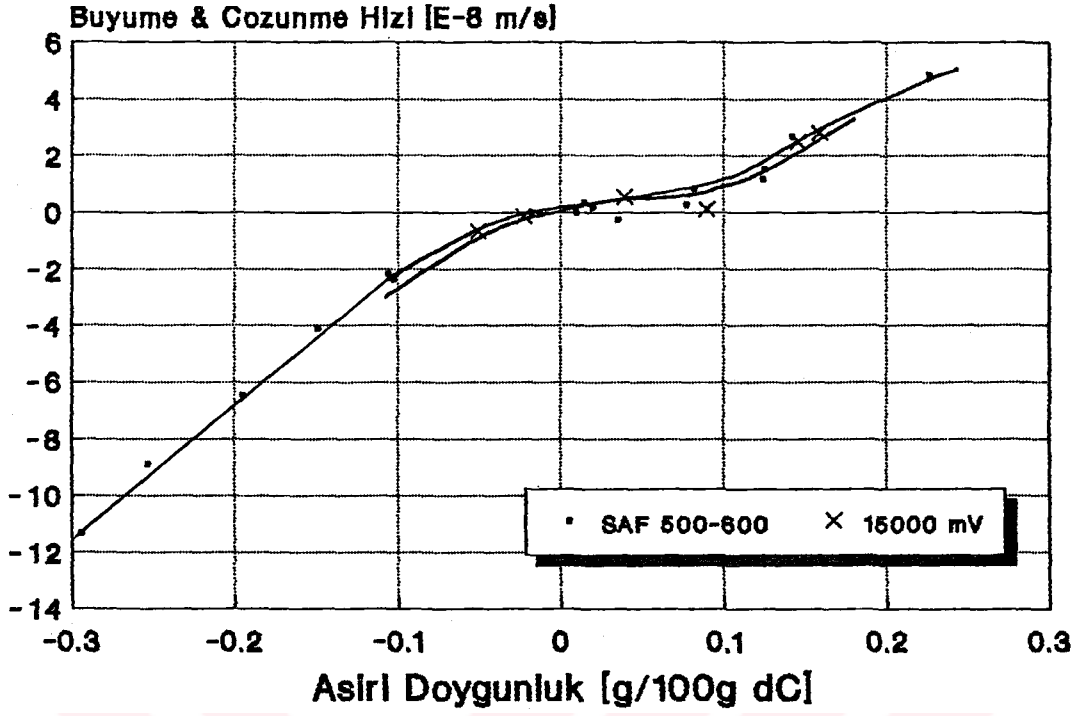


Şekil 6-13 -1000 mV Gerilim Altında Büyütülen 500-600 μm 'lik Kristallerin Görünüşü ($\Delta C: 0.183 \text{ g/100 g d\check{C}}$, Büyüme Hızı: $0.92 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$)

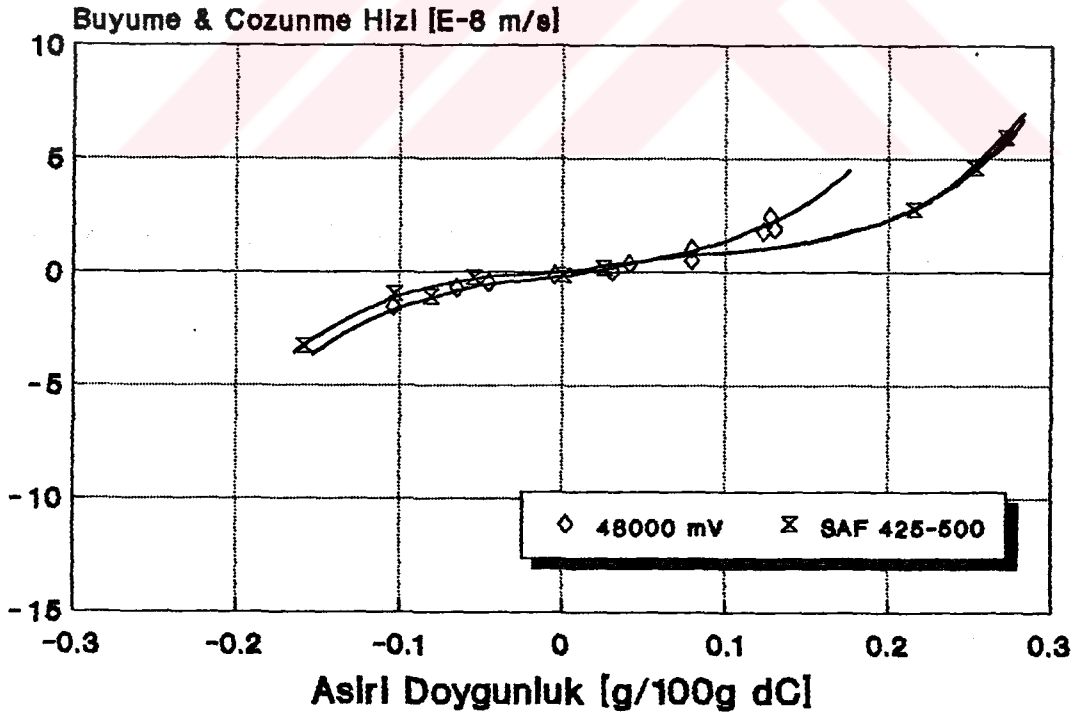
6.3. Borik Asitin Büyüme ve Çözünme Kinetiği Üzerine Mannitolün Etkisi

Borik asitin asitliği gliserin ve mannitol gibi polialkollerin ilavesi ile artmaktadır. Mannitol ile borik asitin asitlik katsayısı (k_{asit}) 10.000 kat artmaktadır. Bu etki den boratların analitik tayininde yararlanılmaktadır. Bu olay mono ve disiklik bileşik oluşumuna dayanmakta olup:





Şekil 6-14 15000 mV Gerilim Altındaki 500-600 μ m'lik Kristallerin Saf Ortamla Birlikte Büyüme ve Çözünme Grafiği.



Şekil 6-15 48000 mV Gerilim Altındaki 500-600 μ m'lik Kristallerin Saf Ortamla Birlikte Büyüme ve Çözünme Grafiği.



Şekil 6-16 15000 mV Gerilim Altında Büyütülen 500-600 μm 'lik Kristallerin Görünüşü ($\Delta C: 0.158 \text{ g/100 g d\check{C}}$, Büyüme Hızı: $2.78 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$)



Şekil 6-17 48000 mV Gerilim Altında Büyütülen 500-600 μm 'lik Kristallerin Görünüşü ($\Delta C: 0.123 \text{ g/100 g d\check{C}}$, Büyüme Hızı: $1.8 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$)

borik asitin dissosiyasyonunu arttırmaktadır [32]. Borik asitin dissosiyasyonunun arttırılmasının kristal büyüme ve çözünme kinetiğine ve kristal büyüme şekline etkisini araştırmak için mannitol katkılı ortamda büyüme ve çözünme deneyleri yapılmıştır.

Mannitolun borik asitin kristal büyüme kinetiğine etkisini araştırmak için 1 ve 5 g/l'lik mannitol içeren borik asit çözeltileri hazırlanarak büyüme hızları ölçülmüştür. Bu deneylerde borik asit çözeltisi yeniden hazırlandığı için saf borik asitli ortamda büyüme yeniden incelenmiştir. Şekil 6-18 de 1 g/l mannitol içeren borik asit çözeltilerinin aşırı doygunluga bağlı olarak büyüme ve çözünme hızları saf ortamdaki ile mukayeseli olarak verilmiştir.

Şekil 6-19 da ise benzer değişim 5 g/l'lik mannitollü ortam için verilmiştir. Şekil 6-18 ve 6-19 dan aşağıdaki hususlar ortaya çıkarılmıştır.

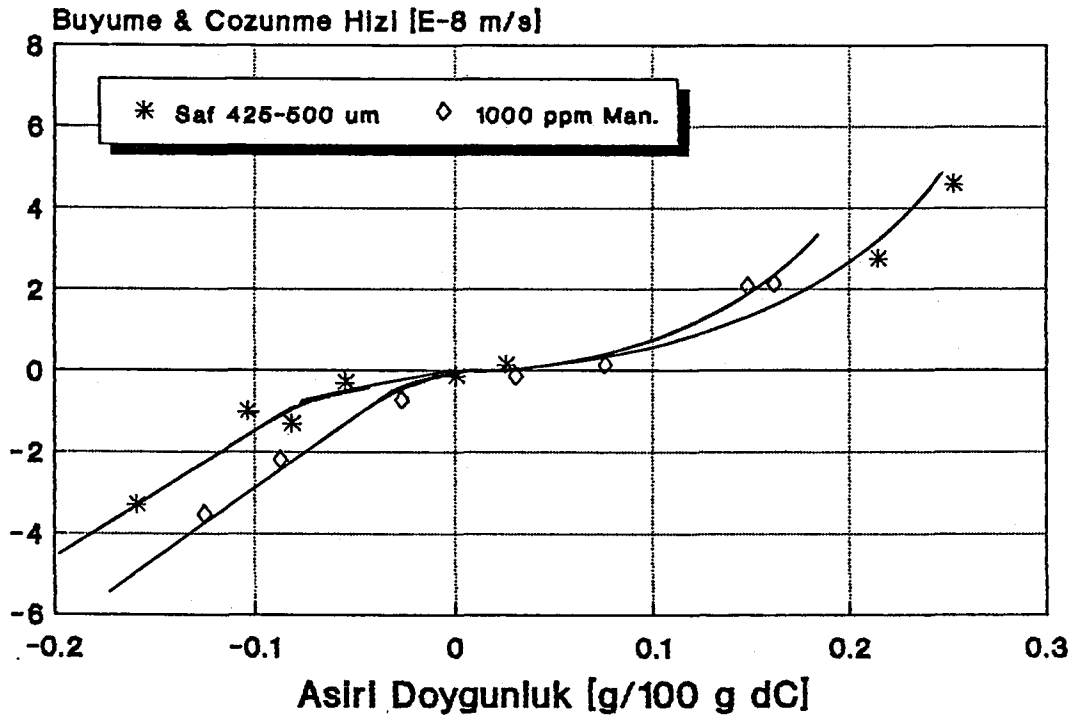
a) Mannitol konsantrasyonu arttıkça borik asitin çözünürlük sıcaklığı artmaktadır.

b) Mannitollü ortamda, saf ortamda gözüken büyüme ve çözünmenin olmadığı bölge iyice daralmakta ve hemen hemen ortadan kalmaktadır.

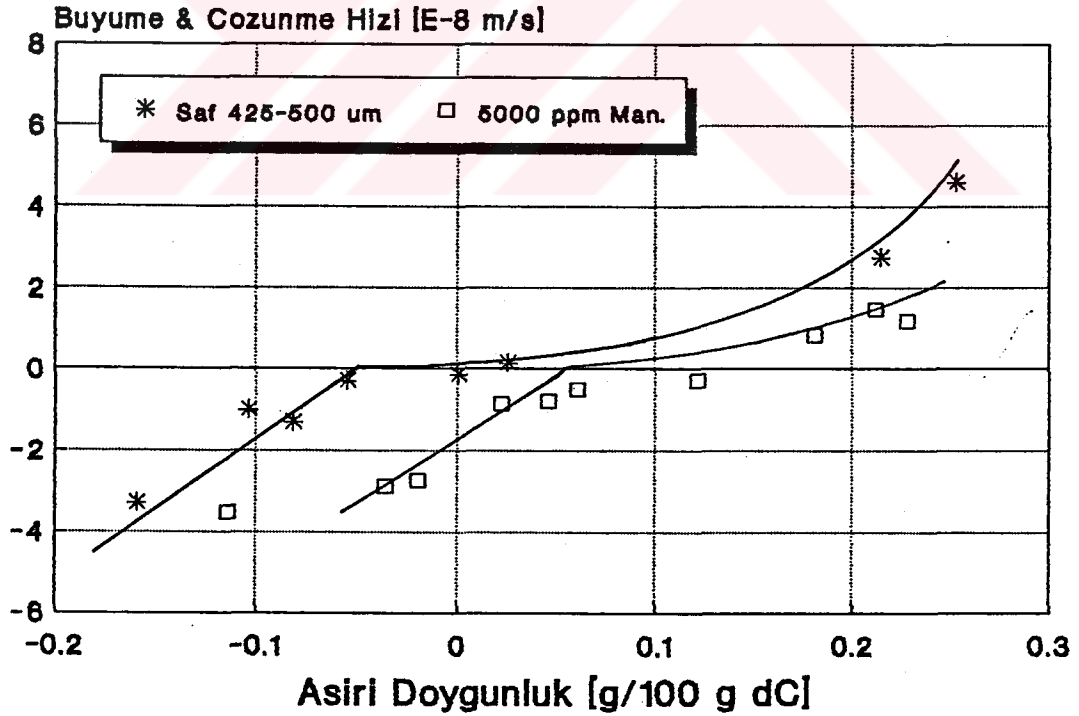
c) Şekil 6-18 ve 6-19 a bakıldığında mannitollü ortamda borik asitin çözünme hızının arttığı buna karşılık büyüme hızının düştüğü görülürse de bu doğru değildir. Bu yanlışlığı çözünürlük sıcaklığının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Saf ve mannitollü ortamdaki eğriler çözünürlük sıcaklığı aynı olacak şekilde kaydırıldığı taktirde çözünürlük bölgesinin değişmediği buna karşılık büyüme hızının arttığı görülmektedir. Şekil 6-20 bu durumu göstermektedir.

Şekil 6-20 den 1 ve 5 g/l arasında değişen mannitol konsantrasyonuna rağmen her iki eğrinin üstüste çakıştığı görülmektedir.

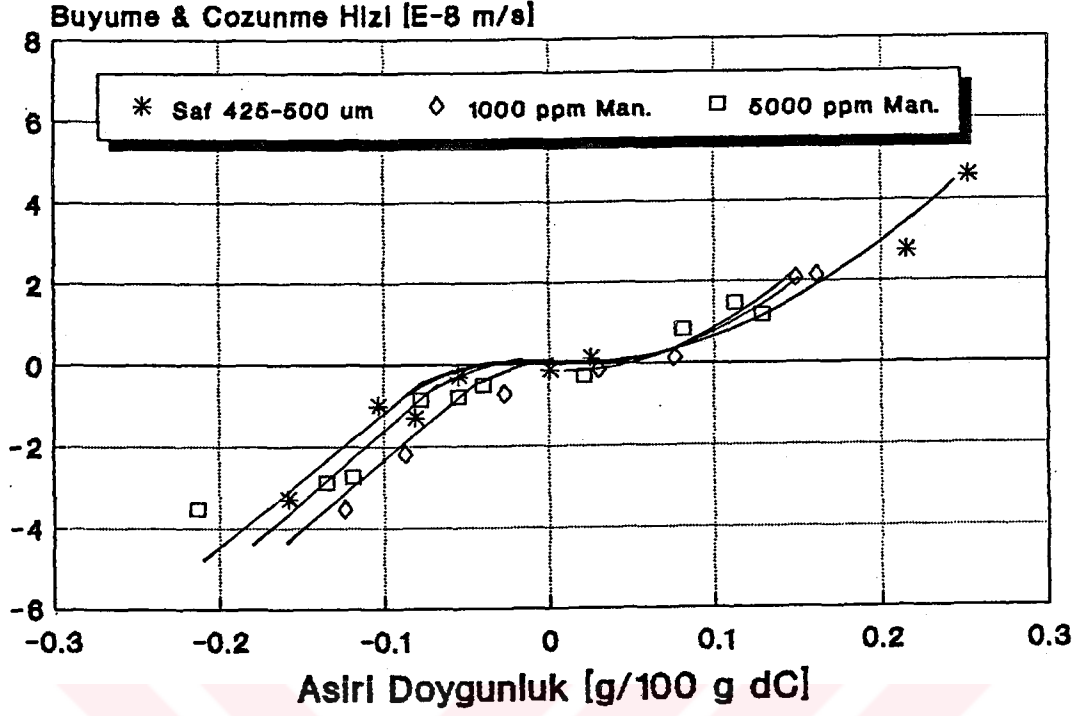
Şekil 6-21 de 1 g/l'lik mannitol konsantrasyonunda, 6-22 de ise 5 g/l'lik mannitol konsantrasyonunda büyütülen borik asit kristalleri görülmektedir.



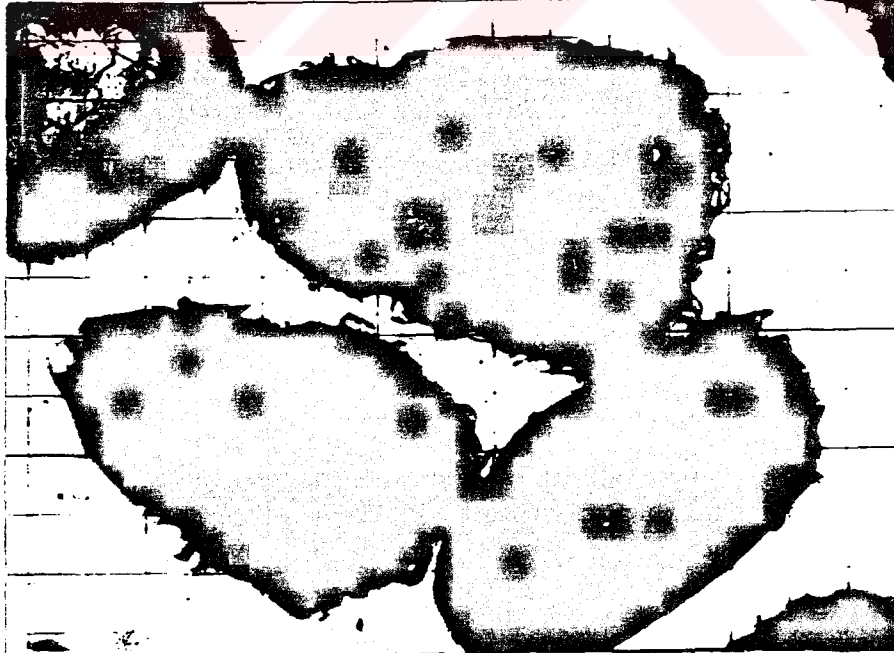
Şekil 6-18 1000 ppm Mannitollü Ortamda 425-500 μ m'lik Kristallerin Saf Ortam ile Birlikte Grafiği



Şekil 6-19 5000 ppm Mannitollü Ortamda 425-500 μ m'lik Kristallerin Saf Ortam ile Birlikte Grafiği



Şekil 6-20 Saf ve Mannitollü Ortam Deney Sonuçlarının Aynı Çözünürlük Değerlerine Kaydırılarak Yeniden Değerlendirilmesi



Şekil 6-21 1000 ppm Mannitollü Ortamda Büyütülen 425-500 μ m'lik Kristallerin Görünüşü ($\Delta C: 0.1617$ g/100 g dC
Büyüme Hızı: $2.138 \cdot 10^{-8}$ m/s)



Şekil 6-22 5000 ppm Mannitollü Ortamda Büyütülen 425-500 μm 'lik Kristallerin Görünüşü ($\Delta C: 0.18 \text{ g/100 g}$ dÇ Büyüme Hızı: 1.10^{-8} m/s)

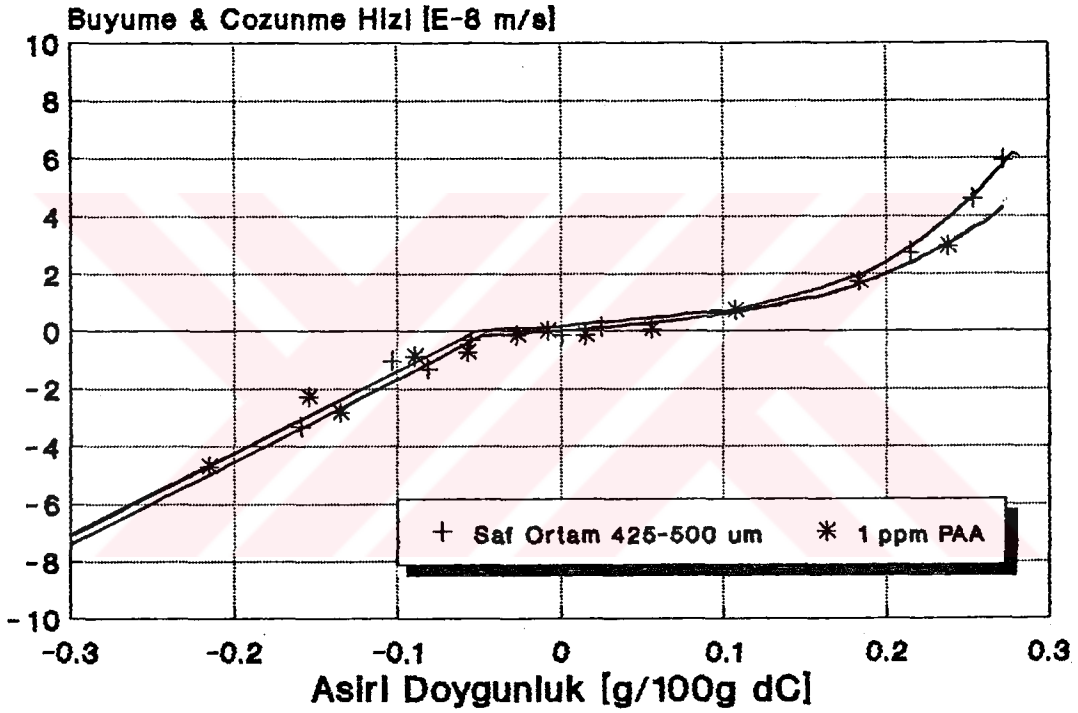
Bu şekillerden borik asitin mannitollü ortamda dentritik yapıda büyüdüğü görülmektedir.

6.4. Borik Asitin Büyüme ve Çözünme Kinetiği Üzerine Poliakril Amidin Etkisi

U.S. Patent 4578086 [30] 100 ppm noniyonik poliakrilamid cinsten bir flokülanın sürekli kristalizasyon deneylerinde kullanıldığı zaman ortalama partikül boyutunu arttırdığı belirtilmiştir.

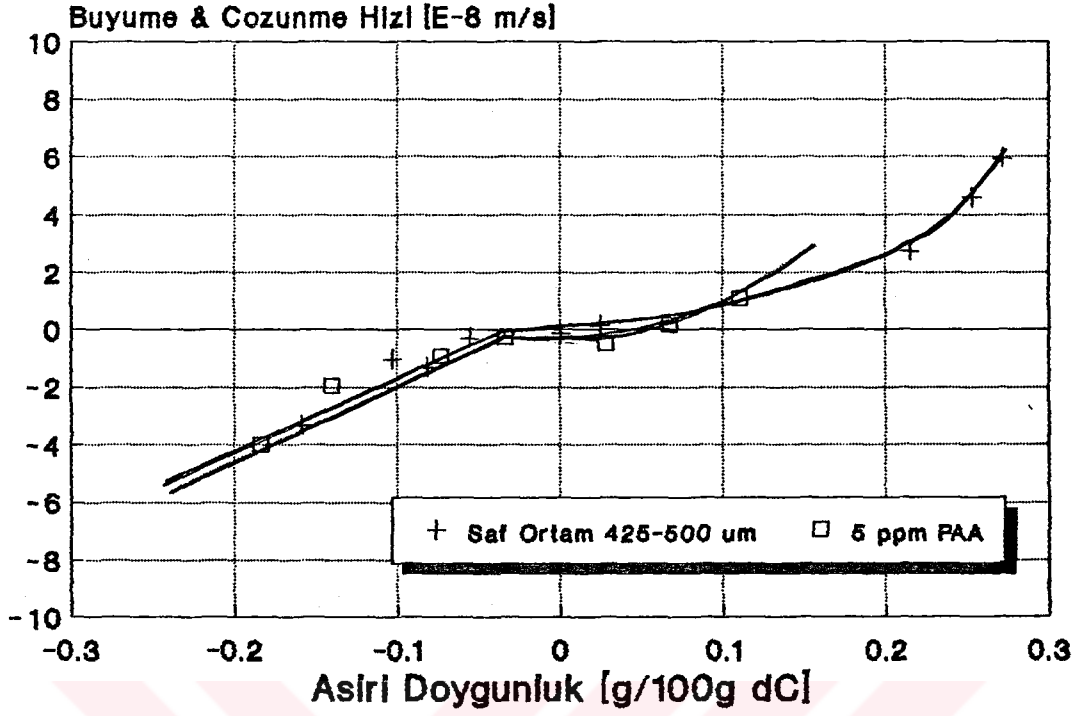
Önceki bir çalışmada [31] sürekli kristalizasyon işleminde borik asitin ortalama tane boyutunun artmasının dentritik yapının önlenmesi ile sıkı ilişkiler olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle patentte sözü edilen cinsten maddelerin borik asitin dentritik büyümesini önleyip önlemediği ve büyüme-çözünme hızlarını nasıl etkilediği araştırılmıştır.

Deneylerde Cyanamid firmasınınca üretilen superfloc serisi A100 flokülanı kullanılmıştır. Bu flokülanın yaklaşık %10 anyoniklik derecesinde olduğu bilinmektedir. Şekil 6-23 de 1 ppm poliakrilamid (PAA) Şekil 6-24 de 5 ppm PAA ve Şekil 6-25 de 100 ppm PAA içeren ortamlardaki büyüme çözünme hızları saf ortamdakine mukayeseli olarak verilmiştir. Deneysel sonuçlar, incelenen konsantrasyon bölgesinde A100 flokülunun saf ortamdaki ile tamamen aynı büyüme ve çözünme değerlerini verdiğini göstermiştir.

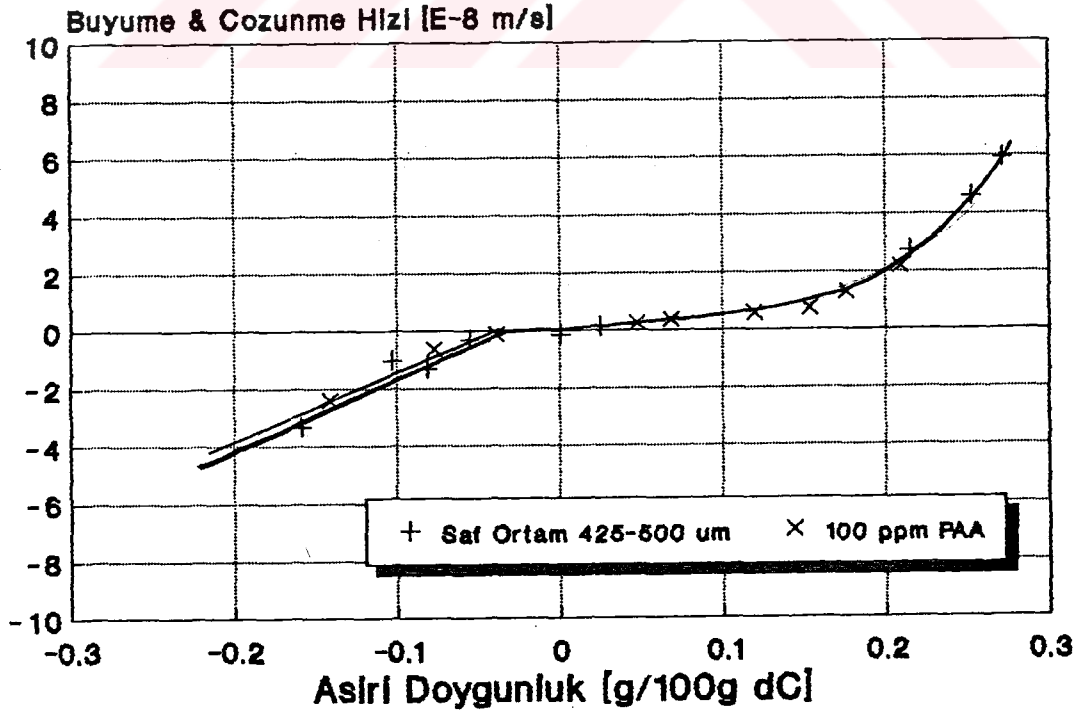


Şekil 6-23 1 ppm PAA li Ortamda ve Saf Ortamdaki 425-500 μ m'lik Partiküllerin Büyüme ve Çözünme Grafiği

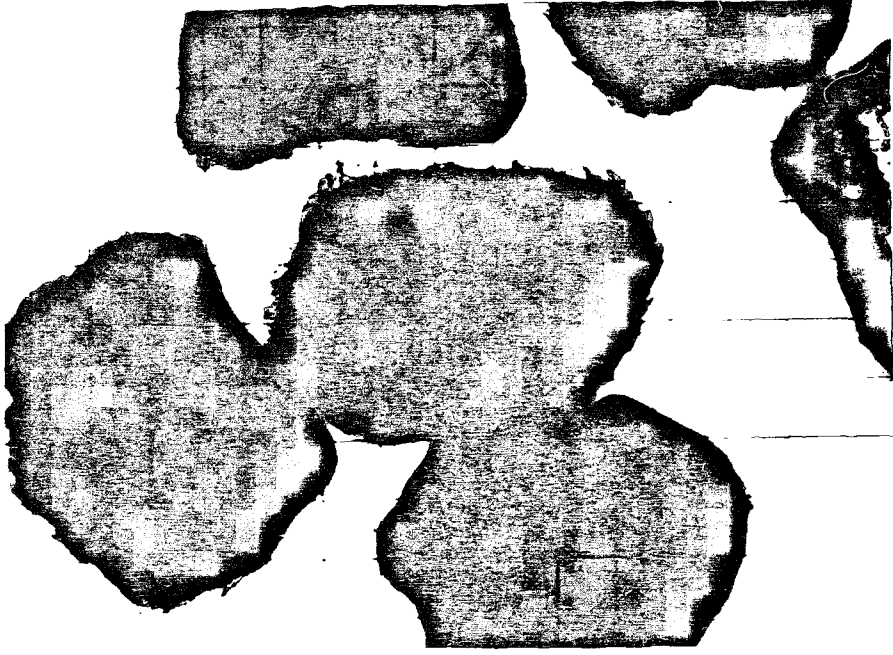
Şekil 6-26 ve 6-27 de 1 ppm PAA içeren çözeltilerde büyüyen borik asit kristallerinin mikroskop altındaki görünüşleri verilmektedir. 1 ppm PAA durumunda dentritik büyümede önemli bir değişimin varlığını söylemek güçtür. Buna karşılık Şekil 6-23 de 5 ppm PAA durumunda elde edilen kristallerin büyümüş şekillerinden görülebileceği gibi dentritik büyümenin şekli değişmektedir. Sağlam dentritler yerini, daha zayıf ve yumağımsı bir büyümeye



Şekil 6-24 5 ppm PAA lı Ortamda ve Saf Ortamdaki 425-500 μm 'lik Partiküllerin Büyüme ve Çözünme Grafiği.



Şekil 6-25 100 ppm PAA lı Ortamda ve Saf Ortamdaki 425-500 μm 'lik Partiküllerin Büyüme ve Çözünme Grafiği.



Şekil 6-26 1 ppm PAA li Ortamda Büyütülen 425-500 μ m'lik Kristallerin Görünüşü (ΔC :0.106 g/100 g dÇ, Büyüme Hızı: $0.705 \cdot 10^{-8}$ m/s)



Şekil 6-27 1 ppm PAA li Ortamda Büyütülen 425-500 μ m'lik Kristallerin Görünüşü (ΔC :0.183 g/100 g dÇ, Büyüme Hızı: $1.73 \cdot 10^{-8}$ m/s)

bırakmıştır. Bu şekil poliakrilamidin borik asitin kristal görünüşünü değiştirdiğini göstermektedir.



Şekil 6-28 5 ppm PAA'li Ortamda Büyütülen 425-500 μ m'lik Kristallerin Görünüşü.

Şekil 6-29, 6-30, 6-31 ve 6-32 de 100 ppm PAA içeren çözeltide büyüyen borik asit kristalleri görülmektedir. Bu resimlerden düşük aşırı doymunluklarda dentritik büyümenin tamamen önlenmiş olmasa bile azaldığı görülmektedir. Yüksek aşırı doymunluk değerlerinde ise dentritik büyümenin zayıf yapıllı olduğu görülmektedir.

Elde edilen bu sonuçlar U.S. Patent. 4.578.086 da bahsedilen etkinin nedenini açıklamaktadır. Sürekli kristalizasyon sırasında borik asit üzerindeki zayıf dentritler henüz küçük iken kırılarak yüzey yenilenmekte ve dentritik olmayan büyüme nedeni ile de ortam partikül boyutu artmaktadır.

İncelenen tüm parametreler içerisinde dentritik büyüme üzerine en önemli etki poliakrilamid ile elde edilmiştir. Bu nedenle değişik şarjdaki PAA flokülantları kullanılarak araştırılmanın sürdürülmesi gerektiği kanısındayız.



Şekil 6-29 100 ppm PAA'li Ortamda Büyütülen Kristallerin Görünüşü
($\Delta C: 0.047$ g/100 g dÇ, Büyüme Hızı: $0.21 \cdot 10^{-8}$ m/s)



Şekil 6-30 100 ppm PAA'li Ortamda Büyütülen Kristallerin Görünüşü
($\Delta C: 0.118$ g/100 g dÇ, Büyüme Hızı: $0.56 \cdot 10^{-8}$ m/s)



Şekil 6-31 100 ppm PAA'li Ortamda Büyütülen Kristallerin Görünüşü
(ΔC : 0.209 g/100 dÇ, Büyüme Hızı: $2.162 \cdot 10^{-8}$ m/s)



Şekil 6-32 100 ppm PAA'li Ortamda Büyütülen Kristallerin Görünüşü
(ΔC : 0.1758 g/100 g dÇ, Büyüme Hızı: $1.258 \cdot 10^{-8}$ m/s)

BÖLÜM 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Borik asitin kristal büyüme ve çözünme kinetiği ile ilgili bu çalışmadan elde edilen toplu sonuçlar aşağıda verilmiştir:

a) Saf ortamda borik asitin 500-600 μm aralığındaki kristallerinin çözünme hızı $D=3.183 + 48.86.\Delta C$ ($\Delta C < -0.1$) denklemi ile verilebilmektedir.

b) $-0.1 < \Delta C < 0$ bölgesindeki çözünme eğrisel bir görünüştedir ve diffüzyondan başka bir olay tarafından kontrol edilmektedir. Bu büyüme kontrolü yüzeyle ilişkili olmasına rağmen cinsi tamamen belli değildir.

c) Borik asit, 500-600 μm partikülleri için $-0.02 < \Delta C < +0.08$ aralığında büyüme ve çözünme göstermemektedir.

d) Borik asit saf ortamda tamamen dentritik yapıda büyümektedir.

e) Borik asitin 100-1000 mV bölgesindeki doğru akım alanında daha yüksek çözünürlük hızına sahip olduğu, buna karşılık büyüme hızının bastırıldığı tespit edilmiştir.

f) Doğru akımın yönünün değiştirilmesi farklılık göstermemektedir.

g) Elektriksel alan şiddetinin artışı metastabil bölgeyi daraltmaktadır.

h) Elektriksel alan saf ortamda borik asitin çözünme ve büyüme görülmeyen bölgeyi daraltmaktadır.

i) 15000-48000 mV gerilim altında elektriksel alanın etkisi azalmakta , hemen hemen ortadan kalkmaktadır.

j) Doğru akım gerilimi altındaki büyümelerin de dentritik olduğu belirlenmiştir.

k) Borik asitin mannitollü ortamda büyütülmesinde büyüme hızının 1-5 g/l mannitol konsantrasyon bölgesinde konsantrasyondan bağımsız olarak arttığı belirlenmiştir. Buna karşılık çözünme hızı etkilenmemektedir.

l) Kristalizasyon ortamında mannitolün varlığı dentritik büyümeyi önleyememektedir.

m) Mannitollü ortamda, saf ortamda gözüken büyüme ve çözünmenin olmadığı bölge ortadan kalkmaktadır.

n) %10 civarında anyoniklik derecesine sahip PAA'li ortamda borik asitin büyüme ve çözünme hızları saf ortamdaki ile tamamen aynı olmaktadır.

o) Poliakrilamidin varlığı büyümede görülen dentritleri zayıflatmakta ve dentritik büyümeyi geriletmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KONARI, S.T., Tinkalden boraks üretiminde çeşitli killerin flokülasyon olayında davranışları, Bitirme Ödevi, Kimya-Metalurji Fak, s.2, (1988)
- [2] BARKER, J.M., LEFOND, S.J. (Ed.), Borates: Economic Geology and Production, Soc. of Min. Eng. of the Am. Min., Met and Petroleum Engineers Inc., New York 1985
- [3] KARAKAYA, C., Borik Asitin Kristalizasyonu Üzerine Safsızlıkların Etkisi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1990) s.2
- [4] ADAMS, R.M. (Ed.), Boron, Metallo-boron Compounds and boranes, Interscience Publ., New York (1984)
- [5] CİVELEKOĞLU, H., TOLUN, R., BULUTCU, A.N., İnorganik Teknolojiler, İTÜ Kitap Yayın No.17, 1987
- [6] KARAKAYA, C., Borik Asitin Kristalizasyonu Üzerine Safsızlıkların Etkisi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü (1990)
- [7] Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie 8.Aufl System Nr.13 1954
- [8] YALAZ, N., KOCAKUŞAK, S., EMİR, B., TOLUN, R., "Tinkalden Elektroliz Yöntemi ile Borik Asit ve Sodyum Hidroksit Üretimi Ön Raporu". TÜBİTAK MAE Kimya Bölümü Yayını, Ocak 1981
- [9] KEMP, H.P., The Chemistry of Borates Part I, Borax Consolidated Limited, London, S.W.1, (1956)
- [10] MULLIN, J.W., Crystallisation Butterworths, p. 176 London 1972
- [11] BECKER, R., DÖRING, W., Kinetische Behandlung der Keimbildung in Übersättigten Dämpfen. Annln Phys (24) 719
- [12] STRICKLAND-CONSTABLE, R.F., Kinetics and Mechanism of Crystallisation Academic Press London 1968
- [13] MASON, R.E.A., STRICKLAND-CONSTABLE, R.F., Breeding of Crystal Nuclei Trans Faraday Soc 62, 1966
- [14] LAL, D.P., MASON, R.E.A., STRICKLAND-CONSTABLE, R.F., Collision Breeding of Nuclei, Journal of Crystal Growth 1969
- [15] MULLIN, J.W., Crystallisation Butterworths, p. 185-190, London 1972

- [16] JANCIC,S.J., GROOTSHOLTEN,A.M., Industrial Crystallisation
Delft University Press, 1984
- [17] GASCA,C., MULLIN,J.W., GARSIDE,J., Crystallisation of Aluminyum
Potassium Sulfate I Single Crystals. Trans. Inst. Chem.
Eng., 45, 1967
- [18] JANCIC,S.J., GROOTSCHOLTE,A.M., Industrial Crystallisation
Delft University Press, 1984
- [19] JANCIC,S.J., GROOTSCHOLTE,A.M., Industrial Crystallisation
Delft University Press. p.40, 1984
- [20] COOKE,E.G., Influence of Impurities on the growth and nuclea-
tion of NaCl, Krist. Tech. 1. (1966), 119
- [21] BOTSARIS,G.D., DENK,E.G., CHUA,J.O., "Secondary nucleation in
an impurity gradient", "Nucleation Phenomena in System
of Growing Crystals". (A.I.Ch.E. Symposium, Denver,
1970)
- [22] SVORONOS,D.R., "Sur la Cristallisation du KCl en solution aqu-
ese", C.r.Hebd. Seanc.Acad.Sci.,Paris, 269 (1969), 133
- [23] MULLIN,J.W., GASCA,J., The Growth and Dissolution Potassium
Sulphate Crystals in a Fluidized Bed Crystallizer.
The Canadian Journal of Chem. Eng. 47. (1969)
- [24] MULLIN,J.W., GARSIDE,J., GASCA,J., A Laboratory Scale Fluidized
Bed Crystallizer, Chemistry and Industry, Oct 88 (1966)
- [25] CHU,J.C., KALIL,J., WETTEROTH,W.A., Mass Transfer in a fluidi-
zed Bed. Chem. Eng. 49. 1953
- [26] BRAMSON,S.H., TROGLEPS,G.A.R., Mass Transfer in a fluidized
Bed Crystallizer AIChE Journal 10(6) p. 847.
- [27] KARAKAYA,C., Akışkan Yatakta Borik Asitin Büyüme Kinetiğinin
İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya-Metalurji Fak.
1984
- [28] BUJAC,D.B., MULLIN,J.W., A Rapid Method for the Measurement of
Crystal Growth Rates in a fluidized Bed Crystallizer,
Industrial Crystallisation Sym., London 1969.
- [29] GARSIDE,J., MULLIN,J.W., Continous Measurement of Crystal
Growth Rates in Fluidized Bed Crystallizer Chem.Ind.
1966
- [30] U.S. Patent: Patent Number 4,587,086 (1986) Method for Control-
ling Boric Acid Particle Size Distribution
- [31] KARAKAYA,C., Borik Asitin Kristalizasyonu Üzerine Safsızlıklar-
ın Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü,
1990
- [32] KEMP,P.H., The Chemistry of Borates Part I,Borax Consolidated
Limited, London 1956

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında İstanbul'da doğdu. 1977 yılında İstanbul Kalamış ilkokulunu bitiren Tunca KONARI Ortaöğrenimini 1983 yılında İstanbul Fenerbahçe Lisesi'nde tamamladıktan sonra aynı yıl İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi. 1988 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1988 yılından beri İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisidir.



EK 1. 500-600 μm fraksiyondaki aşı kristallerin saf ortamdaki deney sonuçları

Deney No	Sic. (C)	Doğr.Kon. q/100qH ₂ O	Süre (dak)	Alınan Krist. (qr)	Yatak Kon. q/100qH ₂ O	Asiri Doğr. q/100q dC	Buynuz Hızı (E-8 m/s)	Ortam
1	30,4	6,851154	12	2,55	6,769	-0,08208	-4,02420	Saf H3803
2	30,95	6,964146	12	2,59	6,774	-0,18978	-3,64816	Saf H3803
3	30	6,768978	12	3	6,778555	0,009578	0	Saf H3803
4	31	6,974418	12	2,3	6,778555	-0,19547	-6,46844	Saf H3803
5	30,6	6,892242	12	2,75	6,786333	-0,10579	-2,18159	Saf H3803
6	30	6,768978	12	3,02	6,789111	0,020137	0,169207	Saf H3803
7	29,7	6,707346	12	3,1	6,788888	0,081609	0,838661	Saf H3803
8	29,4	6,645714	12	3,33	6,787777	0,142265	2,701324	Saf H3803
9	30	6,768978	12	3,04	6,784111	0,015135	0,337669	Saf H3803
10	30,8	6,93333	12	2,54	6,783666	-0,14943	-4,11882	Saf H3803
11	30,6	6,892242	12	2,73	6,788777	-0,10335	-2,36174	Saf H3803
12	30,2	6,810066	12	3	6,791777	-0,01828	0	Saf H3803
13	29,85	6,738162	12	3,06	6,791777	0,053644	0,505393	Saf H3803
14	29,5	6,666258	12	3,18	6,791111	0,125009	1,496688	Saf H3803
15	29	6,563538	12	3,61	6,789111	0,226083	4,856498	Saf H3803
16	31,3	7,03605	11,5	2,07	6,782333	-0,25307	-9,26511	Saf H3803
17	31,55	7,08741	12	1,85	6,792666	-0,29387	-11,3584	Saf H3803

EK 2. 1000 mV elektriksel alanda yapılan deney sonuçları

18	29,83	6,734053	12	3,03	6,805444	0,071442	0,253531	1000 mV
19	29,8	6,72789	12	3,03	6,805111	0,077280	0,253531	1000 mV
20	30	6,768978	12	3,06	6,804777	0,035812	0,505393	1000 mV
21	30	6,768978	12	2,97	6,804111	0,035145	-0,25522	1000 mV
22	29,38	6,641605	12	3,36	6,804444	0,163104	2,937885	1000 mV
23	29,55	6,67653	12	3,14	6,800444	0,124068	1,169073	1000 mV
24	29,6	6,686802	12	3,1	6,798888	0,112212	0,838661	1000 mV
25	29,8	6,72789	12	3,02	6,797777	0,069936	0,169207	1000 mV
26	30,58	6,888133	12	2,9	6,797555	-0,09049	-0,85752	1000 mV
27	30,44	6,859371	12	2,85	6,798666	-0,06066	-1,29369	1000 mV
28	30,8	6,93333	12	2,57	6,800333	-0,13282	-3,83569	1000 mV
29	31	6,974418	12	2,44	6,805111	-0,16902	-5,07902	1000 mV

EK 3. 100 mV elektriksel alanda yapılan deney sonuçları

Deney No	Sic. (C)	Doyq.Kon. q/100qH2O	Sure (dak)	Alinan Krist. (qr)	Yatak Kon. q/100qH2O	Asiri Doyo. q/100q dC	Buvume Hizi (E-B m/s)	Ortam
30	29,8	6,72789	12	3,07	6,811333	0,083513	0,588981	100 mV
31	30,52	6,875806	12	2,75	6,810555	-0,06520	-2,18159	100 mV
32	30,2	6,810066	12	2,93	6,813333	0,003267	-0,59822	100 mV
33	30	6,768978	12	3,02	6,814111	0,045153	0,169207	100 mV
34	30,4	6,851154	12	2,83	6,813888	-0,03725	-1,46959	100 mV
35	31,06	6,986744	12	2,16	6,815777	-0,17067	-7,91548	100 mV
36	29,6	6,686802	12	3,15	6,825111	0,138500	1,251236	100 mV
37	29,4	6,645714	12	3,2	6,823444	0,178046	1,659466	100 mV
38	31,5	7,077138	12	1,92	6,821222	-0,25526	-10,5491	100 mV
39	31,6	7,097682	12	1,75	6,833222	-0,26376	-12,5507	100 mV
40	30,7	6,912786	12	2,63	6,847111	-0,06563	-3,27597	100 mV
41	29,2	6,604626	12	3,61	6,851222	0,247205	4,856498	100 mV
42	29,2	6,604626	6	3,3	6,844444	0,240394	4,926673	100 mV

EK 4. 1000 mV elektriksel alanda yapılan deney sonuçları

43	29,75	6,717618	12	3,03	6,841111	0,123645	0,253531	+1000 mV
44	29,9	6,748434	12	3	6,840777	0,092429	0	+1000 mV
45	30,16	6,801848	12	2,9	6,840777	0,038944	-0,85752	+1000 mV
46	30,33	6,836773	12	2,9	6,841888	0,005115	-0,85752	+1000 mV
47	30,5	6,871698	12	2,85	6,843	-0,02868	-1,29369	+1000 mV
48	30,7	6,912786	12	2,56	6,844666	-0,06807	-3,92982	+1000 mV
49	31	6,974418	12	2,31	6,849555	-0,12470	-6,36735	+1000 mV

EK 5. 1000 mV elektriksel alanda yapılan deney sonuçlar

Deney No	Sic. (C)	doym. kon q/100qH2O	Süre Alınan (dak)	Krist. (qr)	Yatak kons. q/100qH2O	Asiri Doym. q/100q dC	BUYUME HIZI E-B m/s	Ortam
50	31,2	7,015506	12	2,27	6,857222	-0,15803	-6,77347	-1000 mV
51	31	6,974418	12	2,41	6,865333	-0,10896	-5,37218	-1000 mV
52	30,67	6,906622	12	2,89	6,871888	-0,03472	-0,94435	-1000 mV
53	30,26	6,822392	12	3,08	6,873111	0,050744	0,672388	-1000 mV
54	30,16	6,801848	12	3,09	6,872222	0,070423	0,755614	-1000 mV
55	29,8	6,72789	12	3,11	6,871222	0,143537	0,921529	-1000 mV
56	29,6	6,686802	9,5	3,17	6,87	0,183534	1,787423	-1000 mV

EK 6. 15000 mV elektriksel alanda yapılan deney sonuçlar

57	30,73	6,918949	12	2,92	6,868111	-0,05081	-0,68445	15000 mV
58	30,6	6,892242	12	2,98	6,869	-0,02323	-0,16996	15000 mV
59	30,3	6,83061	12	3,06	6,869222	0,038627	0,505393	15000 mV
60	30,05	6,77925	12	3,01	6,868555	0,089385	0,084697	15000 mV
61	29,78	6,723781	12	3,3	6,868444	0,144872	2,463336	15000 mV
62	29,7	6,707346	12	3,34	6,865111	0,158014	2,780335	15000 mV
63	26,6	6,070482	7,5	3,24	6,861333	0,797155	3,172796	15000 mV

EK 7. 48000 mV elektriksel alanda yapılan deney sonuçlar

64	30,05	6,77925	12	3,12	6,858666	0,079479	1,004220	48000 mV
65	29,8	6,72789	12	3,23	6,857333	0,129611	1,902366	48000 mV
66	29,8	6,72789	12	3,3	6,854777	0,127048	2,463336	48000 mV
67	30,25	6,820338	12	3	6,851444	0,031116	0	48000 mV
68	30,2	6,810066	12	3,05	6,851444	0,041395	0,354546	48000 mV
69	29,8	6,72789	12	3,26	6,850888	0,123150	1,802711	48000 mV
70	30	6,768978	12	3,07	6,849	0,079084	0,495280	48000 mV
71	30,4	6,851154	12	2,98	6,847222	-0,00393	-0,14292	48000 mV
72	30,6	6,892242	12	2,93	6,847444	-0,04477	-0,50304	48000 mV
73	30,7	6,912786	12	2,9	6,848222	-0,06452	-0,72109	48000 mV
74	30,9	6,953874	12	2,79	6,849333	-0,10443	-1,53372	48000 mV

EK 8. 1000 ppm ve 5000 ppm mannitolü ortamda yapılan deney sonuçları

Denev No	Sic. (C)	doyg. kon g/100gH ₂ O	Sure Alinan (dak)	Krist. (gr)	Yatak kons. g/100gH ₂ O	Asiri Doyg. g/100g dC	Buvuma Hizi (E-8 m/s)	Ortam
75	29,68	6,703237	12	3,3 †	6,851666	0,148650	2,071442	1000 ppm Man.
76	29,6	6,686802	12	3,31 †	6,848333	0,161792	2,138285	1000 ppm Man.
77	30	6,768978	12	3,02 †	6,844888	0,075968	0,142288	1000 ppm Man.
78	30,22	6,814174	12	2,98 †	6,844666	0,030501	-0,14292	1000 ppm Man.
79	30,5	6,871698	12	2,9 †	6,844888	-0,02680	-0,72109	1000 ppm Man.
80	30,6	6,892242	12	2,98 †	6,846	-0,04622	-0,14292	1000 ppm Man.
81	30,8	6,93333	12	2,7 †	6,846222	-0,08703	-2,21464	1000 ppm Man.
82	31	6,974418	12	2,53 †	6,849555	-0,12470	-3,54333	1000 ppm Man.
83	29,31	6,627224	12	3,17 †	6,854777	0,228072	1,189923	5000 ppm Man.
84	29,38	6,641605	12	3,21 †	6,852888	0,211731	1,463687	5000 ppm Man.
85	29,52	6,670366	12	3,12 †	6,850555	0,180514	0,844458	5000 ppm Man.
86	29,8	6,72789	12	2,96 †	6,849222	0,121479	-0,28648	5000 ppm Man.
87	30,1	6,789522	12	2,93 †	6,849666	0,060180	-0,50304	5000 ppm Man.
88	30,29	6,828555	12	2,88 †	6,850444	0,021893	-0,86729	5000 ppm Man.
89	30,5	6,871698	12	2,63 †	6,851777	-0,01991	-2,75479	5000 ppm Man.
90	30,6	6,892242	12	2,61 †	6,855888	-0,03633	-2,91088	5000 ppm Man.
91	31	6,974418	12	2,53 †	6,860222	-0,11406	-3,54333	5000 ppm Man.
92	30,25	6,820338	12	2,89 †	6,865444	0,045126	-0,79411	5000 ppm Man.

† Isaretli deneyler 425-500 μ m boyutlu kristaller ile yapilmistir.
Deneylerde 3 gram asi kristali yataqa konmustur.

EK 9. 424-500 μ m fraksiyondaki kristallerin saf ortamdaki deney sonuçları

94	30	6,768978	8	3,59	7,04	0,271758	5,936397	Saf H3B03
95	30,06	6,781304	11	3,63	7,033444	0,252777	4,592381	Saf H3B03
96	30,21	6,812120	7	3,23	7,026444	0,214784	2,742372	Saf H3B03
97	30,31	6,832664	9	3,68	7,023888	0,191590	6,029596	Saf H3B03
98	31,08	6,990853	12	3,02	7,016333	0,025486	0,142288	Saf H3B03
99	31,2	7,015506	12	2,98	7,016111	0,000605	-0,14292	Saf H3B03
100	31,6	7,097682	12	2,82	7,016333	-0,08128	-1,31001	Saf H3B03
101	31,48	7,073029	12	2,96	7,018333	-0,05466	-0,28648	Saf H3B03
102	31,72	7,122334	12	2,86	7,018777	-0,10344	-1,01418	Saf H3B03
103	32	7,179858	12	2,56	7,020333	-0,15927	-3,30462	Saf H3B03

EK 10. 5 ve 100 ppm poliakrilamidli ortamda yapılan deney sonuçları

Deney No	Sic. (C)	doyg. kon g/100gH2O	Süre Alınan Krist. (dak)	Krist. (gr)	Yatak kons. g/100gH2O	Asiri Doyg. g/100g dC	Büyüme Hızı (E-B m/s)	Ortam
104	32	7,179858	12	2,69	7,025222	-0,15439	-2,29123	1 ppm PAA
105	31,7	7,118226	12	2,88	7,028666	-0,08947	-0,86729	1 ppm PAA
106	31,4	7,056594	12	2,98	7,03	-0,02658	-0,14292	1 ppm PAA
107	31,31	7,038104	12	3	7,030222	-0,00788	0	1 ppm PAA
108	31,2	7,015506	12	2,98	7,030222	0,014718	-0,14292	1 ppm PAA
109	31	6,974418	11,5	3,01	7,030444	0,056057	0,074319	1 ppm PAA
110	30,51	6,873752	12	3,42	7,030333	0,156826	2,864821	1 ppm PAA
111	30,73	6,918949	12	3,1	7,025666	0,106831	0,705238	1 ppm PAA
112	31,9	7,159314	12	2,62	7,024555	-0,13457	-2,83274	1 ppm PAA
113	31,54	7,085355	12	2,9	7,028777	-0,05654	-0,72109	1 ppm PAA
114	30,38	6,847045	12	3,25	7,029888	0,183178	1,735185	1 ppm PAA
115	30,1	6,789522	4	3,14	7,027111	0,238154	2,949252	1 ppm PAA
116	32,3	7,24149	12	2,39	7,025555	-0,21546	-4,68301	1 ppm PAA
117	32,18	7,216837	12	2,47	7,032333	-0,18416	-4,02648	5 ppm PAA
118	32	7,179858	12	2,73	7,038222	-0,14143	-1,98601	5 ppm PAA
119	31,68	7,114117	12	2,87	7,041222	-0,07284	-0,94065	5 ppm PAA
120	31,5	7,077138	12	2,96	7,042666	-0,03445	-0,28648	5 ppm PAA
121	31,2	7,015506	12	2,93	7,043111	0,027612	-0,50304	5 ppm PAA
122	31,01	6,976472	12	3,02	7,043888	0,067461	0,142288	5 ppm PAA
123	30,8	6,93333	12	3,15	7,043666	0,110458	1,052176	5 ppm PAA
124	30,33	6,836773	3	3,01	7,042	0,205648	0,284891	5 ppm PAA
125	30,53	6,877861	12	3,4	7,041888	0,164297	2,733895	5 ppm PAA
126	30	6,768978	12	3	7,037444	0,269189	0	100 ppm PAA
127	32	7,179858	12	2,67	7,037444	-0,14221	-2,44498	100 ppm PAA
128	31,7	7,118226	12	2,91	7,041111	-0,07705	-0,64824	100 ppm PAA
129	31,52	7,081246	12	2,98	7,042111	-0,03912	-0,14292	100 ppm PAA
130	31,1	6,994962	12	3,03	7,042333	0,047393	0,213196	100 ppm PAA
131	31	6,974418	12	3,05	7,042	0,067627	0,354546	100 ppm PAA
132	30,75	6,923058	12	3,08	7,041444	0,118526	0,565417	100 ppm PAA
133	30,58	6,888133	12	3,1	7,040555	0,152655	0,705238	100 ppm PAA
134	30,3	6,83061	8,5	3,22	7,039444	0,209271	2,162502	100 ppm PAA
135	30,45	6,861426	12	3,18	7,037	0,175882	1,258579	100 ppm PAA

BORİK ASİT BÜYÜME KİNETİĞİNE ELEKTRİKSEL ALAN VE SAFSIZLIKLARIN ETKİSİ

S.Tunca KONARI

ANAHTAR KELİMELEER: Borik asit, akışkan yatak, dentritik yapı, elektriksel alan, büyüme çözünme bölgesi

ÖZET: Bu çalışmada, borik asitin kristalizasyon kinetiğine etki edebileceği düşünülen safsızlıkların ve elektriksel alanın etkileri incelenmiştir. Bununla ilgili deneyler laboratuvar ölçüsünde akışkan yataklı bir kristalizörde gerçekleştirildi. Deneyler sırasında dentritik yapı ve elektriksel alanın bu yapıya etkileri incelenmiştir. Deneylerde, saf ortamda $-0.1 < \Delta C < 0$ bölgesinde çözünmenin eğrisel bir görüntü verdiği ve yine saf büyüme $-0.02 < \Delta C < 0$ bölgesinde büyüme ve çözünmenin olmadığı bir bölge görülmüştür. 100-1000 mV bölgesinde ki, borik asit daha yüksek çözünürlük hızına sahiptir. Akım yönü değiştirilmesi bir farklılık göstermemektedir. Ayrıca elektriksel alan gerilimi arttıkça çözünme-büyüme görülmeyen bölgesi daralmaktadır. Kristalizasyon ortamındaki mannitolun varlığı dentritik büyümeyi önleyememektedir.

EFFECT OF IMPURITIES AND ELECTRICAL FIELD ON THE KINETICS OF CRYSTALLIZATION OF BORIC ACID

S.Tunca KONARI

KEY WORDS: Boric acid, electrical field, fluidized bed, dentritical structure, growing-dissolving area

ABSTRACT: In this study, effect of impurities and electrical fields of the crystallization of boric acid are investigated. A laboratory scale fluidized bed crystallizer has been used in the experiments. In the results, in $-0.1 < \Delta C < 0$ area dissolution rate is not a linear function of concentration driving force. Between $-0.02 < \Delta C < 0.08$ concentration area, there is no growing and dissolution for 500-600 μ m fraction in pure solution. Changing of the direct current has not any effect on crystal rates of growth and dissolution. The presence of d-mannit on crystallization system can not suppress dentritical growth. Polyacryamide depress the dentritical growth.