

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BORAKS PENTAHİDRATIN TRANSİSYON SICAKLIĞI
ALTINDA KRİSTALİZASYON MEKANİZMASININ
ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Tülin GÖZMEN

66409
İ.C. Y. ÖZBİLİM KÜTÜPHANESİ
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Ocak 1997

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Nisan 1997

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ

Prof. Dr. İsmet GÜRGEY

Prof. Dr. Salih DİNÇER

Doç. Dr. G. Yıldız YÜKSEL

22.5.1997

NİSAN 1997

ÖNSÖZ

Türkiye bilinen bor mineral kaynakları açısından dünyanın en zengin ülkesidir. Boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat ticari olarak en önemli bor tuzlarıdır.

Bu çalışmada boraks pentahidratın aşırı doygun boraks çözeltilerinden transisyon noktası altında kristallendirilebilmesinin koşulları araştırılmıştır.

Bu çalışmayı bana tez konusu olarak veren ve çalışmalarım sırasında her türlü yardımı esirgemeyerek beni aydınlatan Sayın Prof.Dr. A.Nusret Bulutçu'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini benden esirgemeyen ve yaptığı olumlu katkılarla bana yol gösteren değerli Hocam Sayın Prof.Dr. Raşit Tolun'a teşekkür edebilmek benim için ayrıcalıktır.

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'ndeki çalışma hayatım boyunca bana yaptıkları olumlu katkı ve destekleri için tüm Kimya Mühendisliği Bölümü Başkanlarına teşekkür ederim. Çalışmam sırasında ve her zaman gösterdikleri yakın ilgi ve yardımlarından ötürü TÜBİTAK MKTAE Kimya Mühendisliği Bölümü elemanlarına, çalışmamın her aşamasında gösterdiği maddi ve manevi destekten ötürü kimya teknisyeni Sayın Enver İnce'ye ve bölümün diğer teknisyenlerine ayrı ayrı teşekkür ederim.

İ.T.Ü'de geçirdiğim zamanlarda yakın ilgilerini gördüğüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim dalı çalışanlarına teşekkür ederim.

Deneylerin şekillerinin çiziminde büyük özen gösteren Sayın Ahmet Gürsoy'a teşekkür ederim.

Son olarak tüm yaşantım boyunca ve bu çalışmam sırasında da her türlü maddi, manevi desteği benden esirgemeyen, bana her konuda yardımcı olan, yolumu aydınlatan anneme, kardeşlerime ve şimdi hayatta olmayan babama sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No.

ÖNSÖZ	ii
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1 GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2 BOR BİLEŞİKLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER	4
2.1 Poliborat İyonları	4
2.2 Boraks Dekahidrat, Di Sodyum Tetraborat Dekahidrat	8
2.3 Boraks Pentahidrat, Di Sodyum Tetraborat Pentahidrat	10
2.4 Kernit, Di Sodyum Tetraborat Tetrahidrat	12
2.5 Sodyum Borat Hidratların Yapısı ve Kristal Kimyası	13
BÖLÜM 3 KRİSTALİZASYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER	18
3.1 Aşırı Doymunluk	18
3.1.1 Aşırı doymunluğun tanımı	18
3.1.2 Aşırı doymun çözeltilerin hazırlanması	20
3.1.3 Maksimum aşırı doymunluk	21
3.1.4 Aşırı doymun çözeltilerin metastabil durumu	21
3.1.5 Metastabil bölge genişliği	22
3.1.6 Dış faktörlerin metastabil bölge genişliğine etkisi	23
3.1.7 Aşırı doymun çözeltilerin doğası	24
3.1.8 Metastabil bölge genişliğinin ölçme yöntemleri	24
3.2 Nükleasyon	27
3.2.1 Homojen nükleasyon	29
3.2.2 Heterojen ve ikincil nükleasyon	30
3.2.3 Nükleasyonu etkileyen faktörler	32
3.3 Kristal Büyümesi	33
3.4 MSMPR Tipi Kristalizör ile İlgili Açıklamalar	33

BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
4.1 Endüksiyon Periyodu Tayin Etme Çalışması	39
4.2 Politermal Yöntemle Boraksın Metastabil Bölge Genişliğinin Ölçülmesi	39
4.3 Kesikli Sistem Kristalizörde Kristalizasyon Deneyleri	43
4.4 Borik Asit İlavesi İle Yapılan Deneyler	74
4.5 Sodyum Hidroksit İlavesi İle Yapılan Deneyler	74
4.6 Etilen Glikol İlavesi İle Yapılan Deney	75
4.7 Basıncılı Reaktörde Yapılan Deneyler	75
4.8 Çözeltinin Isısal Geçmişinin Etkisini Görmek İçin Yapılan Deneyler	79
4.9 Polielektrolitlerin Etkisini Görmek İçin Yapılan Deneyler	79
4.10 MSMPR Tipi Kristalizör İle Yapılan Deneyler	80
4.11 Boru Tipi Kristalizör İle Yapılan Deneyler	82
BÖLÜM 5 SONUÇLAR	94
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	

SEMBOL LİSTESİ

	Birim
b : Soğutma hızı	$^{\circ}\text{C/saat}$
C : Herhangi bir anda çözelti konsantrasyonu	kmol.m^{-3}
C^* : Doygunluk çözelti konsantrasyonu	kmol.m^{-3}
C_{eq,T_1}^* : T_1 sıcaklığındaki denge konsantrasyonu	kmol.m^{-3}
C_{eq,T_2}^* : T_2 sıcaklığındaki denge konsantrasyonu	kmol.m^{-3}
ΔC_{max} : Maksimum aşırı doygunluk	kmol.m^{-3}
G : Kristal lineer büyüme hızı	m/s
ΔG : Homojen nükleasyon için serbest enerji değişimi	J
ΔG_{crit} : Heterojen nükleasyon için serbest enerji değişimi	J
J : Nükleasyon hızı	$\text{kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$
K_0 : Nükleasyon hız sabiti	$\text{kg}^{1-n}.\text{m}^{-3(1-n)}.\text{h}^{-1}$
L : Kristal tane boyutu	μm
n : Nükleasyon prosesinin mertebesi	-
n : Sayı yoğunluğu	adet.m^{-4}
n^0 : Nüklei yoğunluğu	adet.m^{-4}
Q : Hacımsal debi	m^3/h
S : Aşırı doygunluk oranı	-
t : Zaman	h
t_{ind} : İndüksiyon periyodu	h
T : Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$

T^*	: Doygunluk sıcaklığı	$^{\circ}\text{C}$
ΔT	: Mutlak aşırı soğuma	$^{\circ}\text{C}$
$\Delta T_{\max}$	: Maksimum aşırı soğuma	$^{\circ}\text{C}$
V	: Hacim	m^3
α	: Hacim şekil faktörü	-
ρ	: Yoğunluk	g/cm^3
δ	: Bağıl aşırı doygunluk oranı	-
ε	: Aşırı soğuma oranı	-
η	: Bağıl aşırı soğuma	-



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No.

Şekil 2.1	$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sistemi 30 °C	5
Şekil 2.2	$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin 25 °C'daki pH değerleri	5
Şekil 2.3	Toplam B_2O_3 konsantrasyonu 13.93 g/l olduğu zaman borun A $(\text{B}(\text{OH})_3)$, B $(\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4)^-$, C $(\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4)^-$, D $(\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_5)^{-2}$, E $(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4)^{-2}$ ve $(\text{B}(\text{OH})_4)^-$ arasında dağılımı	7
Şekil 2.4	Hidrate boraksların çözünürlük - sıcaklık eğrisi	9
Şekil 2.5	Üç hidratı olan bir bileşiğin alışımlı çözünürlük - sıcaklık eğrisinin şematik gösterimi	15
Şekil 3.1	Aşırı doymun çözeltilerin metastabil durumu	22
Şekil 4.1	Politermal yöntemle boraksın metastabil bölge genişliğinin ölçülmesi için kullanılan deney düzeneği	40
Şekil 4.2	Aşı kristal içermeyen ortamda boraksın soğutma hızı- aşırı soğuma eğrisi	41
Şekil 4.3	Boraks dekahidrat aşırı kristalleri içeren ortamda boraksın soğutma hızı - aşırı soğuma eğrisi	42
Şekil 4.4	Boraks pentahidrat aşırı kristalleri içeren ortamda boraksın soğutma hızı - aşırı soğuma eğrisi	42
Şekil 4.5	Aşı kristalsiz, boraks deka ve pentahidrat aşırı kristalli ortamda boraksın soğutma hızı - aşırı soğuma eğrilerinin karşılaştırma amacıyla aynı grafik üzerinde gösterilmesi	43
Şekil 4.6	Kesikli sistem kristalizasyon deneylerinde kullanılan deney düzeneği	44
Şekil 4.7	Deney 1'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	52

Şekil 4.8	Deney 2’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	53
Şekil 4.9	Deney 3’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	54
Şekil 4.10	Deney 4’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	55
Şekil 4.11	Deney 5’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	56
Şekil 4.12	Deney 6’da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	57
Şekil 4.13	Deney 7’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	58
Şekil 4.14	Deney 10’da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	59
Şekil 4.15	Deney 11’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	60
Şekil 4.16	Deney 12’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	61
Şekil 4.17	Deney 13’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	62
Şekil 4.18	Deney 14’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	63
Şekil 4.19	Deney 16’da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	64
Şekil 4.20	Deney 18’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	65
Şekil 4.21	Deney 19’da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	66
Şekil 4.22	Deney 20’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	67
Şekil 4.23	Deney 21’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	68

Şekil 4.24	Deney 22’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	69
Şekil 4.25	Deney 23’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	70
Şekil 4.26	Deney 24’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	71
Şekil 4.27	Deney 26’da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	72
Şekil 4.28	Deney 27’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	73
Şekil 4.29	Deney 31’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	77
Şekil 4.30	Deney 32’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	78
Şekil 4.31	Deney 33’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	79
Şekil 4.32	Deney 34’de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi	79
Şekil 4.33	MSMPR tipi kristalizör laboratuvar deney düzeneği	81
Şekil 4.34	MSMPR tipi kristalizörde 62 °C’da doymuş boraks çözeltisi ile çalışılırken üretilen boraks pentahidrat kristallerinin sayı yoğunluğu eğrisi	83
Şekil 4.35	MSMPR tipi kristalizörde 62 °C’da doymuş boraks çözeltisi ile çalışılırken üretilen boraks pentahidrat kristallerinin tane dağılımı eğrisi	84
Şekil 4.36	Boru tipi kristalizör laboratuvar deney düzeneği	86
Şekil 4.37	Boru tipi kristalizörde 30 lt/saat besleme hızı ile elde edilen kristallerin tane boyut dağılımı	89
Şekil 4.38	Boru tipi kristalizörde 15 ve 5 lt/saat besleme hızlarında elde edilen kristallerin tane boyut dağılımı	90
Şekil 4.39	Boru tipi kristalizörde 51 °C çıkış sıcaklığında büyüme hızlarının bekleme süresi ile değişimi	91

Şekil 4.40 Boru tipi kristalizörde 51 °C çıkış sıcaklığında elde edilen çözelti konsantrasyonunun bekleme süresi ile değişimi

92



TABLO LİSTESİ

Sayfa No.

Tablo 2.1	Borik asit, boraks dekahidrat ve boraks penta-hidratın organik çözücülerdeki çözünürlüğü	11
Tablo 3.1	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 'nun nükleasyon parametreleri ve metastabil bölge genişliği	28
Tablo 4.1	60 °C'da doymuş boraks çözeltilerinin değişik soğutma hızlarında aşırı soğuması	41
Tablo 4.2	200 devir/dakika karıştırma hızı toplu sonuçları	47
Tablo 4.3	300 devir/dakika karıştırma hızı toplu sonuçları	49
Tablo 4.4	400 devir/dakika karıştırma hızı toplu sonuçları	50
Tablo 4.5	Deneylerin BPH nükleasyon ve BDH ani kristalizasyon sıcaklıkları	51
Tablo 4.6	Basıncılı reaktörde yapılan deneylerin sonuçları	76
Tablo 4.7	Deneylerde kullanılan polielektrolitlerin özellikleri	79
Tablo 4.8	Polielektrolit ilavesi ile yapılan deneylerin sonuçları	80
Tablo 4.9	Boru tipi kristalizör deney sonuçları	88

ÖZET

Bu çalışmada boraks pentahidratın $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin çözünürlük-sıcaklık ilişkisinde varolan 60.8°C civarındaki transisyon noktasının altında kristalizasyon koşulları incelenmiştir.

Ön deneyler Etibank'ın Kırka tesisinde üretilen boraks pentahidrat kullanılarak yapılmış, ancak bu deneyler boraks pentahidratın yüksek Ca, Mg içeriği nedeniyle başarılı olmamıştır.

Daha sonra laboratuvarında saf boraks dekahidrat hazırlanmış, bu hazırlanan boraks dekahidrat ile $90-95^\circ\text{C}$ da doymuş boraks çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler belirli soğutma hızları ile soğutulmuş boraks pentahidratın kristalizasyon koşulları incelenmiştir.

Bu amaçla değişik boyutlarda kristalizör ve değişik tipte karıştırıcılar denenmiş, optimum olarak belirlenen cihaz sistemi ile 100-200-300-400 devir/dakika karıştırma hızlarında ve $10-20-30^\circ\text{C/saat}$ soğutma hızlarında deneyler yapılmış ve optimum proses koşulları deneysel kısımda tanımlanan kristalizör sisteminde, 200 devir/dakika karıştırma hızı ve $20-30^\circ\text{C/saat}$ soğutma hızı olarak bulunmuştur.

Ayrıca sistem üzerine etkisini görmek için bazı polielektrolitler, borik asit ve sodyum hidroksit ilavesiyle deneyler yapılmıştır. İncelenen polielektrolitlerin boraks pentahidratın düşük sıcaklıklarda elde edilmesine yardımcı olmadığı görülmüştür. Borik asit ilavesi boraks pentahidratın nükleasyonunu ve kristalizasyonunu önlemiş ve düşük sıcaklıklarda boraks dekahidrat kristallenmiştir. Sodyum hidroksit ilavesi ise boraks pentahidrat nükleasyon ve kristalizasyonunu hızlandırmış ve $50-60^\circ\text{C}$ arasında boraks dekahidrat kristallenmiştir.

Endüstriye uygulanabilirliği açısından çalışılan kesikli kristalizör tipi dışında MSMPR ve boru tipli kristalizörlerde aynı amaçla denenmiştir. MSMPR tipi kristalizör ile yapılan deneyler bu tip kristalizörün amaca uygun olmadığını göstermiştir. Boru tipi kristalizör deneylerinde laboratuvarında sağlanan koşullarda sistem ancak 47°C 'ta inilebilmesine izin vermiş ve bu sıcaklıkta elde edilen ürün boraks pentahidrat olmuştur. Ayrıca bu tip kristalizörde yüksek kristal büyüme hızları elde edilmiştir.

SUMMARY

Turkey has one of the largest boron minerals reserves in the world. Two of the most commercially important boron compounds are borax decahydrate and borax pentahydrate. Production of these two boron compounds are handled by Etibank in Turkey. In Etibank's Kirka plant tincal mineral (raw borax pentahydrate) is dissolved at 90-95°C and separated from its clay and mother liquor is then crystallized. The slurry leaves the crystallizer at 66°C and is centrifuged to separate the crystals from the solution. Mother liquor which has a high concentration of borax is then recycled back to the tincal dissolution tank. This decreases the production rate of the whole process.

An investigation of the solubility-temperature relationship of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system, one can see that there is a possibility for crystallization of borax pentahydrate below the transition point of 60.8°C.

In this study first Kirka plant's borax pentahydrate was dissolved at 90-95°C, and cooled down at different rates, but high amounts of Ca and Mg cause Ca, and Mg borate precipitation and these precipitates act as nucleation centers which enhance borax decahydrate crystallization.

Because of this foreign ion effect, Kirka's borax pentahydrate was first dissolved at 90-95°C, Ca and Mg carbonates were precipitated by the addition of sodium carbonate. The slurry was filtered and recrystallized twice. Two batches of borax decahydrate were prepared in this manner to be used in all experiments. The first batch of borax decahydrate contained 2.5 ppm Ca, 2.5 ppm Mg, 52 ppm total organic carbon and 520 ppm Si whereas the second batch of borax decahydrate contained 5.6 ppm Ca, 3.8 ppm Mg, 50 ppm total organic carbon and 520 ppm Si. Ca and Mg analyses were performed by HITACHI model 180-80 atomic absorption spectrophotometer, total organic carbon analyses were performed by SCHIMADZU model TOC-500 total organic carbon analyzer and Si analyses were performed by THERMO JARELL ASH model Atomscan sequential plasma type ICP spectrophotometer.

By using recrystallized borax decahydrate, saturated borax solutions were prepared at 90 °C and a number of experiments were carried out. Saturated solutions of borax were cooled down by certain cooling rates. Several sized laboratory glass crystallizers and different shaped stirrers were tried. Optimum conditions were obtained with 1 lt glass reactor of Wertheim Normschliff and 5 cm diameter paddle type stirrer. With this crystallizer system mixing rates of 100, 200, 300, and 400 rpm and cooling rates of 10, 20, and 30 °C/hour were studied.

During dissolution of borax, temperatures were raised slowly and saturation concentrations at the beginning of the experiments were determined. During cooling, starting from 60 °C, for every 10 °C decrease samples were taken from crystals and solutions and B₂O₃ and Na₂O analysis were carried out for both crystals and solutions. Na₂B₄O₇ concentrations of the solutions were shown on the solubility temperature curve of the hydrates of borax. By this way a path followed by the solution's concentrations was determined.

With 100 rpm and 20 °C/hour borax decahydrate crystallised out at 6.5 °C. But this mixing rate was not sufficient enough to hold the crystals in suspension. Crystals were classified in the crystallizer as larger crystals at the bottom and fines are at upper levels of the crystallizer. Larger crystals plugged out the outlet of the crystallizer and to take samples to follow up the process was not possible. For this reason, in spite of obtaining positive results, other experiments were not carried out at this mixing rate.

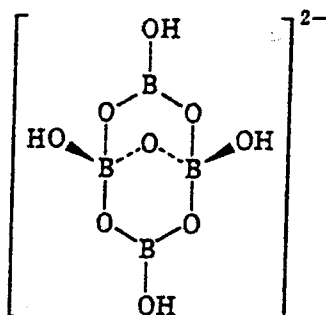
Instantaneous borax decahydrate crystallization were detected easily by the instantaneous temperature rise of the crystallizer due to the highly exothermic heat of crystallization of borax decahydrate.

In the experiments at 200, 300, and 400 rpm and cooling rate of 10 °C/hour, and also at 300, 400 rpm and 10, 20, and 30 °C/hour, below transition point, between 50-55 °C, borax decahydrate crystallized. Only at 300 rpm and 30 °C/hour borax decahydrate crystallization was obtained between 30-40 °C. These results can be expected from the theory of crystallization, higher mixing rates and lower cooling rates decrease the width of the metastable region.

The best results were obtained by 100 - 200 rpm and cooling rate of 20 - 30 °C/hour. At these conditions borax decahydrate crystallization temperature was as low as 2 °C. And even at this temperature, before borax decahydrate crystallization, the crystals obtained were still borax pentahydrate. The composition of the solutions always followed a path quite above the borax pentahydrate saturation curve showing that solutions remain supersaturated.

To change the compositions of borax solutions through the boric acid or metaborate side still remaining in the region of borax decahydrate, 0.3, 0.5, 1% boric acid addition or 0.2, 0.5, 1% sodium hydroxide addition into the solutions were investigated. Experiments showed that by the addition of boric acid, instantaneous borax decahydrate crystallization was obtained, without borax pentahydrate nucleation and crystallization or with borax pentahydrate nucleation without crystallization. So that small amounts of boric acid addition inhibits the nucleation and crystallization of borax pentahydrate. In contrast to this result the addition of small amounts of sodium hydroxide promotes the nucleation and crystallization of borax pentahydrate and around 50 °C borax decahydrate crystallizes.

During the batch crystallization experiments, sometimes B_2O_3 content of borax pentahydrate crystals were found to be more than 49%. Borax ion schematically can be shown as given below.



The unexpected analytical results and this structure gave an idea that there may be polymerization of borax ion as a mixture of dimers and trimers which stays metastable in the supersaturated solutions. Otherwise the literature value of 4.67 moles of water of crystallization is not the only form and also some borax tetrahydrate can be present. The X-ray analysis showed some minor deviations, but these deviations were not good enough to prove this.

It was thought that higher temperatures may promote the polymerization. So that experiments at pressurized vessel (PARR, Pressure Reaction Apparatus, Model Type A 3039-71) were performed. Experiments were made at two different temperatures, 115 and 125 °C, and borax solution was saturated at approximately 90 °C. After removing the pressure, the temperature of the solution was 85-86 °C and solution contained nuclei. During cooling period, samples were withdrawn at 66 and 56 °C. Borax decahydrate crystallization took place at 53 °C in all the experiments. Solution concentrations had exactly the same values with borax pentahydrate saturation curve. These results were opposite of what was expected and analysis of crystals gave B_2O_3 values which did not support the idea of the polymerization.

Some experiments were made with the addition of small amounts of polyelectrolytes to see if there is a positive effect on metastable crystallization of borax pentahydrate. For this aim cationic polyelectrolytes F0 4115 and F0 4650 by SNF, anionic polyelectrolyte Superfloc A-130 and nonionic polyelectrolyte Superfloc N-100 by Cyanamid were investigated. Polyelectrolytes were added into the solution as 50 ppm in final solution. This solution prepared at 90-95 °C cooled down with 20 °C/hour at 200 rpm and borax pentahydrate nucleation and borax decahydrate spontaneous crystallization temperatures were determined. No specific effect of the polyelectrolytes investigated has been found on metastable crystallization of borax pentahydrate.

Batch crystallization experiments showed that metastable crystallization of borax pentahydrate is possible. To see if continuous metastable crystallization of borax pentahydrate is possible MSMPR (mixed suspension mixed product removal) and pipe type crystallization experiments were carried out.

MSMPR type crystallizer used in the experiments was made of plexiglas and had 2 liters volume. A cooling coil placed at the center of crystallizer played also a role as a draft tube, its diameter was 75 and height was 70 mm and an impeller with four blade and 60 mm diameter had been used as a stirrer. At pre-experiments several mixing rates were observed and most appropriate flowlines were obtained with 560 rpm. Feed solution was prepared in the 70 liters jacketed stainless steel reactor. This feed tank temperature kept at approximately 90 °C. At this type crystallizer feeding and product removal rates must be continuous and constant. Feeding had been done with peristaltic pump. However laboratory sized crystallizer is small in volume so that suspension between 95-105 % of total volume has been withdrawn intermittently for product removal. Feeding rate was 4lt/hour so that retention time was 0.5 hours. 8 times of retention time accepted sufficient to reach equilibrium conditions. At the end of this period a characteristic sample was withdrawn, crystals were washed with acetone saturated with borax, dried in air and sieve analysis were made, and population balance theory was applied.

In the initial experiments main tank was kept at 90 °C and MSMPR was kept at 62.5 ± 0.5 °C to remain at borax pentahydrate side to see whether MSMPR conditions were satisfied or not and the experiments showed that MSMPR conditions were satisfied well. In the following experiments main tank was kept at 90 °C and MSMPR kept at 55 ± 0.5 °C to remain below transition point where borax decahydrate is stable. In these experiments always approximately in half an hour borax decahydrate crystallized out. These experiments showed that at MSMPR conditions created in the laboratory, borax pentahydrate metastable crystallization cannot be obtained and below transition point where borax decahydrate is stable phase, equilibrium conditions has been reached.

However, batch crystallizer experiments showed that metastable crystallization of borax pentahydrate was possible and even at very low temperatures, borax pentahydrate was obtained. According to these results, during the crystallization where borax pentahydrate seed crystals exist, there are two forces effecting the crystallization. The first one is the force which is necessary for crystal growth of borax pentahydrate and it depends on the difference between the borax concentration of the solution and the metastable saturation concentration of borax pentahydrate. However for the crystallization of borax decahydrate, first decahydrate must nucleate and then these nuclei must grow. The force for this two step process is the difference between the solution's borax concentration and saturation concentration of borax decahydrate at that temperature. Another mechanism for borax decahydrate crystallization is the conversion of metastable borax

pentahydrate crystals to stable borax decahydrate crystals. Batch reactor experiments indicated that this transformation is not easy. To see that if industrial application of the obtained results is possible, continuous crystallization experiments with a pipe type crystallizer were done. The crystallizer is a jacketed pipe which is cooled countercurrently with cooling medium to give the desired temperature profile and cooling rate. With this type crystallizer, if the system permits, it is possible to work at every degree of supersaturation.

To model this system two factors has been considered. The first one is to give the system a certain supercooling. According to previous data, this cooling rate must be over 20 °C\hour. The second factor is to keep seed and growing crystals in suspension. This rate which prevents deposition of crystals must be over 2 m\sec. To obtain this rate laboratory crystallizer's pipe diameter must be quite small and the length of the pipe must be sufficient for necessary cooling of the solution. However, at very thin pipes seed crystals plug the pipe and the outlet of the pipe. So that at the initial experiments, pipes with 16 mm diameter and 1.40 m length were arranged with angles having total height of 3.5 m. At this system up to 30 lt\hour feeding rate crystal moved from the surfaces by rolling over and stucked to surfaces on which are relatively cool. So that at the following experiments two pipes with 16 mm diameter placed vertically having 2.80 m total height. Even at these experiments deposition at cool surfaces and plugging of the pipe outlet were not prevented.

The feed solution which contained approximately 18% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and 3% borax pentahydrate seed crystals with particule size smaller than 150 μ fed to the pipe with peristaltic pump at a certain rate. System permitted to work down to 47 °C, at this temperature the outlet of the pipe had been plugged. The product obtained at this temperature was borax pentahydrate.

The experiment for 30 lt\hour feed rate average particle size has been grown to 160 μ level showing that there was an important particuler growth in the system. For this experiment crystal growth rates at 51 °C was $6.2 \cdot 10^{-7}$, and at 47 °C with time difference were $1 \cdot 10^{-6}$ and $1.6 \cdot 10^{-6}$ m\sec respectively. These rates obtained for metastable crystallization of borax pentahydrate were quite higher than the rates of 10^{-8} found by Sayan [42] for the crystallization of borax pentahydrate above transition point where pentahydrate is stable phase. The crystal growth rates at feeding rates of 15 lt\h and 5 lt\h were $2.4 \cdot 10^{-7}$ and $9.2 \cdot 10^{-8}$ m\sec respectively.

According to results obtained from these experiments pipe type crystallizer for metastable borax pentahydrate crystallization must work under the following conditions:

- a) The retention time must be maximum 7 minutes.
- b) The solution flow rate must be over 2 m\sec.

c) When seed crystals exist and nucleation has been prevented product crystals average particular size can be obtained from following equation:

$$m_1 \setminus m_0 = (L_1 \setminus L_0)^3$$

Here m_0 is the seed crystals amount, m_1 is the seed crystals plus product amount, L_0 is an average size of seed crystals, L_1 is an average size of product crystals.

Similar calculations can be made by using McCabe's ΔL law, if seed crystals sieve analysis is known.

d) The lowest crystallization temperature is restricted by the pipe geometry, the solution flow rate and cooling medium temperature.

e) There must not be other surfaces rather than borax pentahydrate seed crystals in crystallizing surfaces.

The results of this study are summarized below:

- Etibank's Kirka plant's borax pentahydrate was not appropriate for metastable crystallisation of borax pentahydrate, due to high content of Ca and Mg.
- During the cooling period the solution follows a path quite above the solubility curve cited in the literature and remains supersaturated.
- During the experiments at optimum conditions mentioned above borax pentahydrate remains metastable to borax decahydrate.
- In the appropriate crystalliser system optimum conditions for the lowest borax decahydrate crystallization temperature when borax pentahydrate crystals were present, were found to be at 200 rpm and 20 - 30 °C/hour cooling rate.
- At optimum conditions crystals obtained at 2°C were still borax pentahydrate.
- Polyelectrolytes investigated have no specific effect on this metastable crystallization.
- With boric acid present decahydrate crystals were still obtained at low temperature. The nucleation and crystallisation of borax pentahydrate, however, were greatly inhibited which is not acceptable for our purpose.
- A small amount of sodium hydroxide addition, however, favour the crystallization of decahydrate which occurs immediately below the transition point.

- At some analysis over 49% of B_2O_3 were found in borax pentahydrate, showing that possibly 4.67% of water of crystallisation cited in the literature is not the only form and probably there is also some formation of borax tetrahydrate in different amounts.
- MSMPR type crystallizer conditions created at the laboratory were not appropriate for the metastable crystallization of borax pentahydrate.
- With the pipe type crystallizer working at conditions cited above it is possible to perform metastable borax pentahydrate crystallization.



BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Ticari olarak en çok önem taşıyan bor tuzları boraks dekahidrat ve boraks pentahidrattır. Ülkemiz bilinen bor mineral kaynakları açısından dünyanın en zengin ülkesidir. Bor minerallerinden bor tuzları üretimi Etibank tarafından gerçekleştirilmektedir. Etibank'ın Kırka tesislerinde tinkal minerali 90-95°C da çözülmekte, çözelti kilinden ayrılmakta ve boraks pentahidrat kristalizörüne gitmektedir. Boraks pentahidrat kristallerinden santrifüjde süzülerek ayrılan ana çözelti sistemi 66°C da terketmektedir. Tesis kurulurken planlanan haliyle bu ana çözeltinin boraks dekahidrat kristalizörüne gitmesi ve düşük sıcaklıklara kadar soğutularak boraks dekahidrat üretilmesi gerekir. Fakat daha fazla su taşınması nedeniyle boraks dekahidratın satış potansiyeli çok yüksek değildir. Bu nedenle ana çözelti baştaki tinkal çözme tankına geri dönmektedir. Sonuç olarak yaklaşık %18 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli ana çözelti sistemdeki en düşük konsantrasyonlu çözeltidir. Boraks pentahidrat sisteminde sistemin su dengesi kritik olup katı atıkların su ile yıkanma olasılığı yoktur. Tek yıkama vasıtası olan ana çözeltinin yüksek boraks içeriği kayıpların artmasına neden olmaktadır. Bu ana çözelti çözme esnasında en yüksek %30 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ konsantrasyonuna kadar derişikleştirilebileceği için ana çözeltideki boraks konsantrasyonu arttıkça sistemin toplam üretim kapasitesi düşmektedir. Kayıpların azaltılması ve üretim kapasitesinin artırılması için tek yol ana çözeltideki boraks konsantrasyonunun düşürülmesidir. Bunu sağlamak için ya boraks dekahidrat üretimi yapılması ya da boraks pentahidrat üretiminin daha düşük sıcaklıklara kadar sürdürülmesi gerekmektedir. Yukarıda açıklanan nedenlerle boraks dekahidrat üretimi

ekonomik açıdan uygun görülmediği için ikinci yolun olabilirliğinin incelenmesi gerekmektedir.

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin çözünürlük-sıcaklık ilişkisi incelendiğinde 60.8°C civarında bir transisyon noktası vardır. Bu sıcaklığın üstünde aşırı doymun çözeltilerden boraks pentahidrat kristallenmekte, bu sıcaklığın altında ise boraks dekahidrat kristallenmektedir. Yine $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin çözünürlük-sıcaklık ilişkisi incelendiğinde boraks pentahidratın 60.8°C 'ın altında metastabil olarak kristallendirilebildiği görülmektedir.

60.8°C üzerinde kristallenen boraks pentahidrat gerçekte metastabil olarak kristallenmektedir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda boraks tetrahidrat stabil katı fazdır. Ancak kristalizasyon hızının düşük olması nedeniyle kristallenmemekte ve onun yerine kristalizasyon hızı yüksek olan boraks pentahidrat metastabil olarak kristallenmektedir. 60.8°C 'ın altındaki sıcaklıklarda kristalizasyon hızı yüksek olan boraks dekahidrat stabil katı faz olarak kristallenirken boraks pentahidratın kristalizasyon eğilimi düşmektedir. Ancak uygun koşullar yaratıldığında bu bölgede boraks pentahidratın kristallendirilebilmesi mümkündür. Gerçekten de boraks pentahidratın nükleasyon hız ölçümlerinde nükleasyona uğramış boraks çözeltilerinin daha düşük sıcaklıklara soğutulması sırasında ne bir faz transformasyonu ne de boraks dekahidrat nükleasyonu olmaksızın oldukça düşük sıcaklıklara kadar soğutma imkanının olduğu gözlemlenmiştir.

Bu bilgilerin ışığında bu çalışmanın temel amacı boraks pentahidratın metastabil olarak kristallendirilebilme koşullarının belirlenmesi olmuştur.

Böylece endüstriye uygulanabilir bir yol bulunabilirse boraks pentahidrat tesisi üretim kapasitesinde önemli bir artış olacaktır. Çalışmanın endüstriye daha az önemli derecede başka bir katkısı daha vardır. Boraks pentahidrat tesisinde santrifüjde ana çözeltiden ayrılan pentahidrat lapası hala üzerinde bir miktar ana çözelti taşımakta ve kurutuculara kadar gitme aşamasında

önemli derecede soğumaktadır. Bu nedenle boraks pentahidrat kristalleri üzerinde bir miktar boraks dekahidrat kristalleri taşımaktadır. Boraks pentahidrat varlığının boraks dekahidrat oluşum mekanizmasına etkileme şeklinin bilinmesi bu açıdan da bir yarar sağlayacaktır.



BÖLÜM 2

BOR BİLEŞİKLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Poliborat iyonları

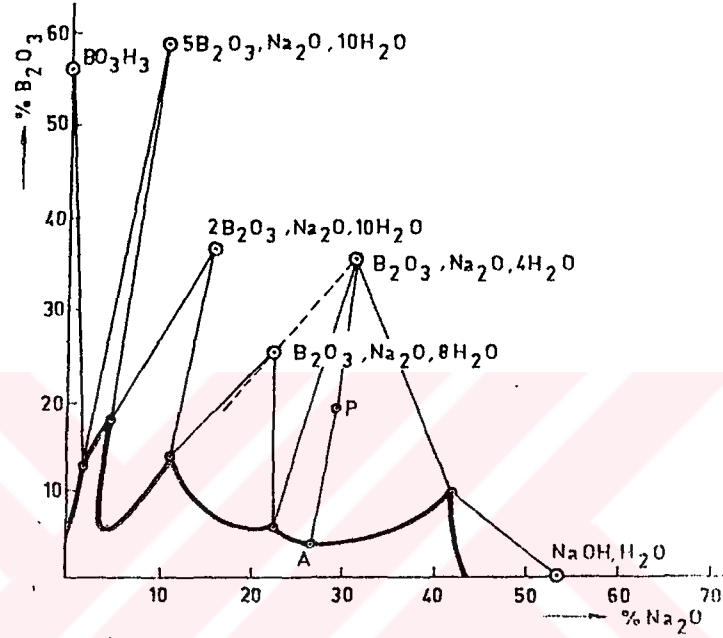
Borik asit 0.1 M' den daha seyreltik çözeltilerde monomeriktir. 0.1 M'den daha derişik borik asit çözeltilerinde, borik asit ile metaborat arasındaki çözeltilerde ise polimerik türler diğeri bir deyişle poliborat iyonlarının oluşabildiğine dair çok iyi kanıtlar vardır. Bu polimerik iyonların serbest borik asit molekülleri $B(OH)_3$ ve monoborat iyonları $B(OH)_4^-$ arasından su çıkması ile oluştuğı kabul edilmektedir. Literatürde polimerizasyon ile ilgili kanıtların çözünürlük verilerinden, termokimyadan, borun dağılım dengesinden, donma noktasından, pH verilerinden ve kızılötesi spektrumundan elde edildiğı görülmektedir [1].

Doygun borik asit çözeltilerine boraks ilave edildiğı zaman veya doygün boraks çözeltilerine borik asit ilave edildiğı zaman, çözeltilde yüzde B_2O_3 olarak ölçülen çözünürlük büyük ölçüde artmaktadır [1] (Şekil 2.1). Aynı davranış lityum ve potasyum boratlarda da görülmektedir. Bu çözünürlük artışı çözeltilde poliborat iyonlarının oluşmasının bir kanıtıdır. Polimerizasyon çözeltilerden borik asit moleküllerinin veya borat iyonlarının giderilmesine neden olur, bunlar katı ile dengededir ve bu nedenle daha fazla boraks veya borik asit çözünür.

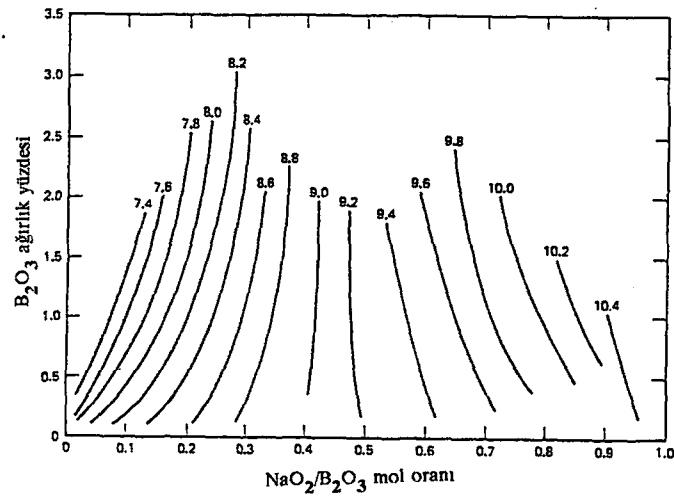
Bir mol B_2O_3 için 0.18 mol Na_2O içeren borik asit ile doygün çözeltilerde Şekil 2.2' den hesaplanan pH değeri 7.5'dan düşüktür. Bu nedenle serbest

monoborat iyonu konsantrasyonunun serbest borik asit konsantrasyonuna oranı çok küçüktür ve aşağıdaki denkleme uyar:

$$\frac{(\text{B}(\text{OH})_4^-)}{(\text{H}_3\text{BO}_3)} = \frac{(6 \cdot 10^{-10})}{(\text{H}^+)} \quad (2.1)$$



Şekil 2.1 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemi 30 °C



Şekil 2.2 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminin 25 °C daki pH değerleri

Bu nedenle bu çözeltilerdeki serbest borik asit konsantrasyonu aktivite ile ilgili hususlar hariç olmak üzere borik asidin sudaki çözünürlüğüne eşit olmalıdır. Bundan dolayı bu çözeltilerde doygun saf borik asit çözeltilerinden daha fazla bulunan borik asit poliborat iyonları halinde bulunmalıdır. Auerbach [2] boraks çözeltilerindeki borik asidin çözünürlüğünden bu bölgede poliborat iyonlarının her bir tek değerli negatif iyon için 4-5 atom bor içerdiğini hesaplamıştır. İletkenlik ve donma noktası ile yapılan çalışmalarda %3 borik asit içeren çözeltilerde kompleksin muhtemelen pentaborat olduğu gösterilmiştir [3,4].

Poliborat iyonlarının varlığı sodyum metaborat çözeltilerine borik asit ilave edildiği zaman ısı açığa çıkması ile de gösterilmiştir [5]. Bu nedenle poliborat iyonlarının oluşumu ekzotermiktir.

$B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ karışımları klasik tampon sistemleri oluşturur ve çözeltinin pH'ı asit-tuz oranı ile yönetilir:

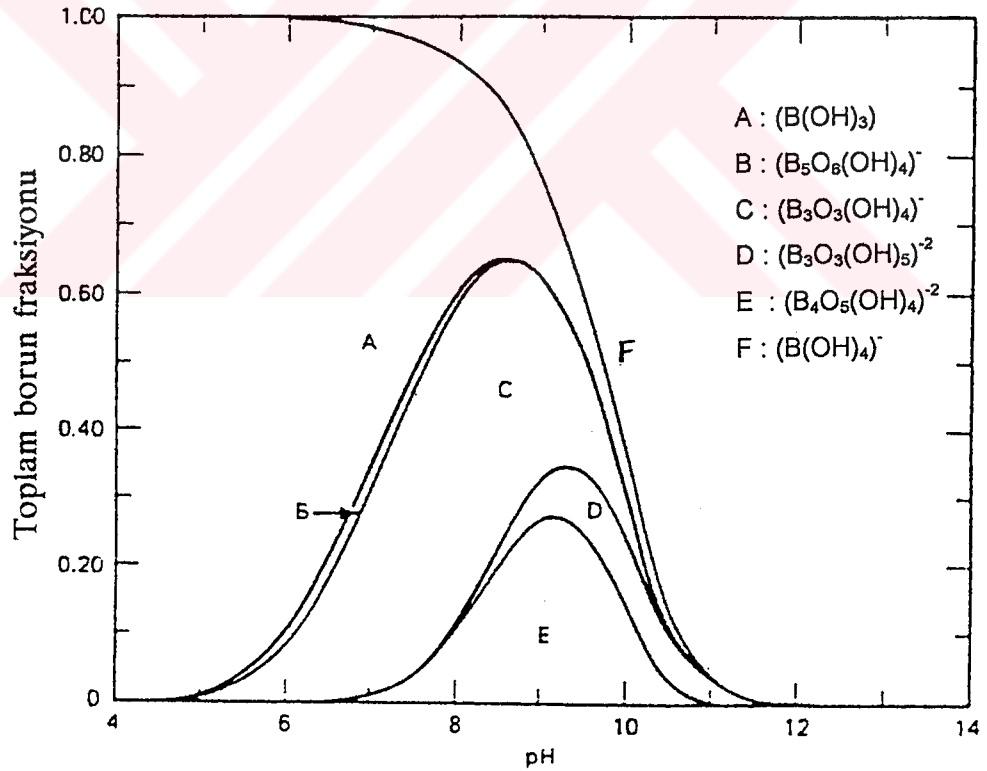
$$(H^+) = K_a (B(OH)_3) / (B(OH)_4^-)$$

Bu bağıntı hemen hemen bütün sodyum veya potasyum boratlar için doğrudur ve örneğin boraks için $B(OH)_3:B(OH)_4^- = 1$ olup, pH geniş bir konsantrasyon aralığında 9 civarında kalır. Bununla beraber 9 dan çok daha büyük veya küçük pH değerlerine sahip çözeltiler için pH seyreltme ile Şekil 2.2 de görüldüğü gibi değişir [6,7].

Bu anormal pH davranışı poliboratların varlığından etkilenir, çözeltiler seyrelince poliboratlar $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ 'e dissosiyeler. pH 9'un altında pH seyreltme ile artar ve pH 9'un üstünde bunun tersi doğrudur. Bu olay muhtemelen polimerik ve monomerik türlerin denge konsantrasyonlarındaki değişim ve bağıl asitliklerin bileşik etkisi ile oluşmaktadır. $Na_2O:B_2O_3$ mol oranı 0.41 ve pH 8.91'de pH konsantrasyondan bağımsızdır. Bu oran ve buna bağlı olan pH'a borat çözeltilerinin izohidrik noktası denir [1].

Metal tuzlarının özellikle toprak alkali kation veya halojenürlerin bulunması poliborat dengesinde bir sapmaya neden olur. Bu bor - oksijen türlerinin karşılıklı etkileşimi veya çözücü olan suyun aktivitesindeki değişme nedeniyledir [6]. Carpeni ve Souchay [8] borat çözeltilerinin pH'ındaki değişimleri HBO_2 , HB_2O_4^- ve B_5O_8^- 'in dengede olduklarını kabul ederek açıklamaktadır. Lefebvre [1] pH çalışmalarından HB_2O_4^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, HB_4O_7^- ve B_5O_8^- iyonlarının varlığına karar vermiştir. Bye [1] izohidrik noktada polimerizasyonun maksimum olduğu sonucuna varmıştır.

Ingri ve diğerleri [9] seri halindeki pH çalışmalarından $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ türleri ve $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ ve $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ polianyonları için denge sabitleri hesaplamıştır.

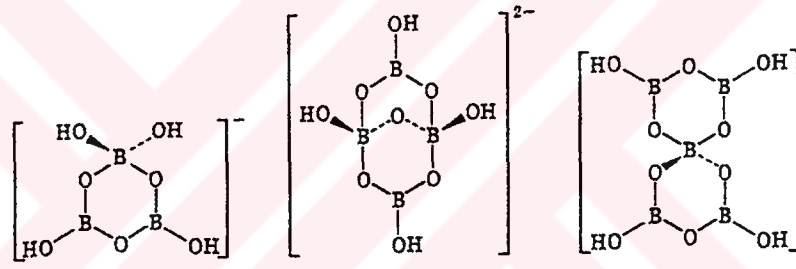


Şekil 2.3 Toplam B_2O_3 konsantrasyonu 13.93 g/l olduğu zaman borun A, B, C, D, E ve F arasında dağılımı, verilen bir pH'ta toplam borun fraksiyonları çizilen düşey çizginin bölümleri ile gösterilebilir.

Bu türlerin relatif dağılımları pH'ın fonksiyonu olarak Şekil 2.3'te [6] görüldüğü gibidir. Buradan açıkça görülmektedir ki üç, dört, beş bor atomu içeren türler ortadaki pH değerlerinde ağırlıklıdır. Toplam anyonik yük ve bir iyondaki borların sayısı arasındaki oran pH'ın artması ile artmaktadır.

Çözeltilerdeki bu poliborat iyonlarının yapısı muhtemelen hepsi bilinen yapıdaki eşdeğer kristal hidrate borat tuzlarında bulunan poliborat iyonları ile aynıdır. Raman ve Bnmr11 [6] spektral çalışmaları bu türlerden üçünün varlığını kanıtlamıştır: triborat (1) , $[B_3O_3(OH)_4]^-$, tetraborat (2) , $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ ve pentaborat (3) , $[B_5O_6(OH)_4]^-$ polianyonları

Şematik yapılar



Şematik yapılar çözelti spektrası ile elde edilen sonuçlar ve yapıları belirli olan katı boratlar arasındaki benzerlik nedeni ile bu şekilde gösterilmektedir. Sulu çözeltilerde çeşitli poliborat türleri arasında hızlı bir denge vardır.

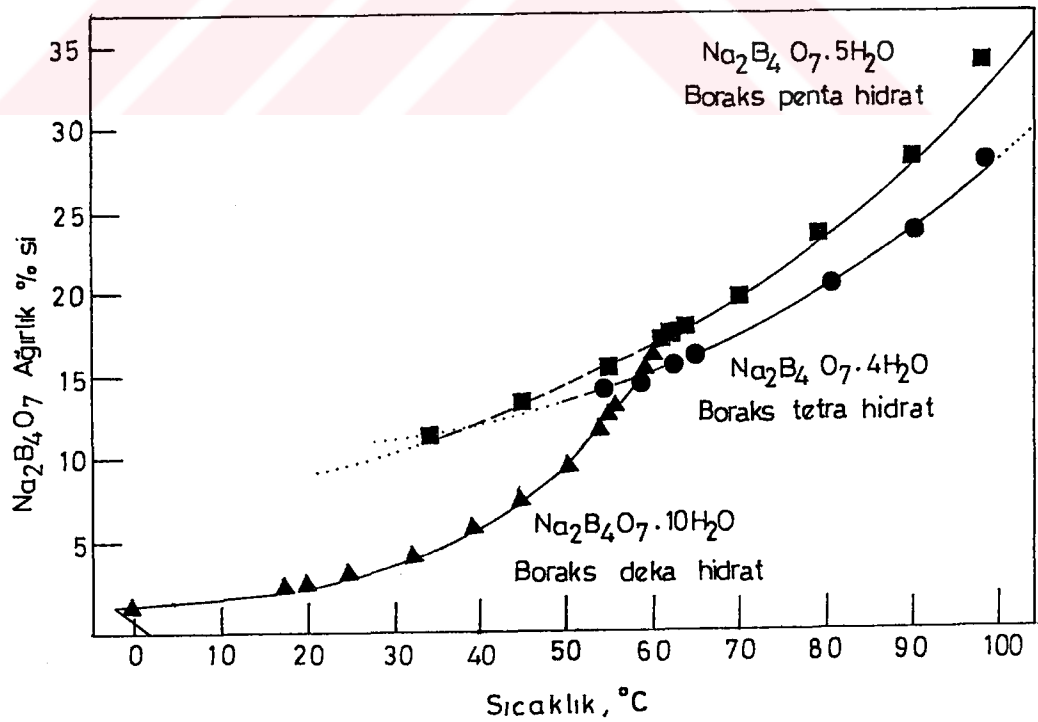
2.2 Boraks dekahidrat, disodyum tetraborat dekahidrat

Boraksın 5 ve 10 hidratlı formları ticari olarak boratların en önemlisidir. Boraks dekahidrat buharlaşmış tuz gölü yataklarında bulunur. Ham boraks için bazen tinkal deyimi kullanılır. Boraks sulu çözeltilerinden monoklinik prizma olarak kristallenir. Kristal yapısı Bölüm 2.5'te tartışılmaktadır. Kristal habiti, nükleasyonu ve büyüme hızı inorganik ve yüzey aktif organik modifiye edicilerden etkilenir [10].

Disodyum tetraborat dekahidratın, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, formül ağırlığı 381.36, spesifik ağırlığı 1.71, spesifik ısısı 25-50 °C arasında 1.611 KJ/(kg.°C) (0.385 kcal/(g.°C)) [6], oluşum ısısı -6.2643 MJ/mol (-1497.2 kcal/mol) dır [6].

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sistemi için çözünürlük-sıcaklık eğrisi Şekil 2.4'te [6] verilmiştir. Penta ve dekahidratın çözünürlük eğrileri 60.6-60.8 °C'da kesişmektedir (transisyon noktası), bundan dolayı dekahidrat bu sıcaklığın üzerindeki çözeltiye ilave edilirse çözünür ve pentahidrat kristalizasyonu olur, bu sıcaklığın altında bu olayın tersi olur.

Bu transisyon noktası inorganik tuzların varlığında aşağı inmektedir, örneğin sodyum sülfata doygun çözeltilerde 49.3, sodyum klorüre doygun çözeltilerde 39.6, potasyum klorür ve glaserit ($2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) çözeltilerinde 35.5 °C'ta düşmektedir. Boraksın çözünme ısısı belirlenmiştir [6,11] ve üretici [12] 283 KJ/kg (67.6 kcal/mol)) değerini vermektedir.



Şekil 2.4 Hidrate boraksların çözünürlük - sıcaklık eğrisi [6]

Boraks çözeltisinin pH'ı konsantrasyonun artması ile hafifçe artar [6] ve artan sıcaklıkla hafifçe düşer. Sulu boraks çözeltilerinin spesifik ısısı boraks dekahidratın ağırlık yüzdesi 1.9-55.1 arasında iken ağırlık yüzdesine bağlı olarak 4.13-3.68 KJ/(kg.°C) arasında değişmektedir. Boraksın organik çözücülerdeki çözünürlüğü Tablo 2.1'de [6] verilmektedir.

2.3 Boraks pentahidrat, disodyum tetraborat pentahidrat

Tinkalkonit minerali "oktahedral boraks " doğada yalnızca boraksın atmosferde dehidrate olduğu yerlerde ince taneli birikimler olarak bulunur. Sulu çözeltilerinden hekzagonal muhtemelen rombohedral kristaller oluşur ve kristaller genelde oktahedronu andırır. Büyük kristaller Searles Lake'in alçak kısımlarında sondaj deliklerinde küçük miktarlarda bulunur. Burada bulunan diğer tuzlar görünür olarak transisyon noktasını varolan sıcaklıkların altına düşürür. 39 °C üzerinde doymuş çözelti ile temasta olan pentahidrat kernite göre metastabildir. Searles Lake'de varolan koşullarda pentahidrat-kernit transisyon sıcaklığı bilinmemektedir. Gölde kernitin yokluğu eğer bu koşullar altında pentahidrat kararlı faz ise açıklanabilir. Eğer kernit kararlı faz ise yokluğu nüklei formasyon hızının ve kristal büyüme hızının göl koşullarında çok yavaş olması ile açıklanabilmektedir.

Boraks pentahidrata pentahidrat denmekle beraber iyi oluşmuş kristaller 4.67 mol su içerir, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.67\text{H}_2\text{O}$, bu yapı Bölüm 2.5'te daha detaylı olarak tartışılacak olup, tek kristal X-ışınları analizleri ile de gösterilmiştir ve bu analizlere göre üç mol kristal suyu bölgesi kısmen doldurulmaktadır [13]. Ticari pentahidrat genellikle 4.75 mol su içerir [1]. Yapısal formül en iyi $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ ile gösterilmektedir.

Tablo 2.1 Borik Asit, Boraks Dekahidrat ve Boraks Pentahidratın Organik Çözücülerdeki Çözünürlüğü

ÇÖZÜCÜ	SICAKLIK °C	Çözünürlük	% ağırlık	olarak
		B(OH) ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ . 5H ₂ O
gliserin, %86.5	20	21.1	47.1	
gliserin, %98.5	20	19.9	52.6	
gliserin	25	17.5		
etilen glikol	25	18.5	41.6	31.2
propilen glikol	25	15.1		21.9
dietilen glikol	25	13.6	18.6	10.0
mannitol, %10	25	6.62		
metanol	25	173.9	19.9	16.9
etanol	25	94.4		
n-propanol	25	59.4		
n-butanol	25	42.8 *		
2-metil butanol	25	35.3*		
izoamil alkol	25	2.39		
aseton	25	0.6	0.60	
metiletil keton	20	0.7		
etil asetat	25	1.5	0.14	
dietil eter	20	0.008		
dioksan	25	14.6*		
piridin	25	70*		
anilin	20	0.15		
asetikasit, %100 lük	30	6.3		

* çözünürlük değerleri g/l'dir.

Formül ağırlığı 285.29 dur. Ölçülen spesifik ağırlığı 1.880 olup, kristalografik olarak 1.912 dir. Spesifik ısısı 1.32 KJ/(kg.K) (0.316 kcal/(g.°C)) dir [6], oluşum ısısı -4.7844 MJ/mol (-1143.5 kcal/mol) [6] dür. Çözünürlük değerleri Şekil 2.4 'de [6] verilmektedir. Sudaki çözünme ısısı belirlenmiştir [6,11]. Sulu çözeltisi ile temasta olan pentahidrat 58.2 °C'tın üzerinde kernite göre metastabildir ve 60.6-60.8 °C altında boraks

dekahidrata göre metastabildir. Kernit hemen hemen doymun çözeltinin bir kaç gün kaynama noktası civarına ısıtılması ile yavaşça kristallenir.

88 °C ve 10mm Hg basınçta pentahidrat tersinir olarak amorf dihidrata dönüşür. Bu ürün aynı zamanda ksilenle kaynatarak ta elde edilir. Söz konusu davranış borat iyonundaki su moleküllerinden ikisinin hidroksil grupları olması ile açıklanabilir. Kristalden hidroksil gruplarını gidermek su moleküllerini gidermekten daha zordur.

2.4 Kernit, disodyum tetraborat tetrahidrat

Bu mineral yapısı ve geniş kristal boyutu nedeniyle çok çarpıcıdır. 1925 te Mojave Desert'de California da bulunan ve şimdi Boron olarak isimlendirilen Kramer yataklarında bulununcaya kadar bilinmemekteydi. Uzun yıllar hazırlanmasının zor olduğu ve tamamen kapatılmış bir tüpte yapılması gerektiği düşünölmekteydi. Menzel ve Schulz [14,15] kararlılık koşullarını araştırdı ve eğer aşısı mevcutsa hazırlamanın zor olmadığını gösterdi, fakat kristalizasyon oldukça yavaştır. konsantre boraks çözeltiilerinden 84-100 °C arasında kernit çözeltinin uzun süre tutulmasıyla oluşur. Çözünürlük eğrisi hemen pentahidratın altındadır (Şekil 2.4) ve pentahidrat ile doymunluğa yakın olan çözeltiilerin kernite göre aşırı doymun olduğunu göstermektedir. Yaklaşık olarak 58.2-130 °C arasında kernit kararlı fazdır, pentahidrat ise metastabildir. Çözünürlük eğrisi boraks dekahidratı 58.2 °C da keser, bu da bu sıcaklığın altında doymun çözelti ile temasta olduğu zaman boraksa döneceğini gösterir. Bu değişim oldukça yavaştır. Çözünürlük eğrisi görünür olarak $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'yu 39 ± 5 °C'da keser, bu durum doymun çözelti ile temasta olduğu zaman bu sıcaklığın altında pentahidrata göre metastabil olduğunu gösterir, ancak bu nokta boraks kristalizasyonunun oluşmasından dolayı tam olarak belirlenememiştir.

Disodyum tetraborat tetrahidratın, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formöl ağırlığı 273.27 dir. Monoklinik yapıda kristallenir. Kristalin iki

mükemmel klivajı vardır. Kırıldığı ve ince öğütüldüğü zaman uzun çubuklar oluşturur. Spesifik ağırlığı 1.908, spesifik ısısı 1.2 KJ/(kg.K) (0.287 kcal/(g.°C)) [7] ve oluşum ısısı -4.4890 MJ/mol (-1072.9 kcal/mol) dür [6]. Önerilen yapısal formül $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olarak gösterilebilir. Kernitin yapısı Bölüm 2.5'te de açıklanacağı gibi 6 üyeli halkalar oluşturan $[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]$ iyonlarının paralel sonsuz zincirlerinden oluşur. Anyonun polimerik yapısı kernit için gözlemlenen düşük çözünme ve kristalizasyon hızları ile de uyumludur.

2.5 Sodyum borat hidratların yapısı ve kristal kimyası

Christ ve Garrels [16] California'da şimdi Boron denilen Kramer yataklarında bulunan sodyum borat hidratların yapısını açıklamak üzere ilginç bir tartışma sunmaktadır. Morimoto [16] 1956 yılında boraksın kristal yapısını aydınlatmış ve bu yapı ile tinkalkonit ve kernit arasında muhtemel ilişkileri sürmüştür. Morimoto'nun görüşü $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sistemine açıklık getirmiştir. Morimoto boraks kristallerinin $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ polianyonu içerdiğini göstermiştir. Buna göre boraksın doğru formülü $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olarak yazılabilir. Bir formül birimi için on su molekülünden ikisi kristal yapı içinde hidroksil grupları olarak bulunmakta, diğer sekizi ise gerçek su molekülleri halinde bulunmaktadır.

Christ ve Garrels'e göre tinkalkonit ve boraks nemlilikteki uygun değişikliklerle hızla ve tersinir olarak birbirine dönmektedir. Bu olay bu dönüşümde yer alan aktivasyon enerjilerinin küçük olduğunu göstermektedir. Bu gerçekte boraksta olduğu gibi tinkalkonitin de aynı $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ polianyonuna sahip olması gerektiğini göstermektedir ve tinkalkonitin doğru formülü $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ olarak yazılabilir. Aynı sonuçlar Cuthbert ve Petch tarafından yapılan NMR çalışmaları ile de desteklenmiştir [17,18]. Oysa kernit (001) ve (100)'e paralel iki mükemmel klivaja sahiptir ve (101)'e paralel daha az mükemmel bir klivaja sahiptir. Bunun sonucu olarak bu mineral kırıldığı zaman paralel ince elyaflara ayrılır ve bu tremolit asbestosu

andırır [19]. Bu morfolojik gözlem kernitin kristal yapısının zincir yapısında olduğunu önermektedir. Zincir yapısı NMR çalışmaları ile de gösterilmiştir [20,21]. Bu zincirler elyaf eksenine paraleldir.

Boraks ve tinkalkoniti kernitin termodinamik olarak kararlı faz olduğu koşullarda kernite çevirmenin güçlüğü çok iyi bilinmektedir ve Kemp tarafından özetlenmiştir [22]. Bu güçlük dönüşümün aktivasyon enerjilerinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Böylece kernitin boraks ve tinkalkonitte bulunan $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ polianyonunu içermediği sonucuna varılabilir.

Christ ve Clark [23] kernitin $[B_4O_6(OH)_2]$ bileşiminde sonsuz zincirlerden oluştuğunu önermiş ve kernit için uygun formülün $Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$ olduğunu belirtmiştir. Yine Christ ve Garrels'e [16] göre boraks ve kernit arasındaki bağıntı kolemanit ve inyoit arasındaki bağıntıya benzemekte ve polimerizasyon reaksiyonu şematik olarak

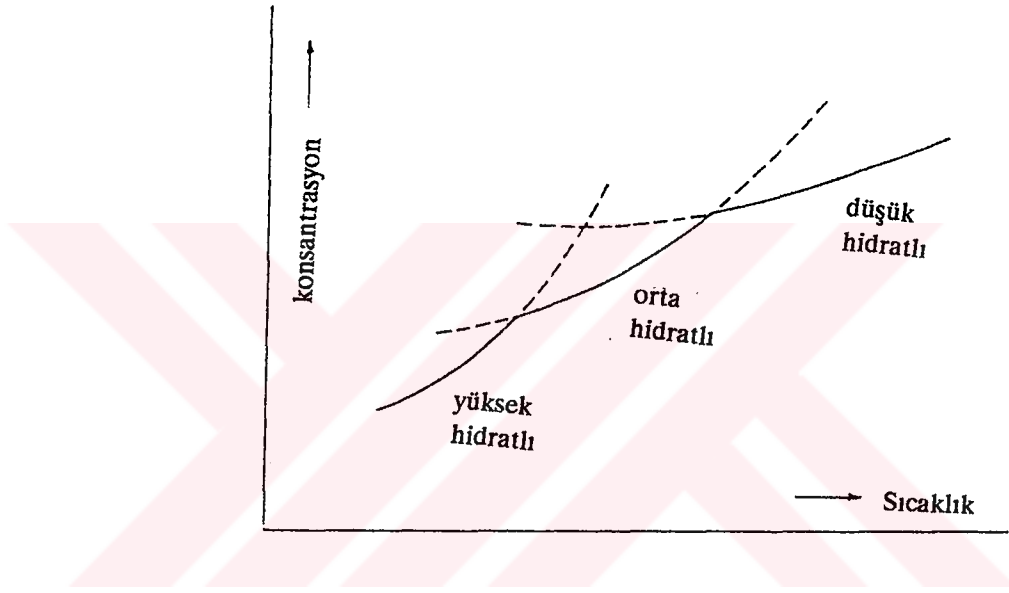


olarak verilebilmektedir.

Eğer boraks, tinkalkonit ve kernit 10, 5 ve 4 hidratlı olsa çözünürlük sıcaklık eğrileri Şekil 2.5'te [16] şematik olarak gösterildiği gibi olmalıydı. Oysa bu hidratların çözünürlük eğrileri Menzel ve Schulz tarafından verilen eğrilere uymaktadır (Şekil 2.4). Bu da ancak formüllerin boraks için $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$, tinkalkonit ve kernit için $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$ ve $Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$ olması ile açıklanabilir. Hem tinkalkonitin hem de kernitin 3 mol hidrasyon suyu olması ile çözünürlük eğrisine uyumluluğu açıklanabilmektedir. Dahada ileri giderek verilen bir sıcaklıkta tinkalkonitin kernite göre daha yüksek çözünürlüğü olması ve gerçekte kernitin kararlı faz olduğu geniş bir sıcaklık aralığında tinkalkonitin kararlılığı tinkalkonitte farklı

bir polianyon bulunması ve kernitin zincir yapısında olması ile açıklanabilmektedir.

Christ'e göre [24] hidrate borat minerallerinin sistematik klasifikasyonu ve kristal kimyası çalışmalarında öyle bir noktaya gelinmiştir ki kristal yapısındaki kompleks bor-oksijen polianyonlarının doğasını yöneten çeşitli kurallar ileri sürülebilir. Christ dört kural ileri sürmektedir:



Şekil 2.5 Üç hidratlı olan bir bileşiğin alışılmış çözünürlük - sıcaklık diyagramının şematik gösterilişi

1. Bor ya bir üçlü oluşturmak üzere üç oksijen atomu bağlayacak veya bir dörtlü oluşturmak üzere dört oksijen atomu bağlayacaktır.
2. Bor-oksijen üçlü ve bor-oksijen dörtlülerinin köşeleri paylaşması ile o şekilde polinükleer anyonlar oluşur ki bunlar küçük değerden orta değere kadar eksi yüklü kompakt izole grupların oluşumu sonucunu verir.
3. Hidrate boratların poliiyonlarında iki bor atomu tarafından paylaşılmayan oksijenler daima bir proton bağlar ve hidroksil grubu olarak bulunur.
4. İzole gruplar su çıkması ile polimerize olabilirler.

İkinci kurala uygun olarak bir araya gelmesi mümkün olan izole grupların sayısı oldukça küçüktür. Dördüncü kurala uygun olarak ta deneyimler göstermiştir ki izole gruplar ya sonsuz zincirler halinde polimerize olmakta veya çapraz bağlarla dimerler oluşturmaktadır. Bu iki uç arasındaki polimerlere ya hiç rastlanmamakta veya nadiren rastlanmaktadır.

Giacovazzo, Menchetti ve Scordari [25] tinkalkonitin kristal yapısını doğal minerallerin yapı çalışmasına çok uygun olmaması nedeniyle sentetik kristalle araştırmışlardır. Boraks yapısında C2/c uzay grubu c yönünde zincirler oluşturmaktadır. Zincirlerin bir takımı $\text{Na}_6\text{H}_2\text{O}$ polihedrasından oluşmakta ve bunlar ac düzleminde kenarları paylaşmaktadır. Diğer zincir takımı $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ polianyonları arasında hidrojen bağları ile oluşmaktadır. $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ iyonları Na polihedraları arasına yerleşmiş ve hidrojen bağları ile bağlanmıştır.

Tinkalkonit ve boraksa benzer yapısal birimler bulmak mümkün olmakla beraber tinkalkonitin daha sıkı yerleşimi ve daha az su içeriği nedeni ile boraksa göre aşağıdaki farklılıklar görülmektedir:

1. Tinkalkonitte Na zincirleri boraksa göre distorsiyona uğramıştır.
2. Tinkalkonitte Na(3) polihedrasında bir dönme olmakta ve bu sonuç Na(3) polihedralarının bir yüzeyi paylaşmasına neden olmaktadır. Böylece tinkalkonit-boraks dönüşümünde önce bu yüzey paylaşma bağları kırılmaktadır.
3. Tinkalkonitte hidroksil grupları $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ polianyonları ve sodyum polihedraları arasında paylaşılmaktadır. Polianyondaki dört OH grubu dört Na zincirine bağlı dört Na polihedrası tarafından paylaşılmakta bu da üç boyutlu bir yapı oluşturmaktadır.

Giese ve Gialdi'nin [26] çalışmalarına göre ise kernit boraks ve tinkalkonitten çok farklı bir yapı göstermektedir. Kernit boraks poliiyonlarının

polimerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşmakta ve kernitte bor-oksijen zincirleri bulunmaktadır.

Kernitte kristalografik olarak iki bağımsız Na atomu vardır, Na(1) ve Na(2). Na(1) üç su molekülü ve iki oksijen atomu ile sarılmıştır. Na(2) ise üç oksijen atomu, bir hidroksil iyonu ve bir su molekülü ile sarılmıştır. Böyle dört Na polihedra birleşerek adalar oluşturmuş ve bunlarda bor oksijen zincirlerine bağlanmıştır. Bu yapıların farklılığı boraks $\leftrightarrow$ tinkalkonit arasındaki kolay ve boraks-tinkalkonit $\leftrightarrow$ kernit arasındaki daha güç dönüşümü açıklamaktadır.

Uzun zamandan beri ticari olarak üretilen tinkalkonitte, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ve laboratuarda üretilen kristallerde tinkalkonit kristallerinin tam olarak hidrate olmadığı ve bu su eksikliğinin yüzey dehidrasyonundan dolayı olmadığı bilinmektedir. Giacobazzo, Menchetti ve Scordari'nin [25] oda sıcaklığında yapmış olduğu kristalografik çalışmada kristalizasyon bölgelerinde bu doldurulmamış su bölgelerinin suyun termal faktörlerinin büyüklüğü ile açıklaması yapılmıştır. Powell, Gaines ve diğerleri [13] yaptıkları kristal yapısı çalışmaları ile kristal kafesi içinde tamamlanmamış su bölgelerini belirlemeye çalışmış ve hidrojen atomlarını yerleştirmiştir. Meites'e [13] göre standart titrimetrik analizlerle bulunan su eksikliği bir formül birimi için 0.25-0.30 su molekülüdür.

Dana [27] tinkalkonitin kristal yapısında uzay grubunun R3 olduğunu belirtmektedir. Aynı kaynakta rhombohedral birim hücrenin $\text{Na}_6\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ olduğu belirtilmektedir. Buradan anlaşıldığı gibi kristalin birim hücresi üç molekülden oluşmaktadır. Daha sonra uzay grubunun R32 olduğu bulunmuştur [25].

BÖLÜM 3

KRİSTALİZASYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Sıvı çözeltilerden katı kristal fazın birikmesi ancak sistemde bir dereceye kadar aşırı doymunluğa veya aşırı soğumaya ulaşıldı ise mümkün olur. Aşırı doymunluğa ulaşma herhangi bir kristalizasyon operasyonu için gerekli koşuldur, ve aşırı doymunluğun derecesi ile doymunluk denge koşullarından sapma kristal birikmesini etkileyen en önemli faktördür. Her kristalizasyon işleminin üç temel adımı vardır:

1. aşırı doymunluk veya aşırı soğumaya ulaşılması
2. kristal nükleinin oluşumu
3. kristallerin büyümesi

3.1 Aşırı doymunluk

3.1.1 Aşırı doymunluğun tanımı

İçinde çözünen maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak bir çözelti doymamış, doymuş veya aşırı doymun olabilir. Kristaller doymamış bir çözeltiye ilave edilirse çözünür. Doymuş çözeltide katı ve sıvı fazı dengededir. Çözünürlük sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklığın artması ile çözünürlük artar, azalır veya sabit kalır. Doymuş çözeltiden daha yüksek konsantrasyona sahip çözeltiye aşırı doymuş çözelti denir. Bu dengesiz bir durumdur ve dengesiz durumdan dengeli duruma geçişte kristalizasyon oluşur. Bir çözeltideki aşırı doymunluk derecesi iki yolla tanımlanabilir [28].

Mutlak aşırı doymunluk

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

Burada C herhangi bir anda çözünen madde konsantrasyonu ve C^* doymun çözeltideki çözünürlük konsantrasyonudur.

Aşırı doymunluk oranı

$$S = C / C^* \quad (3.2)$$

Bağıl aşırı doymunluk oranı

$$\delta = \Delta C / C^* = S - 1 \quad (3.3)$$

Bu bağıntılardan görüldüğü gibi ΔC , S ve δ birbirinden bağımsız değildir.

Aşırı doymunluk bu ifadelerden görüldüğü gibi konsantrasyonla ifade edilirse, buradan sıcaklığın sabit olduğu anlaşılmaktadır. Eğer konsantrasyon sabit olursa çözeltinin dengeden uzaklaşması aşırı soğuma derecesi ile ifade edilebilir. Aşırı doymunlukla benzerlik içinde aşırı soğuma

Mutlak aşırı soğuma

$$\Delta T = T^* - T \quad (3.4)$$

Bağıl aşırı soğuma

$$\eta = (T^* - T) / T = \Delta T / T \quad (3.5)$$

veya aşırı soğuma oranı

$$\varepsilon = T^* / T \quad (3.6)$$

olarak ifade edilebilir.

Aşırı doymunluğun izotermal koşullarda incelenmesinde aşırı doymunluk terimlerini kullanmak daha uygun iken politermal koşullarda aşırı soğuma kavramı daha uygundur.

3.1.2 Aşırı doymun çözeltilerin hazırlanması

Aşırı doymun çözelti aşağıdaki yöntemlerden biri ile hazırlanabilir [28,29] :

- a) Çözünürlüğün sıcaklığa bağımlılığından yararlanılır. Eğer verilen bir maddenin çözünürlüğü sıcaklığın artması ile artıyorsa yüksek sıcaklıklarda doymun çözelti hazırlanır ve sonra soğutulur. Çözünürlük soğuma ile azaldığından böyle bir çözelti aşırı doymun hale gelir. Konumuz olan boraks bu duruma örnek olarak verilebilir. Eğer çözünürlük sıcaklığın artması ile azalıyorsa, çözeltinin ısıtılması ile aşırı doymunluk yaratılır.
- b) Çözücü sabit sıcaklıkta ortamdan uzaklaştırılır. Klasik evaporasyon buna örnek olarak gösterilebilir.
- c) Çözelti adyabatik olarak buharlaştırılır, öyleki çözeltinin buharlaşma ısısının uzaklaşması çözeltinin sıcaklığında azalma sonucunu verir.
- d) Maddelerin arasındaki kimyasal denge kullanılır. Kimyasal bir reaksiyonla yeni bir ürün oluşur ve bu yeni bileşiğin konsantrasyonu verilen çözeltideki çözünürlüğünden yüksekse böyle bir çözelti aşırı doymun hale gelir.
- e) Orijinal çözücü ile karışabilen ve düşük çözünürlüğe sahip bir çözücü ilavesiyle aşırı doymunluk yaratılır.
- f) Kristalize olan iyonla ortak iyonu olan ve çözünürlüğünü azaltarak tuz ayrılmasına neden olan bir madde ilave edilir.
- g) Elektrokimya gibi diğer yollar denenir.

3.1.3 Maksimum aşırı doygunluk

Maddelerin aşırı doygun çözeltiler yapma yeteneği miktarsal olarak belirli koşullarda ulaşılabilen maksimum aşırı doygunluk veya maksimum aşırı soğuma ile ifade edilebilir. Bu değer metastabil bölgenin sınırını oluşturur ve bu sınır aşıldığında nükleasyon hızı hızla artar ve ani, kontrolsüz kristalizasyon oluşur. Bir çözeltinin durumu metastabil bölge içinde kalan bir noktayla karakterize edilir. Bu bölge bir yandan metastabil bölgenin yukarıda anlatılan sınırı ile diğer yandan çözünürlük eğrisi ile sınırlıdır. Kolay çözünen tuzların sulu çözeltilerinde ulaşılabilecek aşırı doygunluk metastabil bölgenin genişliği ile verilir.

3.1.4 Aşırı doygun çözeltilerin metastabil durumu

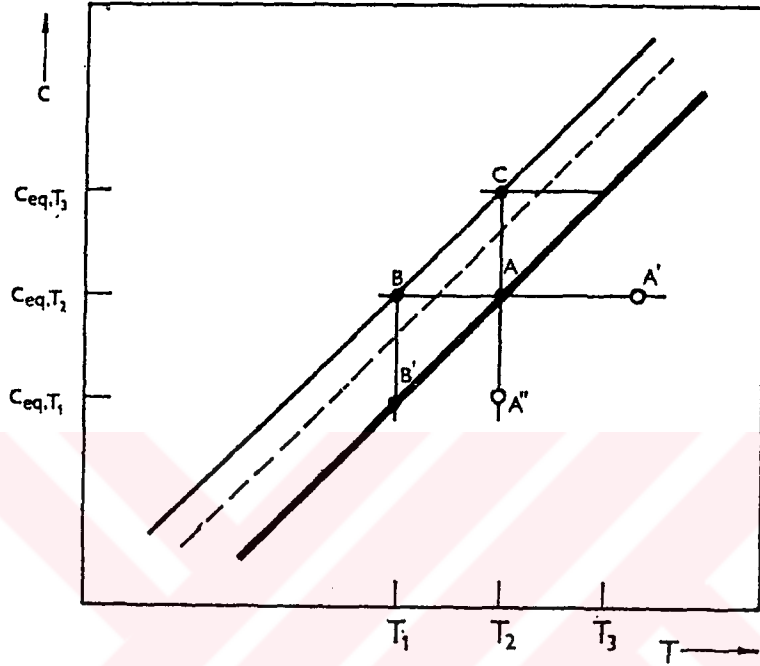
Aşırı doygun çözeltilerin metastabil durumu Şekil 3.1'deki gibi bir eğri ile gösterilebilir [30]. B-C eğrisi aşırı doygunluk eğrisi ve A-B' eğrisi çözünürlük eğrisidir. Bu iki eğri genel olarak paralel veya yaklaşık olarak paraleldir. A' noktasındaki bir çözelti doymamıştır, böyle bir çözelti soğutulursa çözünürlük eğrisi üzerinde A noktasına ulaşılır. Bu noktada çözelti doymuştur ve eğer varsa katı faz ile dengededir. Daha fazla soğutma ile çözeltinin konsantrasyonu verilen bir sıcaklıkta çözeltinin denge konsantrasyonundan daha yüksektir ve çözelti aşırı doygundur. B noktasından sonra ani ve kontrolsüz kristalizasyon oluşur. Metastabilite sınırının pozisyonu ulaşılabilecek maksimum aşırı soğutma ile ifade edilir.

$$\Delta T_{\max} = T_2 - T_1 \quad (3.7)$$

Bu değer ulaşılabılır maksimum aşırı doygunluğa karşıdır.

$$\Delta C_{\max} = C_{\text{eq},T2}^* - C_{\text{eq},T1}^* = \Delta T_{\max} (dc^* / dT) \quad (3.8)$$

Çözeltinin A'- A- B yolu ile hazırlanması politermal olarak aşırı doymun çözelti hazırlanmasını, A''-A- C yolu ise izotermal olarak aşırı doymun çözeltinin hazırlanmasını göstermektedir.



Şekil 3.1 Aşırı doymun çözeltilerin metastabil durumu

3.1.5 Metastabil bölge genişliği

Metastabil bölgenin varlığı kolaylıkla çözünebilen maddelerin aşırı doymun çözeltilerinde nükleasyonun spesifik karakteristiklerinin bir sonucudur ve örneğin çözeltinin fiziksel saflığı, çözünmüş safsızlıklar gibi etkenlerden büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle kullanılan deneysel yöntemle bağlı olarak metastabil bölge genişliği farklılıklar gösterebilir. Ancak sabit koşullarda çalışılan bir ortamda sistemin nükleasyon davranışını karakterize eden belirli fiziksel özelliklerle metastabil bölge genişliği arasında bir korelasyon vardır.

İnorganik maddelerin kararlı aşırı doymun çözeltiler yapabilme yeteneğine bağlı olan kalitatif bir sınıflandırma Van't Hoff kuramının genişletilmesi ile Matusevich tarafından geliştirilmiştir [29] : Bir çözeltinin kararlılığı kristalize olan tuzun anyon ve katyon valans değerliliklerinin çarpımının artması ile artar ve sabit çarpımda kararlılık, tuz kristalleri içine birleşmiş olan hidrasyon suyunun molekül sayısının artması ile artar. Eğer bu miktarlar mukayese edilen tuzlar için aynı ise Matusevich, tamamlayıcı bir kriter olarak sıcaklık çözünürlük katsayısının logaritmasını, mutlak çözünürlüğü ve katının kafes yapısını işin içine katmaktadır. Doymuş çözeltinin kararlılığı metastabil bölge genişliğinin artması, çözünürlüğün sıcaklık katsayısının artması, simetrisinin ve tuzun çözünürlüğünün azalması ile artar. Bu kriterlere göre aşırı doymun çözeltiler metastabil bölge genişliğine göre aşağıdaki gruplara bölünebilir. Metastabil bölge genişliği aşağı indikçe artar.

- a) Çoğunlukla kübik yapılı, tek değerli susuz tuzlar
- b) Polimerik modifikasyonlar oluşturan tek değerli tuzlar ve iki, üç değerlikli susuz tuzlar
- c) 1 veya 2 molekül su ile kristallenen tek ve iki değerlikli tuzlar
- d) 3 ve 4 molekül su ile kristallenen iki ve çok değerlikli tuzlar
- e) 4 molekülden daha fazla su ile kristallenen iki ve çok değerlikli tuzlar
- f) Kendiliğinden kristallenmeyen tuzlar

Bu sınıflamada boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) son grupta yer almaktadır [29].

3.1.6 Dış faktörlerin metastabil bölge genişliğine etkisi

Aşırı doymun çözeltilerde metastabil bölge genişliği çeşitli faktörlerden etkilenir. Bunların en önemlileri sıcaklık, çözeltinin fiziksel saflığı, çözeltinin kimyasal saflığı, çözeltinin ısısal geçmişi, soğutma hızı, karıştırma hızı, çözünebilen katkıların ilavesi, mekanik etkiler v.s. dir.

3.1.7 Aşırı doymun çözeltilerin doğası

Aşırı doymun çözeltilerin çeşitli ayırıcı fiziksel özelliklerinin konsantrasyona bağımlılığını incelemek üzere araştırmalar yapılmıştır [30]. Bununla birlikte özelliklerde bir süreksizliğe metastabil bölge içinde rastlanmamıştır. Bu özellikler; yoğunluk, viskozite, refraktif indeks ve difüzyivite gibi özellikleri kapsamaktadır. Yeni bir bulgu yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde önemli yapısal değişikliklerle ilgili olarak belirtilmektedir [31]. Sitrik asidin sulu aşırı doymun çözeltileri tamamen durgun ortamda sabit sıcaklıklarda tutulduğu zaman alt bölgelerde yüksek konsantrasyonlara rastlanmaktadır. Bu alışılmamış davranış, böyle çözeltilerde moleküler sıkışma olduğunu göstermektedir. Bu çokta beklenmeyen bir durum değildir. Çünkü sitrik asit molekülleri OH ve COOH grupları ile kendi molekülleri arasında ve su molekülleri ile bağlar yapabilir. Böylece daha sıkı moleküler ortam daha yoğun olabilir.

3.1.8 Metastabil bölge genişliğinin ölçme yöntemleri

Sulu çözeltilerde metastabil bölge genişliği deneysel olarak izotermal veya politermal yöntemle tayin edilebilir [29]. İzotermal yöntemde temel olarak çeşitli aşırı doymun çözeltilerin indüksiyon periyodu, t_{ind} , ölçülür. Çözeltilerdeki aşırı doymunluğa mümkün olduğu kadar en hızlı şekilde ulaşılır ve aşırı doymunluğa ulaşılması ile ilk görünür kristallerin oluşumu veya çözeltide belirlenebilen ilk konsantrasyon değişimi arasında geçen süre kaydedilir. İzotermal yöntem eğer indüksiyon periyodu çözeltilerin soğuması için geçen zamandan daha uzunsa güvenilir sonuçlar verir, aksi takdirde nüklei soğutma esnasında oluşur (düşük aşırı doymunluk) ve ölçülen indüksiyon periyodu gerçek son aşırı doymunluk değerine uymaz. Politermal yöntemde ise metastabil bölge sınırlarını tespit etmek için çözelti kontrollu bir şekilde doymunluk sıcaklığından (T^*) ilk görünür kristaller oluşuncaya kadar veya iletkenlik veya refraktif indeksin sıcaklığa bağımlılığında bir

sürekli olarak oluncaya kadar soğutulur. Bu sıcaklıklar arasındaki fark maksimum aşırı soğuma $\Delta T_{\max}$ 'dır.

Her iki yöntemde $S_{\max}$ ve $T_{\max}$ 'ın belirlenen değerleri kullanılan deneysel sisteme, çözeltinin durumundaki değişimin belirlenme tarzına ve ölçülecek çözeltinin hazırlanma yöntemine bağlıdır.

Politermal yöntemle metastabil bölge genişliğinin ölçülmesinde doymuş çözelti bir hızla soğutulmaktadır. Değişik soğutma hızlarına karşılık olan aşırı soğuma $\Delta T_{\max}$ değerleri belirlenmektedir. Aşırı soğuma buna karşılık olan aşırı doygunluğa $\Delta C_{\max}$, aşağıdaki ifade ile bağlıdır.

$$\Delta C_{\max} = \int_{T_{\text{doy}} - \Delta T_{\max}}^{T_{\text{doy}}} \frac{dc^*}{dT} dT \quad (3.9)$$

Aşırı soğuma $\Delta T_{\max}$ çok geniş olmadığından dc^*/dT 'nin sıcaklığa bağımlılığı ihmal edilebilir. Böylece 3.9 bağıntısı

$$\Delta C_{\max} = \left(\frac{dc^*}{dT} \right) \Delta T_{\max} \quad (3.10)$$

olarak basitleştirilebilir.

Nükleasyonun başlangıç aşamalarında (metastabil bölge sınır değerine ulaşırken) nükleasyonla oluşan kütle çözeltinin aşırı doygunluk oluşum hızına eşittir. Nükleasyon hızı ile ulaşılabilen maksimum aşırı doygunluk arasında

$$J = dN/dT = K_0 * \Delta C_{\max}^n \quad (3.11)$$

ve ayrıca nükleasyon hızı ve soğutma ile yaratılan aşırı doygunluk arasında

$$J = qb \quad (3.12)$$

bağıntısı vardır ve burada b soğutma hızı ve q çözelti 1 °C soğutulduğu zaman serbest çözeltinin birim kütlesinden üretilen kristallerin kütlesi olup

$$q = dc^*/dT \quad (3.13)$$

yazılabilir.

Bu denklemlerin kombinasyonu soğutma hızı ile maksimum aşırı soğuma arasında son bağıntıyı verir.

Logaritma alıp bağıntıyı yeniden tasarlayarak

$$\log b = \log K_0 + (n - 1) \log \frac{dc^*}{dT} + n \log \Delta T_{\max} \quad (3.14)$$

ifadesi bulunur.

Bu ifadeden görüleceği gibi soğutma hızı ve aşırı soğuma değerlerinin logaritmaları bir grafik üzerinde gösterilirse bu eğri lineerdir. Eğrinin eğimi n ve kayımı $\log K_0 + (n-1)\log dc^*/dT$ dir.

Nyvt'in politermal yöntemi kullanılarak bulunan metastabil bölge genişlikleri tekrarlanabilir $\Delta T_{\max}$ değerleri vermektedir. Tablo 3.1'de boraks dekahidratın Nyvt'in politermal yöntemi ile bulunmuş metastabil bölge genişlikleri ve nükleasyon parametreleri verilmektedir. Başka bir kaynakta da [30] 5 °C/saat soğutma hızı ile ve orta bir karıştırma hızında (kristallerin varlığında) 25 °C da $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ için verilen maksimum aşırı soğuma değeri $\Delta T_{\max} = 3.0$ °C dir.

Tablo 3.1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun Nükleasyon Parametreleri ve Metastabil Bölge Genişliği

Madde	T^*	Katı faz	dc/dT^*	$\Delta T_{\max}$			$\delta(\Delta T_{\max})$	n	K_0	δ_n
			10^3	2K/saat	5K/saat	20K/saat				
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	30.0	-	2.86	4.64	8.20	20.04	5.78	1.55	$1.34 \cdot 10^{-3}$	6.05
	30.0	+	3.23	3.23	4.11	5.92	0.68	3.80	60.1	0.78
	35.0	-	3.84	4.22	6.84	14.22	2.31	1.89	$5.27 \cdot 10^{-3}$	0.35
	35.0	+	4.20	4.48	5.25	6.65	0.57	5.85	$2.89 \cdot 10^{-4}$	1.34
	40.0	-	7.37	4.12	5.65	9.08	0.50	2.92	0.110	0.22
	40.0	+	7.79	3.90	4.88	6.85	0.40	4.10	7.12	0.50

- Kristaller yokken

+ Kristaller varken

 δ ($\Delta T_{\max}$) Maksimum aşırı soğumaların ortalama standart sapması δ_n n'nin ortalama standart sapması

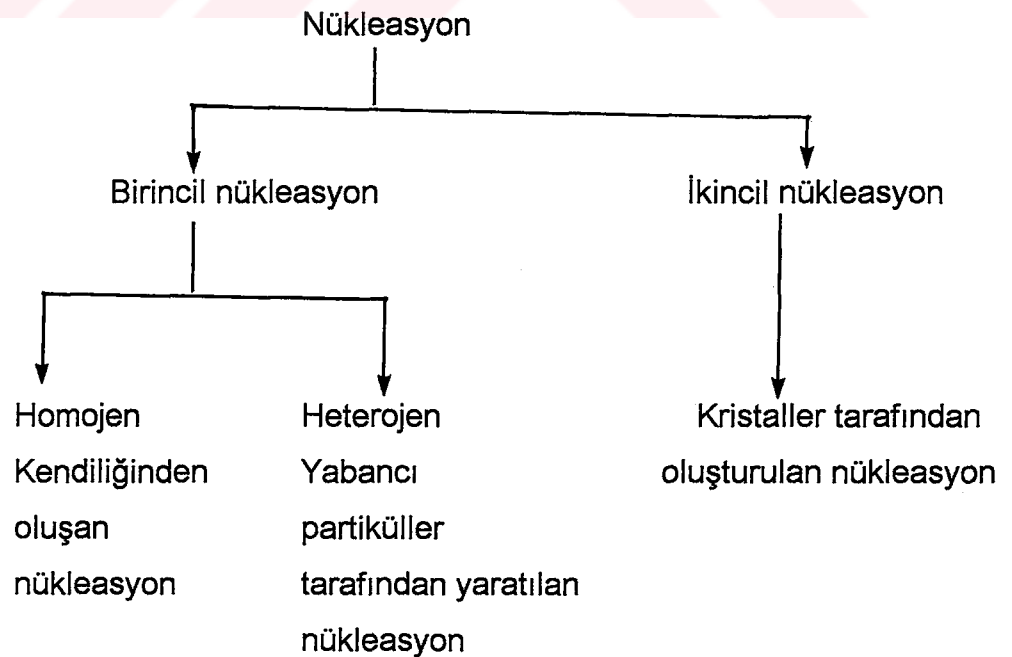
3.2 Nükleasyon

Aşırı doymunluk yalnız başına bir sistemin kristallenmeye başlamasına yeterli bir neden değildir. Kristaller büyümeye başlamadan önce çözeltide belirli sayıda minik katı varlıklar vardır ve bunlar kristalizasyon merkezleri olarak bilinir. Bunlar aşı, embriyo veya nüklei olarak adlandırılır.

Nükleasyon kendiliğinden oluşabildiği gibi sentetik olarak ta yaratılabilir. Bu iki durum homojen veya heterojen nükleasyon olarak adlandırılır. Bununla birlikte ne zaman nükleasyonun kendi kendine oluştuğu veya ne zaman bir dış etki ile yaratıldığına karar vermek zordur.

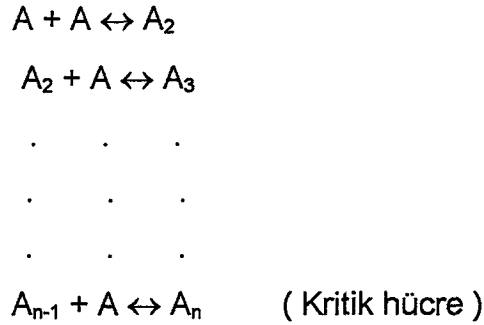
Nükleasyon birincil veya ikincil nükleasyon olarak sınıflandırılabilir. Birincil nükleasyon homojen veya heterojen olsun, kristal madde içermeyen sistemlerdeki nükleasyonu kapsar. Nükleasyonun aşırı doymun sistemlerde varolan kristaller bölgesinde olması ise ikincil nükleasyon olarak adlandırılır.

Nükleasyon aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:



3.2.1 Homojen nükleasyon

Homojen bir sıvı sisteminde kristal nükleinin nasıl oluştuğu belirli bir kesinlikle bilinmemektedir. Olası bir mekanizmayla eğer kararlı bir nüklei n molekül içeriyorsa, nüklei moleküllerin aşağıdaki şemaya göre bimoleküler olarak ilavesiyle oluşur [30].



Kritik hücreye daha fazla molekül ilavesi nükleasyonla sonuçlanır.

Çözeltideki iyonlar ve moleküller kısa ömürlü hücreler oluşturmak üzere birbirleriyle karşılıklı etkileşir. Başlangıçta kısa zincirli veya düz tek tabakalar oluşur ve giderek bu yapı kristal kafesi yapısına dönüşür. Bu oluşum prosesi çok hızlı olarak oluşur ve yüksek aşırı doyma bölgelerde devam eder, nükle-altı taneciklerin çoğu belirli bir olgunluğa ulaşmadan yok olur, bunlar kararsızdır ve kolaylıkla tekrar çözünür. Eğer nüklei kritik bir büyüklükten daha fazla büyüklüğe ulaşırsa kararlı hale gelir.

Nükleasyonun klasik teorisi Gibbs [32], Volmer [33], Becker ve Döring [34] ve diğerlerinin çalışmalarından kaynaklanmaktadır ve bir buharın sıvı içine kondensasyonunu temel alır, bu durum kolaylıkla eriyiklerden kristalizasyon olayına genişletilebilir. Nükleasyon hızı aşırı doyma ve sıcaklığın artması ile artmakta ve yüzey enerjisinin artması ile azalmaktadır.

Bu sonuçlar Gibbs ve Volmer'in termodinamik yaklaşımından kaynaklanan klasik teorilerin ışığında tartışılmıştır. Bu teorilere Becker ve Döring modifikasyonlar getirmiştir. Ancak bu teorilere getirilen ana tartışma

teorilerin Gibbs-Thomson denklemindeki yüzey enerjisi σ 'ya bağımlılığıdır, ve bu terim büyük bir olasılıkla nüklei boyutundaki küçük moleküler agregatlara uygulanınca anlamsızdır. Stranskii ve Kaishev tarafından geliştirilen teoriler de Khamskii [26] tarafından detaylı olarak açıklanmış olup klasik teorilerle benzer sonuçlara götürmektedir ve burada tartışılmayacaktır.

Nükleasyon prosesine daha ampirik bir yaklaşım Nielsen [35] ve Christiansen [36] tarafından geliştirilmiştir. Bu araştırmacılar indüksiyon periyodu τ ile aşırı doymun çözeltinin başlangıç konsantrasyonu c arasında bir bağıntı önermiştir.

$$\tau = kc^{1-p} \quad (3.15)$$

k bir sabittir ve p kritik nüklei içindeki moleküllerin sayısıdır.

İndüksiyon periyodunun aşırı doymunluğa bağlı olarak mikrosaniyelerden günlere kadar değişebileceği önerilmiştir ve τ kritik nükleinin kurulması için geçen süredir.

Hem homojen nükleasyonun klasik teorileri hemde Christiansen ve Nielsen'in ampirik teorisi kristalizasyon için iyonların hücrel mekanizmasını kullanır, fakat aşırı doymunluğun kritik nüklei boyutuna etkisinde uyuşmazlar. Klasik teoriler nüklei boyutunun aşırı doymunluğa bağlı olduğunu savunurken sonraki teori küçük fakat sabit nüklei boyutu önerir. Bu farklılıkların çözümsüzlüğünün nedeni gerçek homojen nükleasyonun deneysel araştırılmasındaki zorluktur, çünkü safsızlık içermeyen bir sistemin üretimi hemen hemen imkansızdır.

3.2.2 Heterojen ve ikincil nükleasyon

Bir eriyik veya çözeltiden nükleasyon hızı, sistemde iz miktarda bulunan safsızlıklardan büyük ölçüde etkilenir. Fakat bir durumda nükleasyon önleyici olarak davranan bir safsızlık başka bir durumda etkili olmayabilir,

hatta hızlandırıcı olarak davranabilir. Genel bir kural yoktur ve her durum ayrı ayrı incelenmelidir. Dikkatli incelemeler pek çok ani nükleasyonun herhangi bir şekilde etkilendiğini göstermiştir. Örneğin aşırı soğutulmuş bir sistem farkında olmaksızın atmosferik tozla aşılabilir. Laboratuarda hazırlanan sulu çözeltiler cm^3 te 10^6 - 10^8 katı partikül (heteronüklei) içerebilir. Yabancı varlıklar içermeyen bir çözeltiye ulaşmak pratik olarak hemen hemen imkansızdır. Çok dikkatli bir filtrasyon taneciklerin sayısını 10^3 ten daha aza indirebilir ve böyle bir çözelti ani nükleasyona az veya çok bağışıklı hale gelebilir [30].

Büyük hacımlar küçük hacımlara oranla daha az aşırı soğutma ile ani nükleasyona uğramaktadır. Bunun en olası açıklaması büyük örneklerin aktif heteronüklei ile kirlenme şansının daha büyük olmasıdır. Yabancı katı maddelerin boyutu önemlidir ve sıvı çözeltilerde en aktif heteronükleinin 0.1-1 μm arasında olduğuna dair pek çok delil vardır. Özellikle endüstriyel tesis ve laboratuarlarda atmosferik toz ürünün kendisini de içerir. Çok sık olarak toz içerisindeki amorf inert malzemeler aşı olarak rol oynar. Bazı özel durumlarda isteyerek eklenen kizelgur, silis veya cam tozunun kristalizasyonu yaratmakta etken olduğu bulunmuştur.

Kristalizasyonu yaratmanın belkide en iyi yolu aşırı doymuş çözeltilerin kristallenecek maddenin küçük partikülleri ile aşılmasıdır. Endüstriyel kristalizasyonda ürünün boyutunu ve tane dağılımını etkilemek üzere aşılama çok fazla miktarda kullanılmaktadır. Kristallerin varlığındaki bu nükleasyona ikincil nükleasyon denilmektedir.

Aşı kristallerinin üretilecek kristallerden olması gerekliliği yoktur, etkili olması için izomorfik maddeler genellikle kullanılır. Pek çok durumda kafes benzerliğide gerekli olmayabilir. Başka faktörlerde gözönüne alınmalıdır, örneğin aşılama ile nükleasyonun, nüklei olan maddenin yüzey yüklerinden etkilendiğine dair pek çok bulgu vardır. Laboratuarda ve büyük ölçekli kristalizasyonda nükleasyonun ilk işaretleri kabın belirli bölgelerinde oluşur, buralarda genel olarak yüksek aşırı doymuşluklar vardır, örneğin soğutma

yüzeylerine yakın yerler yada sıvının yüzeyi gibi. Kabin cidarlarında yada karıştırıcının üzerindeki bir noktada kristalizasyon merkezi olarak hareket eden özel yerler bulmak çok alışılmış durumlardır. Bu olayın mantıklı bir açıklaması çok küçük çatlak ve kavislerde bir önceki çalışmadan ince kristaller kalması ve aşırı soğumakta olan sistemi aşılmasıdır. Aynı zamanda metal veya cam yüzeyin nükleasyon için bir kataliz görevi görmesi mümkündür.

Uygun yabancı maddelerin veya sempatik yüzeylerin bulunması ani nükleasyon için gerekli olandan daha düşük aşırı soğuma derecelerinde bile ani nükleasyon yaratabilir. Bu nedenle heterojen koşullarda kritik nükleinin oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi $\Delta G_{crit}'$ buna karşılık olan homojen nükleasyon için gerekli serbest enerji değişiminden daha düşüktür.

$$\Delta G_{crit}' = \phi \Delta G_{crit} \quad (3.16)$$

Burada ϕ 1'den küçük bir faktördür.

3.2.3 Nükleasyonu etkileyen faktörler

Young ve Berkeley'in [30] oldukça eski araştırmaları ile gösterildiği gibi çözelti ve eriyiklerden nükleasyon karıştırma, mekanik şok, sürtünme ve aşırı basınçlardan etkilenmektedir. Elektriksel ve manyetik alan, kıvılcım deşarjı, ultra viyole ışık, X ışınları, γ ışınları, sonik ve ultrasonik radyasyon yeni yıllarda oldukça fazla çalışılmıştır. Tipson [37], Kapustin [38] ve Khamenskii [26] çok sayıdaki araştırmacının bu konudaki yayınlarını özetlemiştir. Aşırı soğumuş bir sıvıda kavitasyon nükleasyona neden olur, ve bu muhtemelen yukarıda sayılan etkiler nedeniyle oluşur. Hunt ve Jackson [39] kavitasyonun genişlerken değil çökerken nükleasyona neden olduğunu göstermiştir.

Aşırı soğutmanın nükleasyona yardım etmediği, Tammann [30] tarafından gösterilmiştir. Verilen bir sistemde nükleasyon için optimum bir sıcaklık

vardır. Bu değerin altına düşme nükleasyona eğilimi azaltır. Teorik olarak nükleasyon herhangi bir sıcaklıkta olabilir, yeterli sistem aşırı soğumuş olsun. Fakat normal koşullarda nükleasyonun olduğu sıcaklık aralığı oldukça sınırlıdır. Eğer sistem yüksek viskoziteli veya camsı bir duruma gelirse daha fazla soğutma kristalizasyona neden olmaz. Nükleasyonu yaratmak için sıcaklık optimum bölgeye kadar arttırılmalıdır.

3.3 Kristal Büyümesi

Kararlı nükleinin oluşumundan sonra aşırı doymun veya aşırı soğutulmuş sistemlerde kritik boyutun üstündeki tanecikler görünür boyutta kristaller halinde büyür. Kristal büyümesini açıklamak üzere çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar 'yüzey enerjisi', 'adsorpsiyon tabakası' ve 'difüzyon' teorileri olarak üç genel grupta toplanabilir [30].

Temel teorilerden hangisinin verilen bir duruma uyduğuna karar vermek güçtür, ve büyüme mekanizması çevre, sıcaklık ve konsantrasyon değişimleri ile değişir. Brice'a [30] göre tek bir büyüme mekanizması bütün veriyi açıklayamaz ve aşırı doymunluk ile büyüme hızı arasında altı farklı bağıntı mümkündür.

3.4 MSMPR tipi kristalizör ile ilgili açıklamalar

Kristalizasyon prosesinde kristal büyüklüğü dağılımı nükleasyon ve büyümenin kinetiği kadar, sistemin geometrisine ve sınırlayıcı etkenlerine de bağlıdır. Sürekli iyi karıştırılan bir süspansiyon ortamından karıştırılan ürünün alındığı bir kristalizör olan MSMPR (mixed-suspension mixed product removal) tipi için şu varsayımlar geçerlidir: a) kristalizörde mükemmel bir karıştırma vardır. b) ürün çekilişinde sınıflandırma yoktur. c) kristal kırılmaları ihmal edilebilir. d) uniform şekil faktörü vardır. Sistem kararlı halde çalıştığı zaman belirli bir besleme hızı, bileşimi ve sıcaklığı vardır ve belirli bir hız ve bileşimde ürün çekilir, bundan dolayı kristalizör hacmi ve sıcaklığı sabit kalır.

Tane büyüklüğü dağılımı sayı yoğunluğu fonksiyonu n ile aşağıdaki şekilde ifade edilirse

$$\Delta N = \int_{L_1}^{L_2} n dL \quad (3.17)$$

Burada ΔN süspansiyonun birim hacminde L_1 ve L_2 tane büyüklükleri arasındaki kristallerin sayısıdır ve n L 'nin bir fonksiyonu olup aşağıda tanımlanacaktır.

Verilen V hacminde L_1 ve L_2 sayı yoğunlukları n_1 ve n_2 olsun. L_1 büyüklüğündeki taneciklerin büyüme hızı G_1 ve L_2 büyüklüğündeki taneciklerin büyüme hızı G_2 ise Δt zaman aralığında $L_1 - L_2$ boyut bölgesine giren kristallerin sayısı

$$V n_1 G_1 \Delta t \quad (3.18)$$

ve büyüme ile bölgeyi terkeden kristallerin sayısı

$$V n_2 G_2 \Delta t \quad \text{dir.} \quad (3.19)$$

Eğer besleme akımı bu aralıkta kristaller içerirse V hacmindeki dağılıma katkı

$$Q_i n_i \Delta L \Delta t \quad \text{dir.} \quad (3.20)$$

Burada Q_i hacimsal besleme hızı, n_i besleme akımında $L_1 - L_2$ aralığındaki ortalama sayı yoğunluğu ve $\Delta L = L_2 - L_1$ 'dir.

Benzer şekilde ürün çekişinde bu aralıktaki kristallerin sayısı

$$Q_n \Delta L \Delta t \quad \text{dir.} \quad (3.21)$$

Sistem dengede ise sayı dengededir ve

$$Q_i n_i \Delta L \Delta t + V n_1 G_1 \Delta t = Q_n \Delta L \Delta t + V n_2 G_2 \Delta t \quad (3.22)$$

yazılabilir. Her iki taraftaki Δt ler birbirini giderir ve denklem yeniden tasarlanarak

$$V(G_2 n_2 - G_1 n_1) = (Q_i n_i - Q_n) \Delta L \quad (3.23)$$

şeklini alır. Eğer ΔL sıfıra yaklaşırsa

$$V d(G_n)/dL = Q_i n_i - Q_n \quad (3.24)$$

olur. Eğer beslemede aşı kristali yoksa $n_i = 0$ dır, ve

$$(V/Q) d(G_n)/dL + n = 0 \quad (3.25)$$

ifadesine ulaşılır. Pek çok endüstriyel koşulda Mc Cabe'in ΔL kanunu geçerlidir ve buna göre G , L 'in bir fonksiyonu değildir. Bu varsayımla ve kalma süresi V/Q yu τ olarak tanımlayarak

$$G\tau(dn/dL) + n = 0 \quad (3.26)$$

yazılır. Eğer n^0 nüklei boyutundaki kristallerin sayı yoğunluğu olarak tanımlanır ve bu kristallerin boyutu sıfıra çok yaklaşırsa denklem

$$\int_{n^0}^n dn / n = - \int_0^L dL / G\tau \quad (3.27)$$

olarak integre edilebilir ve buradan

$$n = n^0 \exp(-L/G\tau) \quad (3.28)$$

bulunur. Böylece L boyutundaki partiküllerin sayısı bu fonksiyonla verilebilir. Bu yüzden MSMPR koşullarını sağlayan herhangi bir kristalizörde ürünün partikül boyutu incelenir ve L'e karşılık $\ln n$ eğrisi çizilirse değişim lineerdir ve eğrinin $\ln n$ eksenini kestiği nokta $\ln n^0$ dır ve doğrunun eğimi $-L/G\tau'$ dur. Eğer verilen bir dL aralığında kristallerin kütlesi dW ise

$$n = dW/\alpha \rho L^3 dL \quad \text{dir.} \quad (3.29)$$

Burada α hacim şekil faktörü ve ρ ürün kristallerin yoğunluğudur.



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında doygun olarak hazırlanan boraks çözeltilerinin indüksiyon periyodu ve maksimum aşırı soğumaları ölçülmeye çalışılmıştır. Daha sonra önce 2 lt lik reaktörde Merck marka boraks ile çalışılmış ve kristalizasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin başarılı olmaması üzerine Kırka'dan boraks pentahidrat getirilmiş, bu boraks pentahidrat saflaştırılmıştır. Saflaştırma işleminin ilk aşamasında 90-95 °C da doygun boraks çözeltisi hazırlanmış, buna %2 oranında soda ilave edilerek [40] Ca, Mg safsızlıkları karbonatlar halinde çöktürülmüş, çökeltilerden süzülerek ayrılan çözelti iki defa kristalize edilmiş ve tüm deneylerde kullanılmak üzere iki parti boraks dekahidrat hazırlanmıştır. Her iki parti borakstanda örnek alınarak suda çözülmüş ve HITACHI marka 180-80 model atomik absorpsiyon cihazında Ca, Mg, Fe miktarı ölçülmüş ve SCHMADZU marka TOC-500 model organik karbon tayin cihazında toplam organik karbon ölçülmüştür. Birinci parti boraks dekahidrat kristalleri 2.5 ppm Ca, 2.5 ppm Mg, en fazla 1.4 ppm Fe ve 52 ppm toplam organik karbon içermektedir. İkinci parti boraks kristalleri ise 5.6 ppm Ca, 3.8 ppm Mg, en fazla 1.4 ppm Fe ve 50 ppm toplam organik karbon içermektedir. Bu analizler esnasında kullanılan Merck marka boraksın da Ca, Mg, Fe ve toplam organik karbon analizleri yapılmıştır. Merck marka boraks içinde 1.9 ppm Ca, 0.5 ppm Mg ve en fazla 1.4 ppm Fe bulunmuştur. Toplam organik karbon içeriği ise 55 ppm dir. Merck firması iz analizlerinde Ca, Mg içeriğini < 100 ppm olarak vermektedir. Analizler arasında belirgin bir fark bulunamaması üzerine THERMO JARELL ASH marka Atomscan25 sequential plazma tipi ICP cihazında gerek hazırlanan boraks dekahidrat kristallerinin gerekse Merck marka boraks dekahidrat kristallerinin sulu

çözeltisinde element taraması yapılmıştır. Bu taramanın sonucuna göre her iki örnekte Fe içermemektedir. Deneyler için hazırlanan boraks kristalleri 520 ppm Si ve Merck marka boraks boraks 260 ppm Si içermektedir. İki parti halinde saflaştırılan bu boraks dekahidrat kristalleri bundan sonraki deneylerde kullanılmıştır. Deneylerde önce 2 lt lik cam reaktör kullanılmış ancak yapılan deneyler sonucunda 2lt lik cam reaktöre göre Wertheim Normschliff marka 1lt lik cam reaktörün geometrisinin daha uygun olduğu saptanmış ve deneylerin büyük çoğunluğu 1lt lik cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneylerin olumlu sonuç vermesi üzerine proses MSMPR (mixed suspension mixed product removal) tipi bir kristalizörde denenmiş, fakat MSMPR tipi kristalizasyon deneylerinde başarılı olunamamıştır.

İlerideki bölümlerde anlatılacağı gibi çözeltide polimerizasyon olasılığı gözönünde bulundurularak, basıncın bu olayı geliştireceği düşünülmüş ve PARR marka (Pressure Reaction Apparatus Model Type A 3039-71) basınçlı reaktörde deneyler yapılmış, ancak bu deney sonuçları beklenilenin tam tersine bir sonuç vererek, boraks pentahidrat nükleasyon ve kristalizasyonunu çok arttırmış ve 50-60 °C arasında boraks dekahidrat kristalizasyonu olmuştur.

Bazı deneylerde polielektrolitlerin olay üzerine etkisi incelenmiş ama pozitif yönde bir etki bulunamamıştır.

Yine bazı deneylerde az miktardaki sodyum hidroksit ve borik asidin olay üzerine etkisi incelenmiş, bu deneylerde borik asit ilavesi az bile olsa boraks pentahidrat nükleasyonunu önlediği ve çözeltide hiç boraks pentahidrat kristalizasyonu olmadan doğrudan doğruya boraks dekahidrat kristallendiği görülmüştür. Borik asidin bu etkisine karşılık az miktarda sodyum hidroksit ilavesi ise boraks pentahidrat nükleasyonunu arttırmakta ve yoğun boraks pentahidrat kristalizasyonu nedeniyle deney ortamının sıcaklığında 1 °C

civarında bir artış olmakta ve soğutma işlemi güçleşmektedir. Bu deneyler daha kapsamlı olarak aşağıda bölüm bölüm anlatılacaktır.

4.1 Endüksiyon periyodu tayin etme çalışması

Boraksın 60 °C da çözünürlüğü %15.9 dur, ve 60-65 °C da doymuş boraks çözeltisinin yoğunluğu $d=1.15$ g/cc dir. Bu temel bilgi ile 1.5 lt lik bir hacimde 60 °C da doymuş boraks çözeltisi hazırlanmıştır. Boraks dekahidrat 62 °C da çözülmüş ve 25 °C sıcaklıkta su ile hızla soğutulmaya çalışılmış ancak 7-8 dakika sonra 47 °C civarında boraks dekahidrat nükleasyonu olduğu için amaçlanan 30 °C da aşırı doymuş çözelti hazırlanamamıştır.

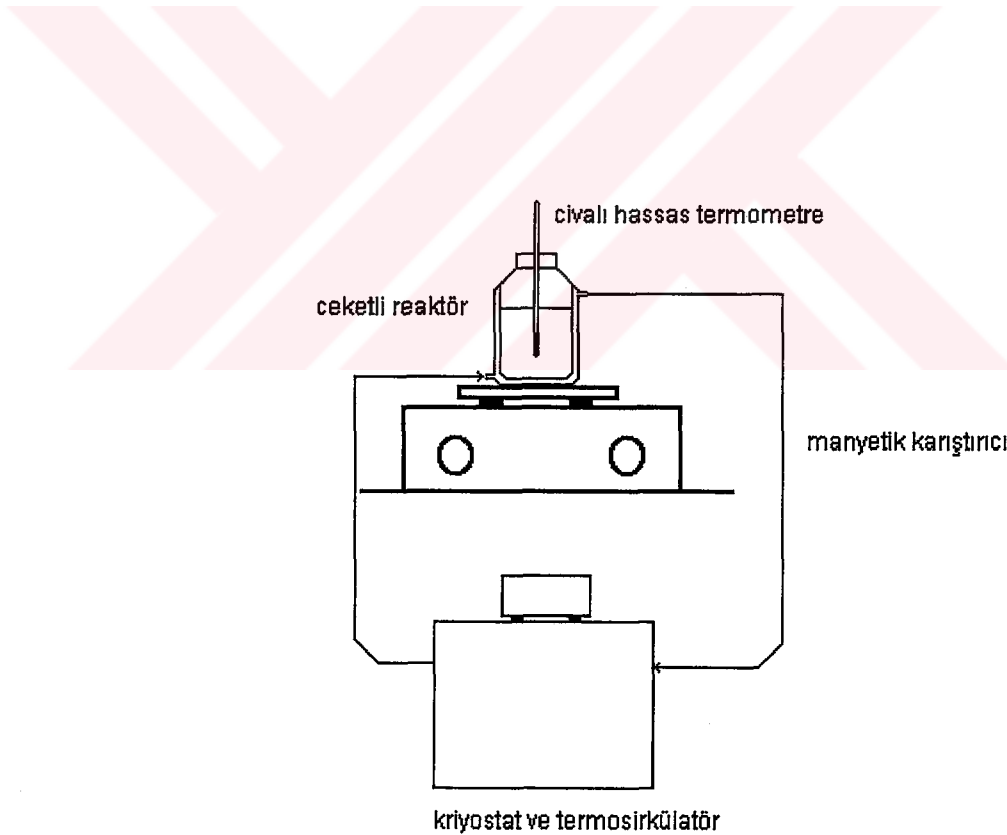
Bu deneydeki boraks kristalleri tekrar çözülmüş, bu kez 5 °C sıcaklığında su ile soğutulmuş, sistem 5 dakika içinde 37 °C ta soğumuş, fakat 47-48 °C civarında boraks dekahidrat nükleasyonu olduğu için amaçlanan 30 °C da aşırı doymuş çözeltiye ulaşılamamıştır.

Daha küçük bir ceketli reaktörde (250 ml) deney tekrarlanmış ve reaktör 60 °C/saat hızla soğutulmuş fakat 42 °C da nükleasyon olduğu için amaçlanan 30 °C sıcaklığına inilememiştir. Bu nedenle teorik kısımda da anlatıldığı gibi boraksın aşırı doymuşluğunun bir ölçüsü bulunmaya çalışılırken, izotermal yöntem olan indüksiyon periyodu tayin yönteminin uygun olmadığına karar verilmiştir. Bu nedenle metastabil bölge genişliğinin ölçülmesi için politermal yöntem uygulanarak, 60 °C da doymuş çözeltinin aşırı soğumaları bulunmuştur.

4.2 Politermal yöntemle boraksın metastabil bölge genişliğinin ölçülmesi

Bu yöntem için Şekil 4.1'de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Bu deneylerde 60 °C da doymuş boraks çözeltisi kullanılmış ve ortama boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat aşırı kristalleri atılmıştır. Değişik soğutma

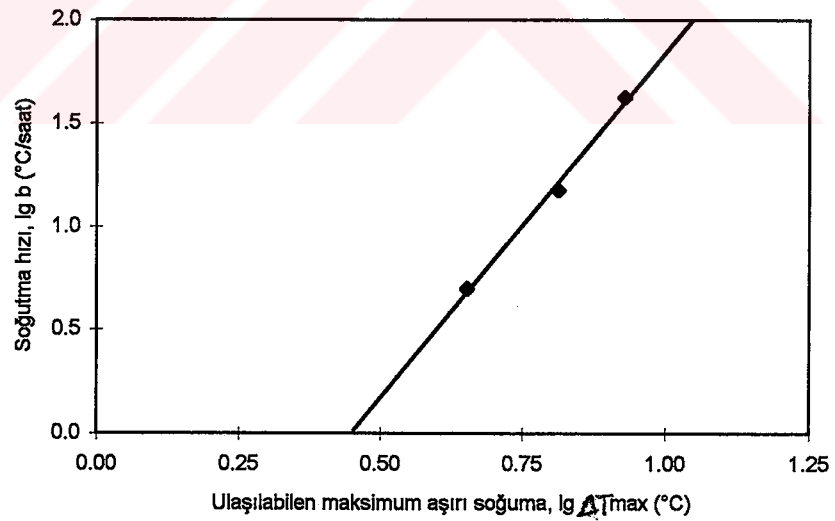
hızlarında aşı kristalleri olmaksızın, boraks dekahidrat aşı kristali ile ve boraks pentahidrat aşı kristali ile bulunan toplu sonuçlar Tablo 4.1'de verilmektedir. Teorik kısımda anlatıldığı gibi $\lg b - \lg \Delta T_{\max}$ eğrileri çizilmiş ve her üç durum içinde eğrinin lineer olduğu görülmüştür. Şekil 4.2'de aşı kristalsiz ortamda soğutma hızı- aşırı soğuma eğrisi Şekil 4.3'te boraks pentahidrat aşı kristalli ortamın eğrisi ve Şekil 4.4'te boraks dekahidrat aşı kristalli ortamın eğrisi görülmekte, Şekil 4.5'te ise üç eğri toplu halde bir grafik üzerinde görülmektedir. Tablo 4.1'deki toplu sonuçlara bakıldığında değişik soğutma hızlarında doymun boraks çözeltisinin aşırı soğumaları 3-8.5 °C arasında değişmekte olup çözeltinin 60 °C da doymun olduğuda gözönüne alınarak teorik kısımda Tablo 3.1'de Nyvlt ve Mullin (30) tarafından verilen değerlerle uyum içindedir.



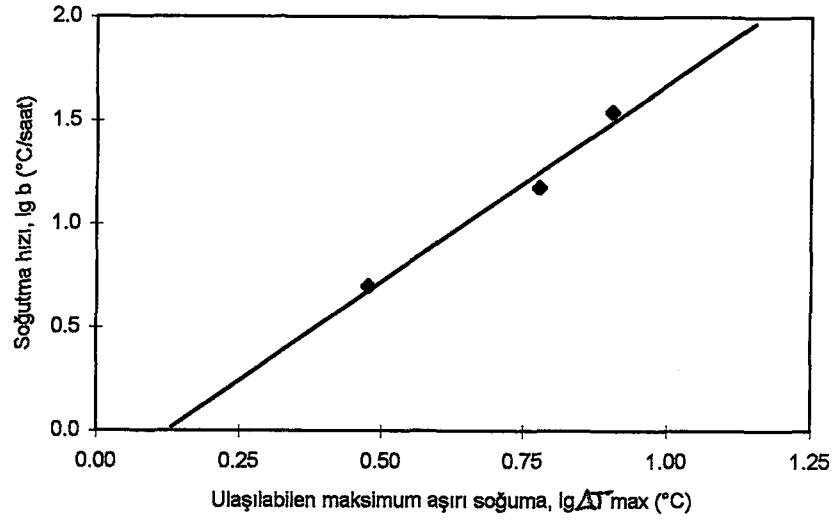
Şekil 4.1 Politermal yöntemle boraksın metastabil bölge genişliğinin ölçülmesi için kullanılan deney düzeneği

Tablo 4.1 60 °C'da Doygun Boraks Çözeltilerinin Değişik Soğutma Hızlarında Aşırı Soğuması

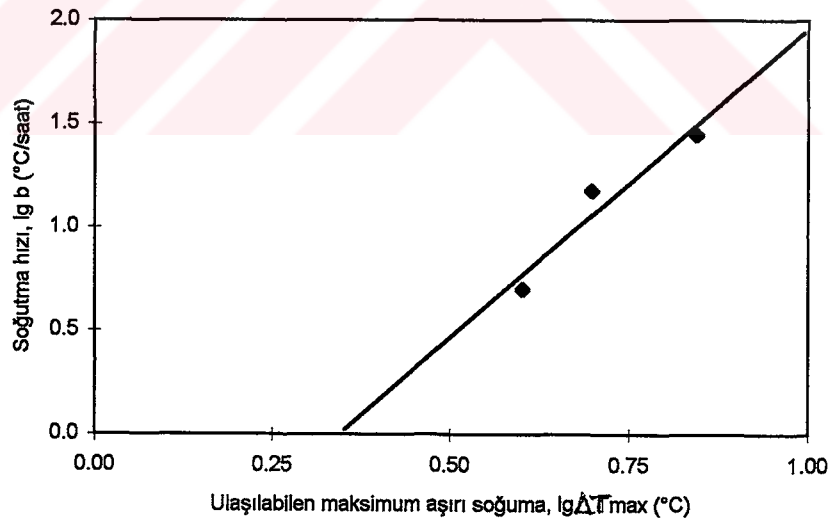
Ortam	Soğutma hızı °C/saat	Max. aşırı soğuma °C
1. Aşı kristalsiz	42.5	8.5
	15	6.5
	5	4.5
2. BDH Aşı kristali ile (425-600 µ)	35	8.0
	15	6.0
	5	3.0
3. BPH Aşı kristali ile (425-600 µ)	28	7.0
	15	5.0
	5	4.0



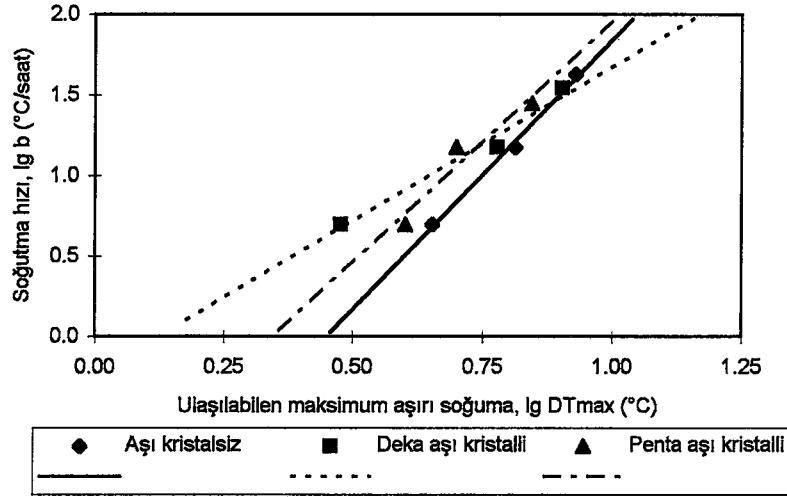
Şekil 4.2 Aşı kristal içermeyen ortamda boraksın soğutma hızı- aşırı soğuma eğrisi, eğri denklemi: $\lg b = 3.3462 \lg \Delta T_{\max} - 1.5041$ ($R^2 = 0.9943$)



Şekil 4.3 Boraks dekahidrat aşırı kristalleri içeren ortamda boraksın soğutma hızı- aşırı soğuma eğrisi, eğri denklemi: $lg b = 1.9127 lg \Delta T_{max} - 0.2365$ ($R^2 = 0.9749$)



Şekil 4.4 Boraks pentahidrat aşırı kristalleri içeren ortamda boraksın soğutma hızı- aşırı soğuma eğrisi, eğrinin denklemi: $lg b = 2.9846 lg \Delta T_{max} - 1.028$ ($R^2 = 0.9267$)

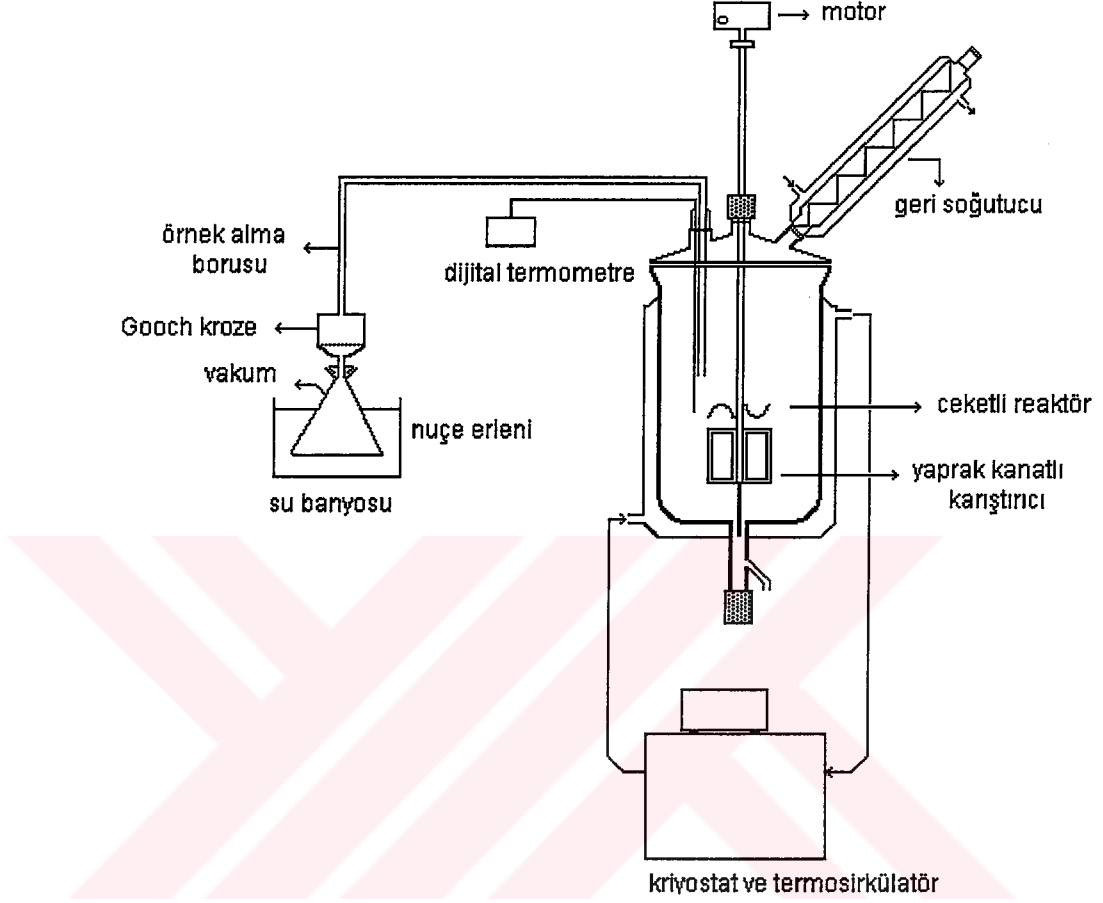


Şekil 4.5 Aşı kristalsiz, boraks deka ve pentahidrat aşı kristalli ortamda boraksın soğutma hızı- aşırı soğuma eğrilerinin karşılaştırma amacıyla aynı grafik üzerinde gösterilmesi

4.3 Kesikli sistem kristalizörde kristalizasyon deneyleri

Kesikli sistem kristalizasyon deneylerinde Şekil 4.6'da görülen deney düzeneği kullanılmıştır. Deneylerin büyük çoğunluğunda 1 lt hacminde ceketli bir cam reaktör kullanılmıştır. Karıştırıcı yaprak kanatlı bir karıştırıcı olup 5 cm çapındadır ve üst cidarın daha iyi karışabilmesi amacıyla üzerine aynı çaplı bir impeller takılmıştır. Karıştırıcının altında cam reaktörün yapısından ileri gelen ve deneyler üzerinde çok etken olduğu bulunan ölü bölgeyi karıştırmak için karıştırıcıya karıştırıcı eksenine hizasında bir paslanmaz çelik çubuk kaynatılmıştır. Reaktörün cam ceketli olmasına karşılık ortam havasının etkisi ile yerel soğuk bölgeler dolayısıyla aşırı doygunluklar oluşmasını önlemek amacıyla reaktör cam yünü ile sarılarak dış ortamdan izole edilmiştir. Reaktörün ölü bölgesi ve vanası reaktörle aynı sıcaklıkta tutulmak için elektrikli bir ısı bantla ısıtılmıştır. Dijital bir termometre ile sistemin sıcaklığı sürekli olarak kontrol edilmiş, Haake T marka bir kriyostat ile sistem istenilen soğutma hızlarında adım adım

soğutulmuştur. Örnek alma sistemi sürekli olarak geliştirilmiş en son sistemde örnekler reaktörün alt çıkışından ucunda sıkıştırılmış pamuk



Şekil 4.6 Kesikli sistem kristalizasyon deneylerinde kullanılan deney düzeneği

bulunan ısıtılmış plastik bir boru ve pipet yardımı ile çekilmiştir. Pipet içindeki çözelti içinde su bulunan bir balon jojeye alınarak tartılmış ve plastik boru içindeki kristaller zaman kaybetmeden boraksa doygun asetonla yıkanmıştır. Ön deneylerde ana çözeltiyi ötelemek için kloroform kullanılmış, fakat kloroformun ana çözeltiyi ötelemekte aseton kadar etkili olmadığı boraks pentahidrat kristallerinde yapılan analizlerde B_2O_3 içeriğinin %44-48 arasında değişmesi ile saptanmıştır. Hem katıların hemde çözeltilerin Na_2O ve B_2O_3 analizleri yapılarak sistem sürekli olarak izlenmiştir.

100-200-300-400 devir/dakika karıştırma hızlarında ve 10-20-30 °C/saat soğutma hızlarında deneyler yapılmıştır. 100 devir/dakika karıştırma ve 20 °C/saat soğutma hızında yapılan deneyde 71 °C da boraks pentahidrat nükleasyonu ve bunu izleyen boraks pentahidrat kristalizasyonu olmuştur. Ancak sistemde 50-60 °C arasında boraks dekahidrat kristalizasyonu beklenirken ani boraks dekahidrat kristalizasyonu 6.5 °C da olmuştur. Ani boraks dekahidrat kristalizasyonu sıcaklığı açısından 100 devir/dakika karıştırma hızının olumlu olduğu saptanmıştır. Ancak 100 devir/dakika karıştırma hızı ortamı süspansiyonda tutmaya yeterli olmamakta ve kristaller dipte iriler, üstte en inceler olmak üzere klasifiye olmakta ve dipteki iriler çıkış vanasını tıkadığı için sistemi izlemek mümkün olamamaktadır. Bu nedenle 100 devir/dakika karıştırma hızının olumlu sonuç vermesine karşılık bu karıştırma hızında başka deney yapılmamıştır.

Deneylerde boraks çözülürken sıcaklık yavaş olarak yükseltilmiş ve çözünme sıcaklıkları belirlenerek başlangıçtaki doygunluk oranları saptanmıştır. Daha sonra 60 °C dan itibaren başlanarak düşülebilen sıcaklıklara kadar her 10 °C da bir örnek alınmış ve çözelti ile katıların B_2O_3 ve Na_2O analizleri yapılarak, çözeltide bulunan $Na_2B_4O_7$ yüzdeleri örnek alma sıcaklıklarına karşılık çözünürlük-sıcaklık eğrisi üzerine yerleştirilerek çözeltilerin izlediği yol belirlenmiştir. Ani boraks dekahidrat kristalizasyonu sıcaklığı düşük olan tüm deneylerin ortak özelliği çözeltilerin boraks pentahidrat doygunluk eğrisinde üzerinde bir yol izlemeleridir. Bununla birlikte 2-3 °C gibi düşük ani boraks dekahidrat kristalizasyon sıcaklıklarında 5 veya 10 °C da alınan kristal örneklerinin analizleri dahi kristallenen maddenin boraks pentahidrat olduğunu göstermektedir. Ani boraks dekahidrat kristalizasyonu olayın şiddetli ekzotermik olmasından dolayı çok kolay izlenmektedir. Ani boraks dekahidrat kristalizasyonu ile birlikte süspansiyon ortamının sıcaklığı bir anda 5-10 °C artmaktadır. Tablo 4.2'de 200 devir/dakika karıştırma hızı ve değişik soğutma hızları için toplu sonuçlar, Tablo 4.3'te 300 devir/dakika karıştırma hızı ve değişik soğutma hızları için toplu sonuçlar, Tablo 4.4'te 400 devir/dakika karıştırma hızı ve

değişik soğutma hızları için toplu sonuçlar verilmektedir. Şekil 4.7 den Şekil 4.28'e kadar olan grafiklerde çözeltilerin izlediği yol çözünürlük-sıcaklık eğrisi üzerine işaretlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda boraks dekahidrat kristallenen deneylerdeki ortak eğilim aşırı doymun çözeltiler yaratılması yolundadır. Tablo 4.5'te değişik soğutma ve karıştırma hızlarında yapılan deneylerin boraks pentahidrat nükleasyon sıcaklığı ve boraks dekahidrat ani kristalizasyon sıcaklığı verilmektedir.

Bu sonuçlardan görüldüğü gibi 200,300 ve 400 devir/dakika karıştırma hızlarında ve 10 °C/saat soğutma hızında transisyon noktası altında boraks dekahidrat çökmektedir. 10,20,30 °C/saat soğutma hızlarında ve 300,400 devir/dakika karıştırma hızlarında 50 °C civarında boraks dekahidrat çökmektedir. Ancak 30 °C soğutma hızı ve 300 devir/dakika karıştırma hızında boraks dekahidrat kristalizasyonu 30-40 °C arasında olmuştur. Yüksek karıştırma ve düşük soğutma hızlarının metastabil bölge genişliğini daraltması kristalizasyonun teorisinden beklenen bir durumdur.

En iyi sonuçlar 100-200 devir/dakika karıştırma hızı ve 20-30 °C/saat soğutma hızlarında elde edilmiştir. Yine kristalizasyonun teorisinden daha düşük olan karıştırma hızlarının metastabil bölge genişliğini artırması beklenen bir durumdur. Ancak dikkati çeken nokta inilebilen düşük sıcaklıkların daha önce literatürde bulunmuş değerlerin çok daha altında olduğudur. Çözünürlük sıcaklık eğrisinde boraks pentahidratın metastabil bölgedeki uzantısı 35 °C civarında sona ermektedir. Oysa bizim yarattığımız koşullarda 2 °C'ta kadar inilebilmiş ve bu sıcaklıkta bile kristallerin yapısı boraks pentahidrat olarak kalmıştır. Optimum proses koşulları 200 devir/dakika karıştırma hızı ve 20 °C/saat soğutma hızı olarak bulunmuştur. Bu koşullarda deneylerde tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir. Yine de deneylerin tekrarlanabilirliğindeki sapmalar olayın metastabil kristalizasyon olmasından kaynaklanmaktadır. Önceden tahmin edilemeyen değişik etkiler boraks dekahidrat kristalizasyonunu arttırabilmektedir.

Tablo 4.2 200 Devir/Dakika Karıştırma Hızı Toplu Sonuçları

soğutma hızı °C/saat	deney No.	Katıların analizi						Çözelti Analizi						
		Madde	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C
20	1	B ₂ O ₃	48.6	48.3	48.4	48.5	48.7	48.7	11.8	11.0	9.9	9.1	7.8	6.8
		Na ₂ O	22.0	21.8	21.9	21.9	21.9	21.9	5.3	4.9	4.5	4.0	3.5	3.0
	2	B ₂ O ₃	49.4	49.7	47.8	49.6	49.4	49.3	-	14.7	15.0	8.9	9.8	7.0
		Na ₂ O	21.8	21.7	21.1	21.7	21.7	21.7	-	6.1	7.1	3.8	4.0	3.0
	3	B ₂ O ₃	48.8	48.2	48.6	48.8	48.9	49.0	14.6	13.0	13.2	12.0	8.6	9.2
		Na ₂ O	21.7	21.6	21.8	21.7	21.7	21.7	6.4	5.7	5.7	5.1	3.7	3.9
	4	B ₂ O ₃	48.8	47.5	48.9	48.8	48.8	48.8	15.3	14.4	11.4	12.3	10.1	7.3
		Na ₂ O	21.7	21.7	21.5	21.8	21.7	21.8	-	6.0	4.9	5.5	4.3	3.0
	5	B ₂ O ₃	48.8	48.7	48.7	48.8	48.8	48.7	13.9	12.2	12.5	10.9	9.8	9.4
		Na ₂ O	21.8	21.8	21.7	21.7	21.7	21.7	5.9	5.3	5.4	4.6	4.3	4.0
	6	B ₂ O ₃	48.2	48.6	48.3	48.5	47.7	48.2	14.2	12.1	11.5	9.3	9.7	7.9
		Na ₂ O	21.8	21.9	21.8	21.8	21.5	21.8	6.4	5.4	5.2	4.5	4.4	3.5
	7	B ₂ O ₃	48.9	48.8	48.7	48.5			14.1	11.0	9.8	7.7		
		Na ₂ O	21.8	21.9	21.8	21.8			6.3	4.9	4.3	3.4		

Tablo 4.2'nin devamı

soğutma hızı °C/saat	deney No.	Katıların analizi					Çözelti Analizi							
		Madde	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C
30	8	B ₂ O ₃	*											
		Na ₂ O	*											
	9	B ₂ O ₃	**											
		Na ₂ O	**											
	10	B ₂ O ₃	49.3	49.8	49.3	49.4	49.4	49.4	15.5	14.8	11.9	8.9	8.7	7.9
		Na ₂ O	21.7	21.7	21.8	21.7	21.7	21.7	6.7	6.3	5.0	3.7	3.6	3.2
	11	B ₂ O ₃	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	13.3	12.4	10.2	11.7	9.7	8.9
		Na ₂ O												
10	12	B ₂ O ₃	***			40.3						16.7	9.7	
		Na ₂ O				18.2						7.5	4.3	
	13	B ₂ O ₃	48.9						12.4					
		Na ₂ O	21.6						5.4					
	14	B ₂ O ₃	48.4						11.8					
		Na ₂ O	21.4						5.1					

* 55 °C ta kadar BPH nükleasyonu olmadan BDH kristallenmiştir.

** 28 °C ta kadar BPH nükleasyonu olmadan BDH kristallenmiştir.

*** 37 °C ta kadar BPH nükleasyonu olmadan BDH kristallenmiştir.

Tablo 4.3 300 Devir/Dakika Karıştırma Hızı Toplu Sonuçları

soğutma hızı °C/saat	deney No.	Katıların analizi						Çözelti Analizi						
		Madde	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C
20	15	B ₂ O ₃	48.3	48.5										
		Na ₂ O	21.3	21.8										
	16	B ₂ O ₃	*							17.0	7.6			
		Na ₂ O	*							10.5	4.9			
	17	B ₂ O ₃	49.0	48.8										
		Na ₂ O	22.0	22.0										
30	18	B ₂ O ₃	48.3	48.5					11.6	11.0				
		Na ₂ O	21.7	21.8					6.2	5.0				
	19	B ₂ O ₃	48.7	48.7	48.7				12.2	12.4	8.9			
		Na ₂ O	21.6	21.6	21.6				5.4	5.5	3.9			
10	20	B ₂ O ₃	48.2	48.6	43.4				12.6	12.9	8.3			
		Na ₂ O	21.4	21.6	19.3				5.5	5.7	3.6			
	21	B ₂ O ₃	48.9	48.9					12.6	11.4				
		Na ₂ O	21.6	21.6					5.5	5.0				
22	B ₂ O ₃	49.0	48.7	48.8				13.7	12.3	12.3				
	Na ₂ O	21.6	21.6	21.6				5.9	5.4	5.3				

* 39 °C ta kadar BPH kristalizasyonu olmadığı için örnek alınamamıştır.

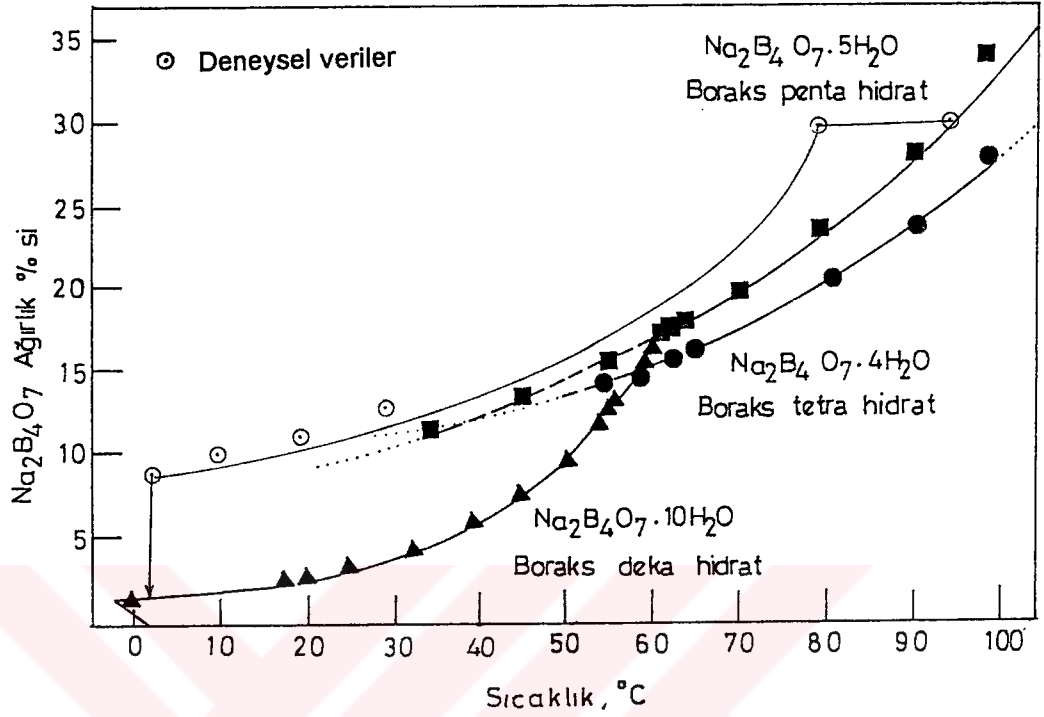
Tablo 4.4 400 Devir/Dakika Karıştırma Hızı Toplu Sonuçları

soğutma hızı °C/saat	deney No.	Katıların analizi						Çözelti Analizi							
		Madde	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C	
20	23	B ₂ O ₃	48.0	49.3	48.1				11.0	10.8	9.9				
		Na ₂ O	21.7	21.9	21.4				4.9	4.8	4.3				
	24	B ₂ O ₃	48.7	49.0	48.7	48.0	48.8	49.0		12.0	10.2	7.9	7.1	5.8	
		Na ₂ O	21.7	21.8	21.5	20.6	21.7	21.7		5.3	4.5	3.5	3.1	2.5	
30	25	B ₂ O ₃	49.1	49.4	49.1	48.6	48.6								
		Na ₂ O	21.8	21.8	21.7	21.8	21.7								
	26	B ₂ O ₃	48.6						14.5						
		Na ₂ O	21.6						6.0						
10	27	B ₂ O ₃	49.0						12.5						
		Na ₂ O	21.7						5.5						
	28	B ₂ O ₃	*												
		Na ₂ O	*												
29	B ₂ O ₃	*													
	Na ₂ O	*													

* 50 °C tın üzerinde boraks dehidrat kristallendiğinden örnek alınamamıştır.

Tablo 4.5 Deneylerin BPH Nükleasyon ve BDH Ani Kristalizasyon Sıcaklıkları

Karıştırma Hızı Devir/dakika	Soğutma Hızı °C/saat	Deney No.	BPH Nükleasyon sıcaklığı	BDH ani kristalizas- yon sıcaklığı
200	20	1	80	2.9
		2	76.7	5.9
		3	77	2.0
		4	74.3	3.0
		5	74.6	1.4
		6	73.4	9.7
		7	80.1	30.5
	30	8	BPH Nükl. yok	55
		9	BPH Nükl. yok	18
		10	74.4	2.6
		11	74.7	1.0
		12	37	7.3
	10	13	74.7	51.5
		14	67.4	54.5
300	20	15	77.0	49.0
		16	67.3	39.0
		17	75.6	50.0
		18	83.0	48.8
	30	19	78.4	31.0
		20	79	40.0
	10	21	73.2	40.3
		22	73.9	49.2
400	20	23	74.0	28.0
		24	73.0	5.1
		25	73.2	20.3
	30	26	64.3	49.8
		27	67.3	52.3
	10	28	80.3	50.9
		29	81.4	54.5
100	20	30	71.0	6.5



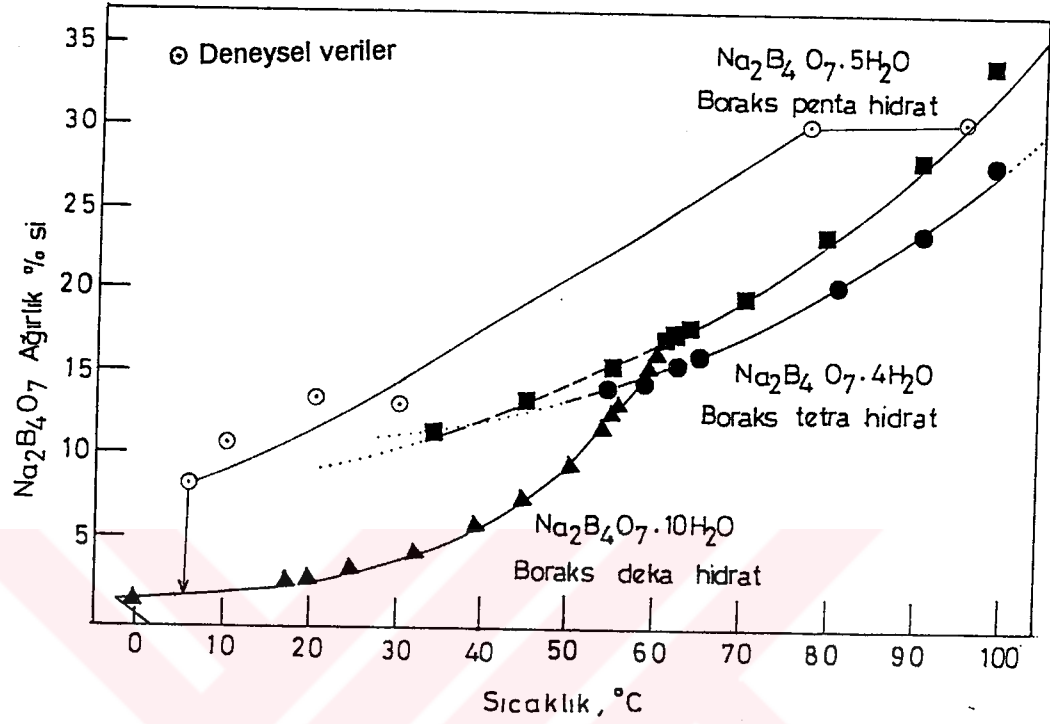
Şekil 4.7 Deney1'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.6	22.0	11.8	5.3
50	48.3	21.8	11.0	4.9
40	48.4	21.9	9.9	4.5
30	48.5	21.9	9.1	4.0
20	48.7	21.9	7.8	3.5
10	48.7	21.9	6.8	3.0



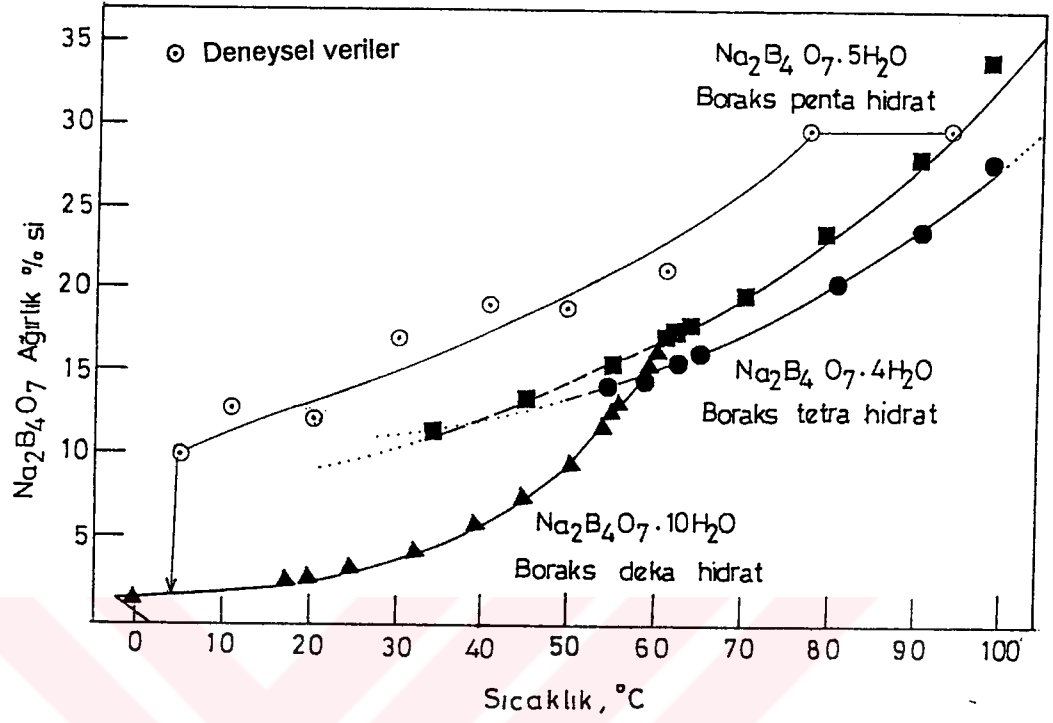
Şekil 4.8 Deney2'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	49.4	21.8		
50	49.7	21.7	14.7	6.1
40	47.8	21.1	15.0	7.1
30	49.6	21.7	8.9	3.8
20	49.4	21.7	9.8	4.0
10	49.3	21.7	7.0	3.0



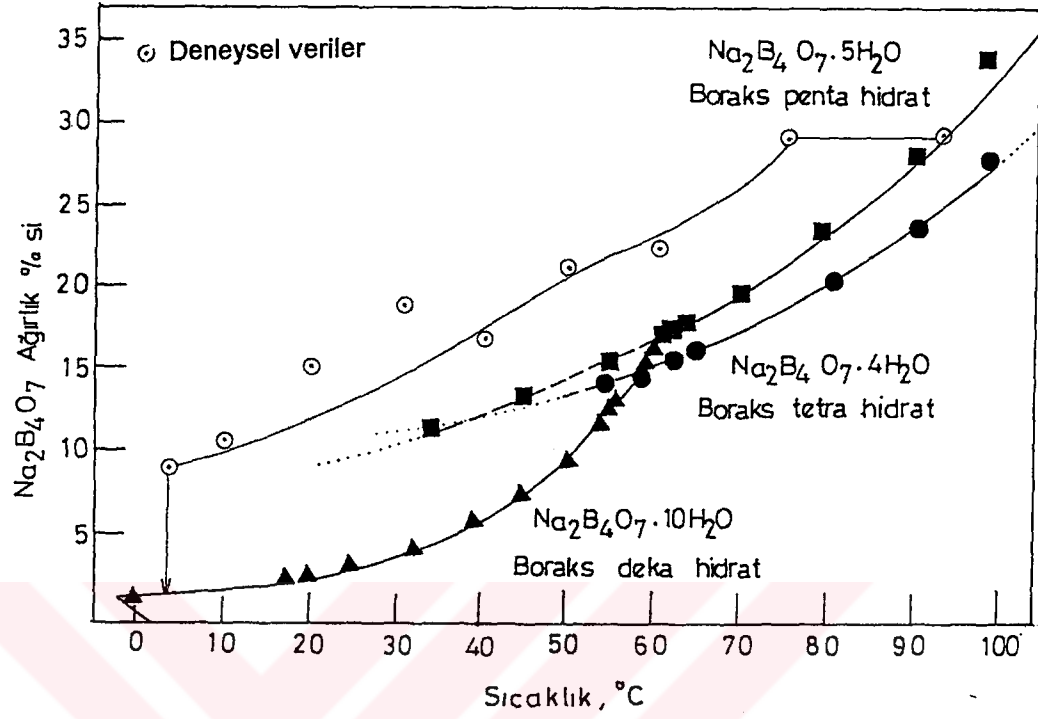
Şekil 4.9 Deney3'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O
60	48.8	21.7	14.6	6.4
50	48.2	21.6	13.0	5.7
40	48.6	21.8	13.2	5.7
30	48.8	21.7	12.0	5.1
20	48.9	21.7	8.6	3.7
10	49.0	21.7	9.2	3.9



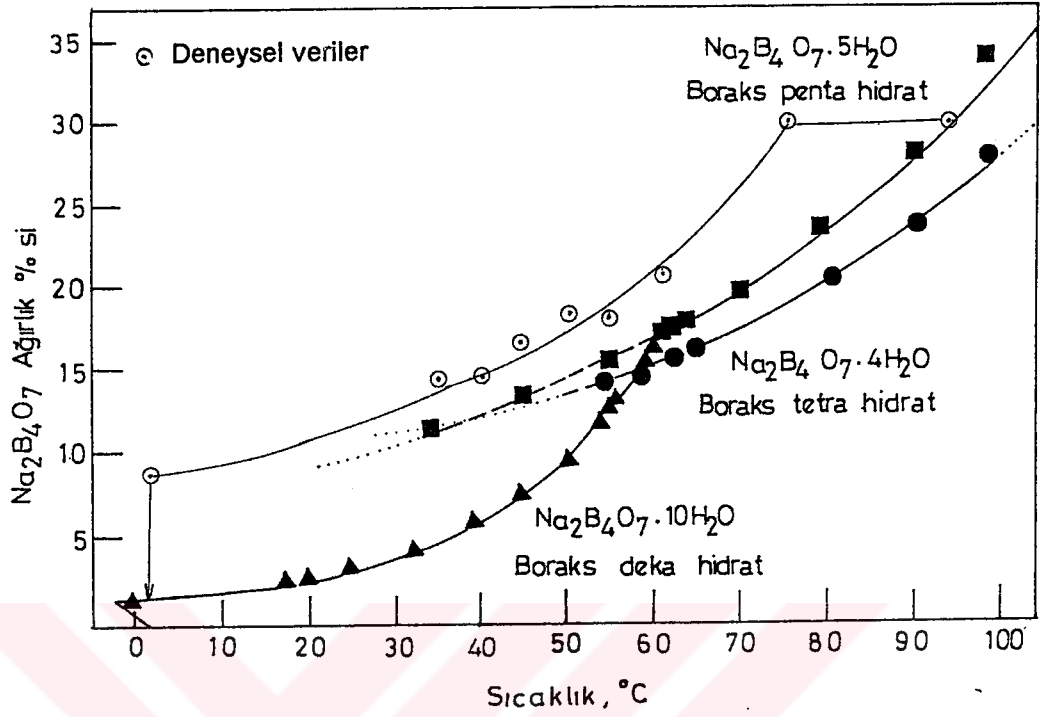
Şekil 4.10 Deney4'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.8	21.7	15.3	
50	47.5	21.7	14.4	6.0
40	48.9	21.5	11.4	4.9
30	48.8	21.8	12.3	5.5
20	48.8	21.7	10.1	4.3
10	48.8	21.8	7.3	3.0



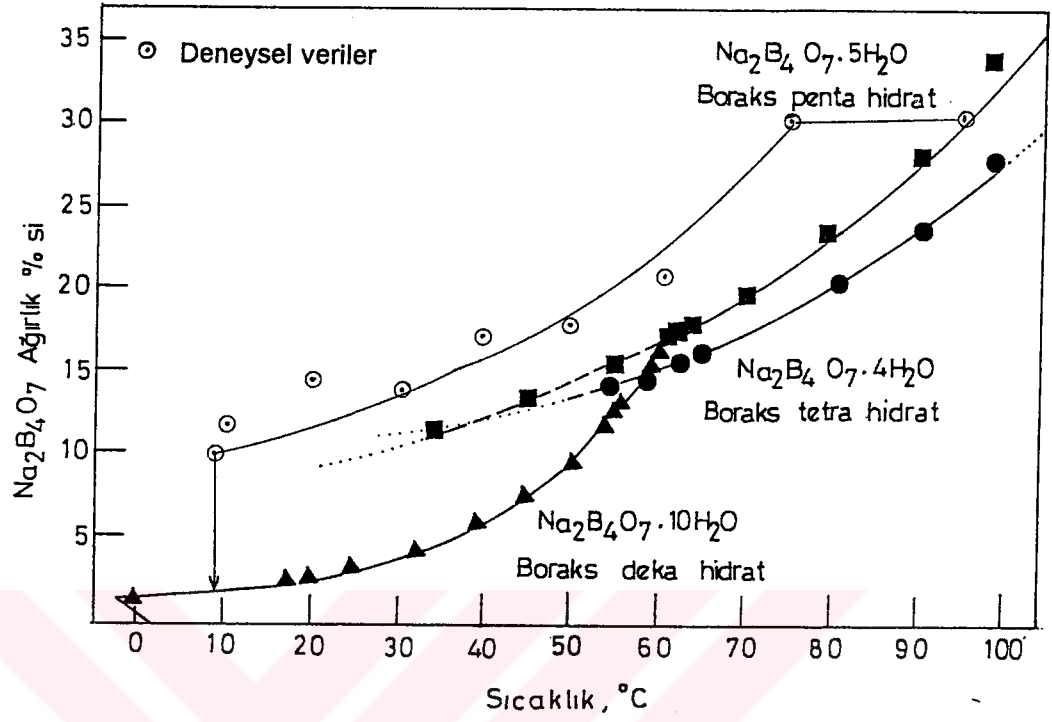
Şekil 4.11 Deney5'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.8	21.8	13.9	5.9
55	48.7	21.8	12.2	5.3
50	48.7	21.7	12.5	5.4
45	48.8	21.7	10.9	4.6
40	48.8	21.7	9.8	4.3
35	48.7	21.7	9.4	4.0



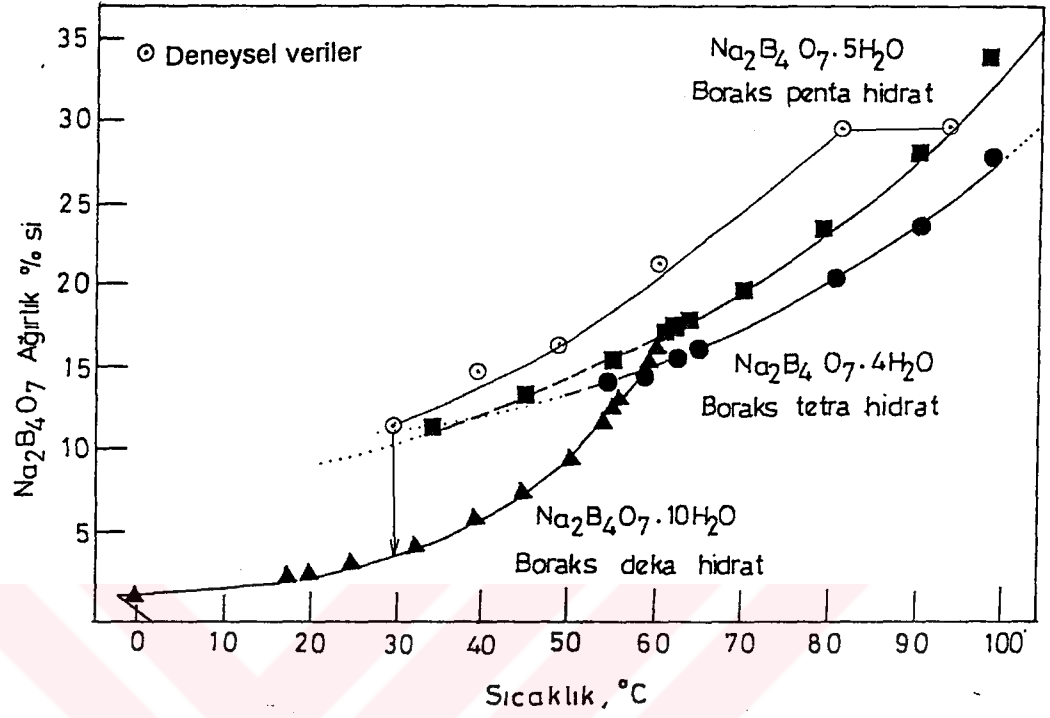
Şekil 4.12 Deney6'da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.2	21.8	14.2	6.4
50	48.6	21.9	12.1	5.4
40	48.3	21.8	11.5	5.2
30	48.5	21.8	9.3	4.5
20	47.7	21.5	9.7	4.4
10	48.2	21.8	7.9	3.5



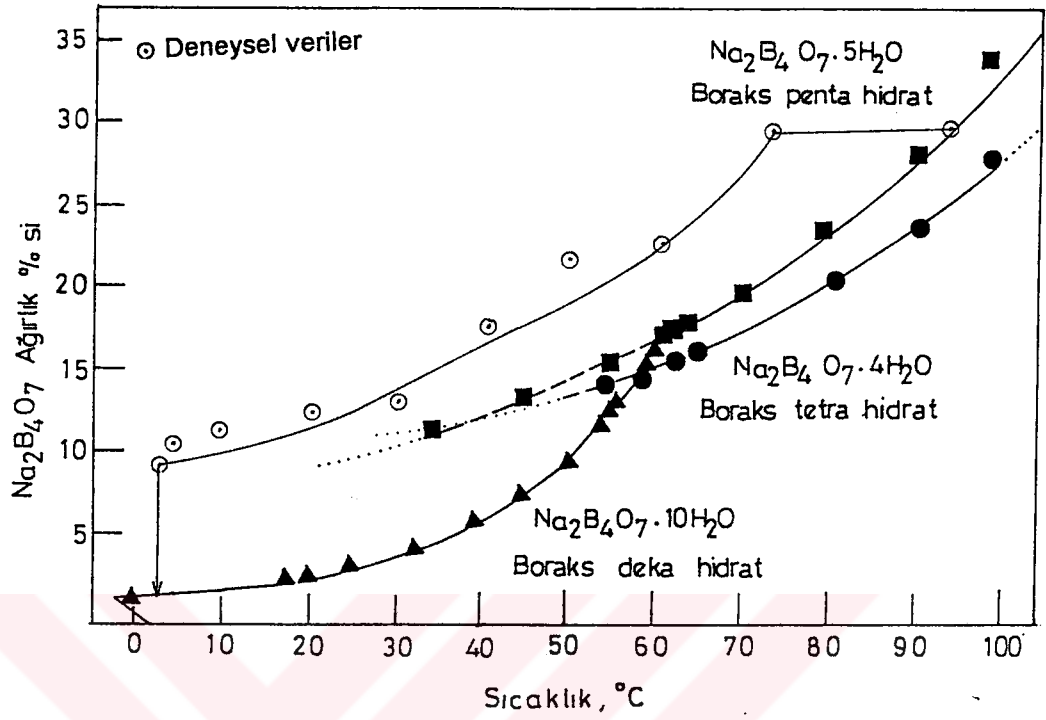
Şekil 4.13 Deney7'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.9	21.8	14.1	6.3
50	48.8	21.9	11.0	4.9
40	48.7	21.8	9.8	4.3
30	48.5	21.8	7.7	3.4



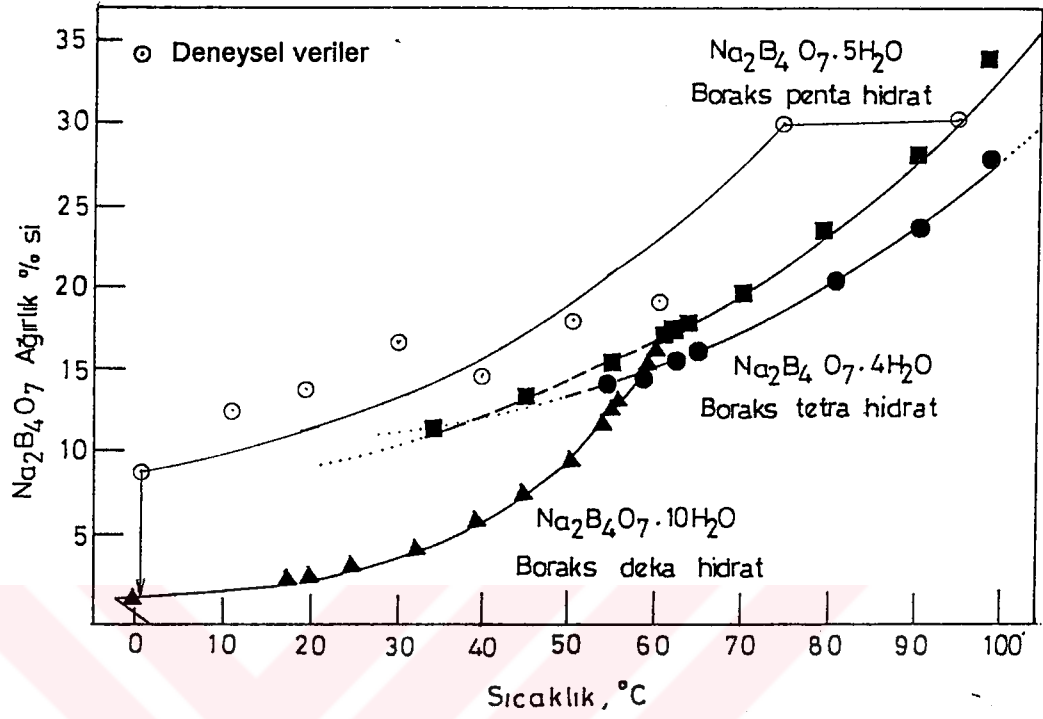
Şekil 4.14 Deney10'da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 30 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	49.3	21.7	15.5	6.7
50	49.8	21.7	14.8	6.3
40	49.3	21.8	11.9	5.0
30	49.4	21.7	8.9	3.7
20	49.4	21.7	8.7	3.6
10	49.4	21.7	7.9	3.2



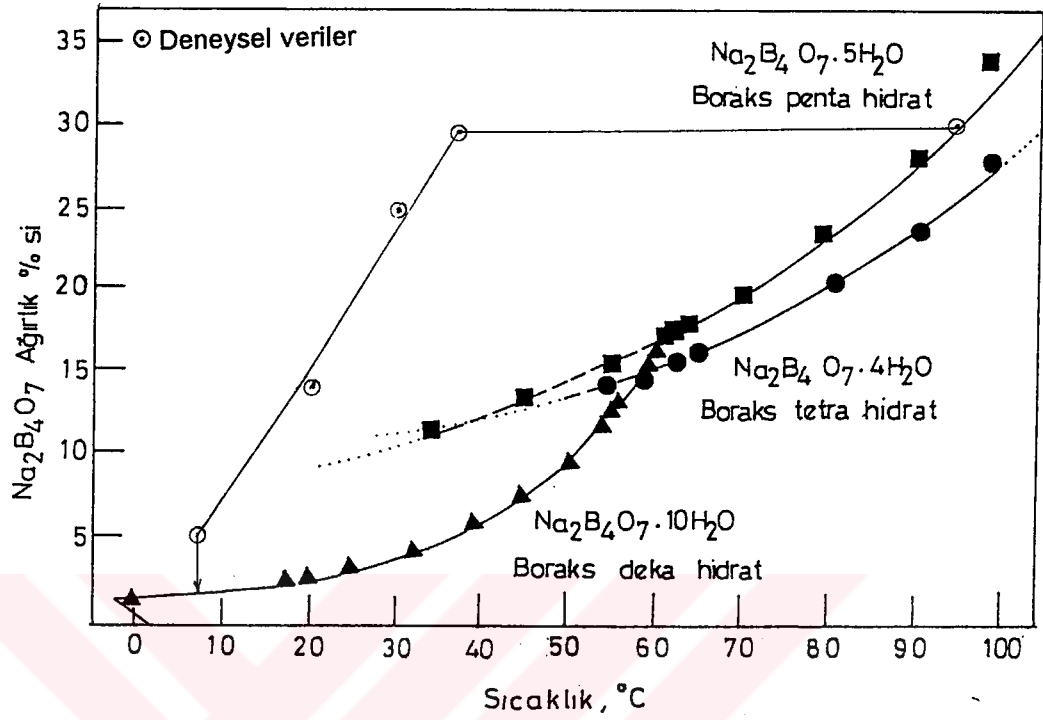
Şekil 4.15 Deney11'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 30 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	49.0		13.3	
50	49.0		12.4	
40	49.0		10.2	
30	49.0		11.7	
20	49.0		9.7	
10	49.0		8.9	



Şekil 4.16 Deney12'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

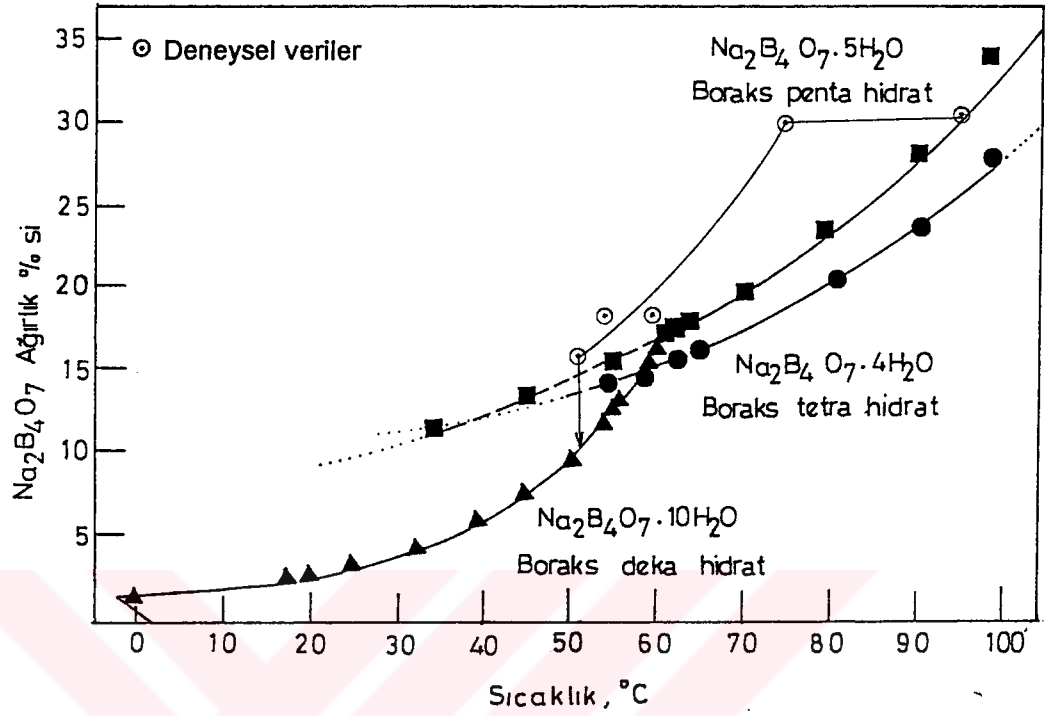
Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 30 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O
30	40.3	18.2	16.7	7.5
20			9.7	4.3

Açıklama: Reaktör vanası tıkanıdığı için örnek alınamadı.



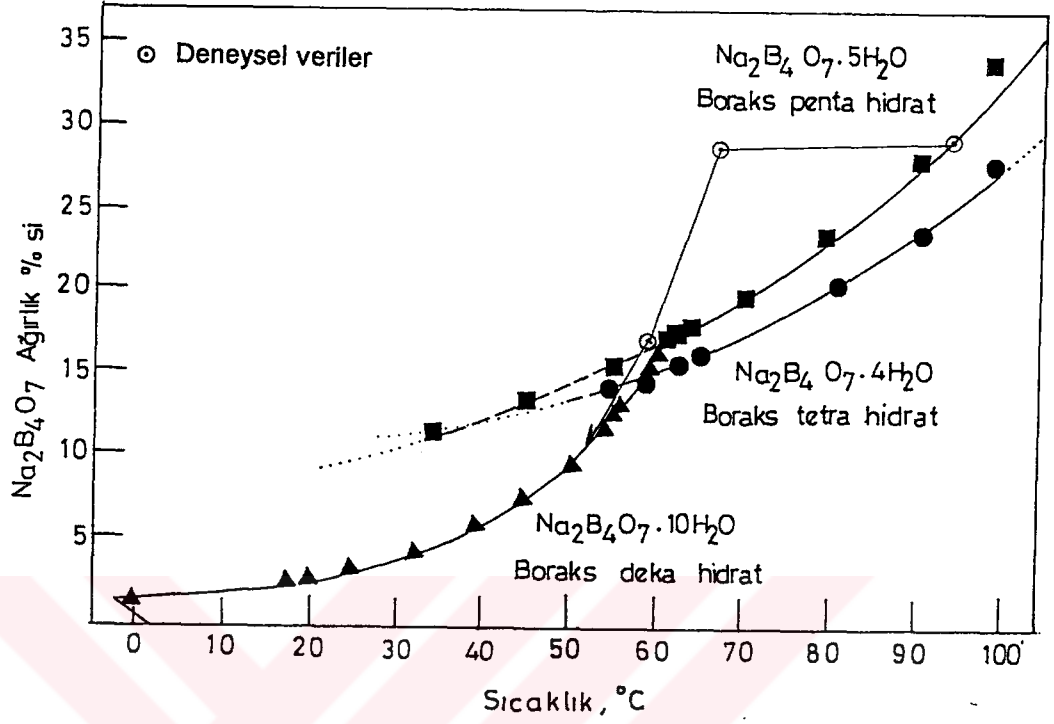
Şekil 4.17 Deney13'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 10 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.9	21.6	12.4	5.4
55	48.9	21.6	12.8	5.6



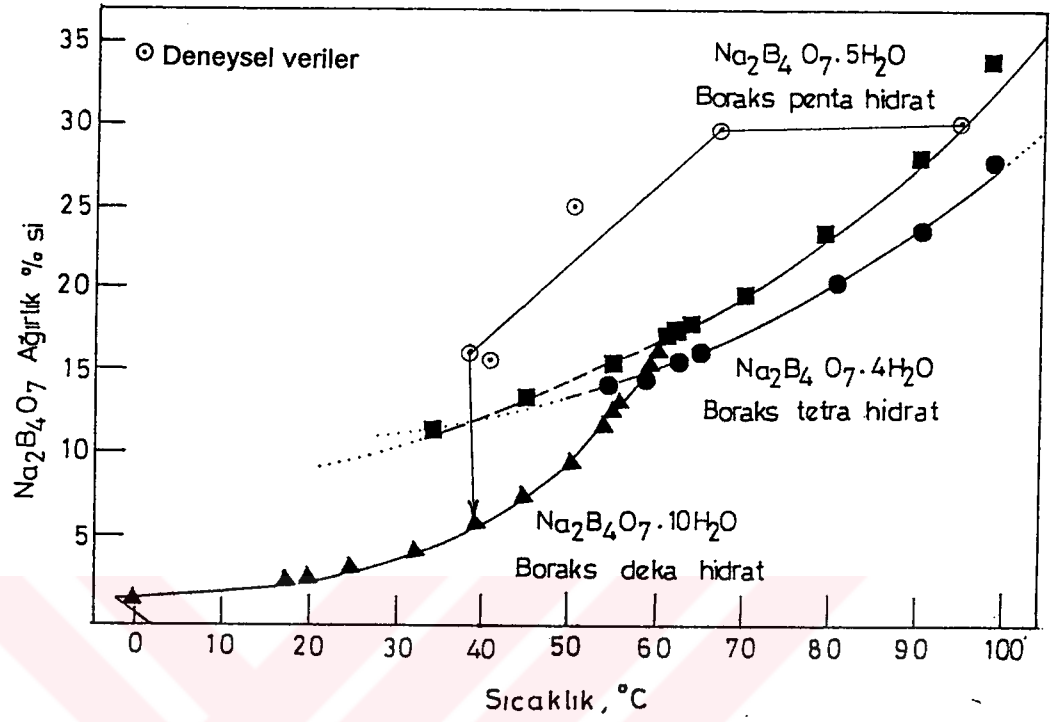
Şekil 4.18 Deney14'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 200 dev/dak

Soğutma hızı: 10 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.4	21.4	11.8	5.1



Şekil 4.19 Deney16'da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

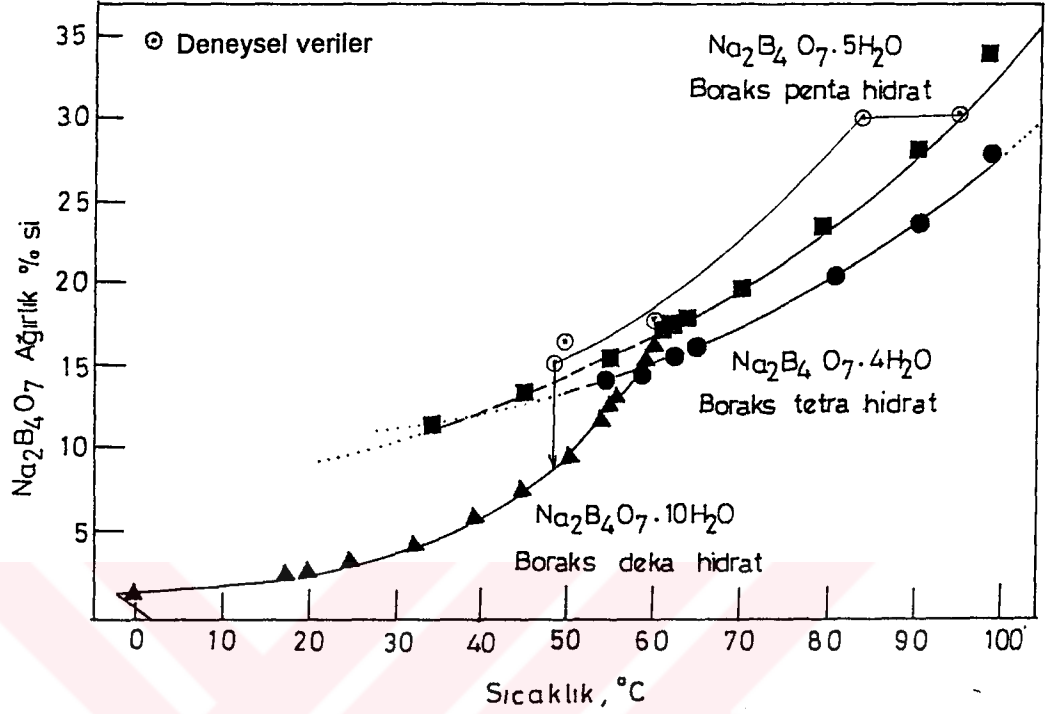
Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 300 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O
50			17.0	7.6
40			10.5	4.9

Açıklama: 67-39 °C arasında çok az kristalizasyon olduğundan kristal örneği alınamadı.



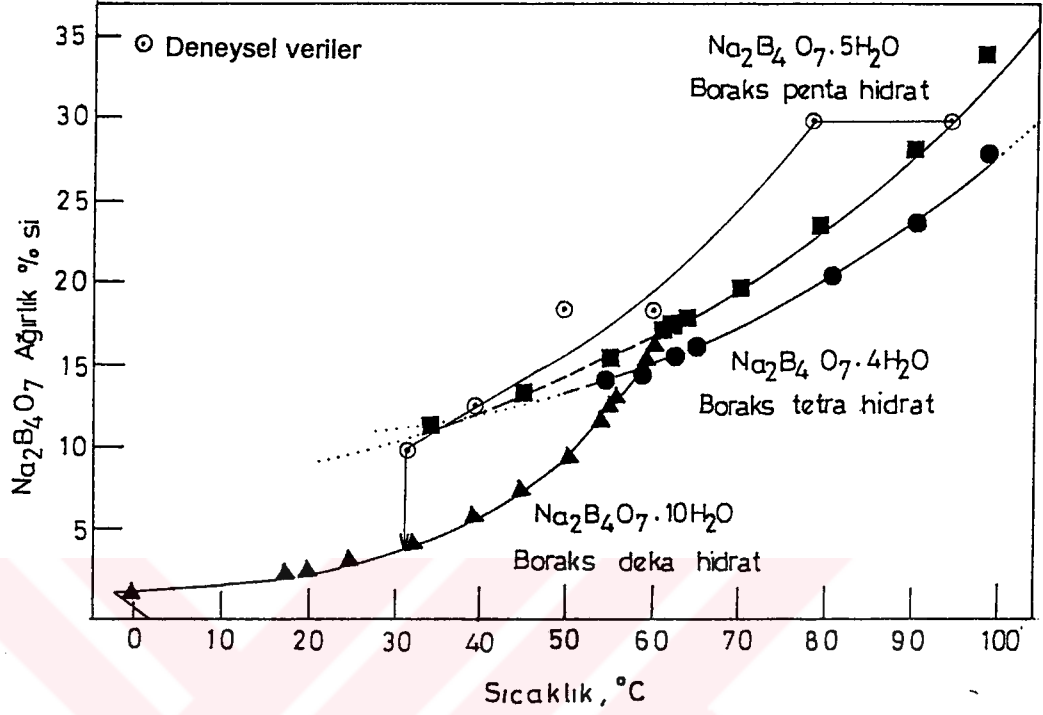
Şekil 4.20 Deney18'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 300 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O
60	48.3	21.7	11.6	6.2
50	48.5	21.8	11.0	5.0



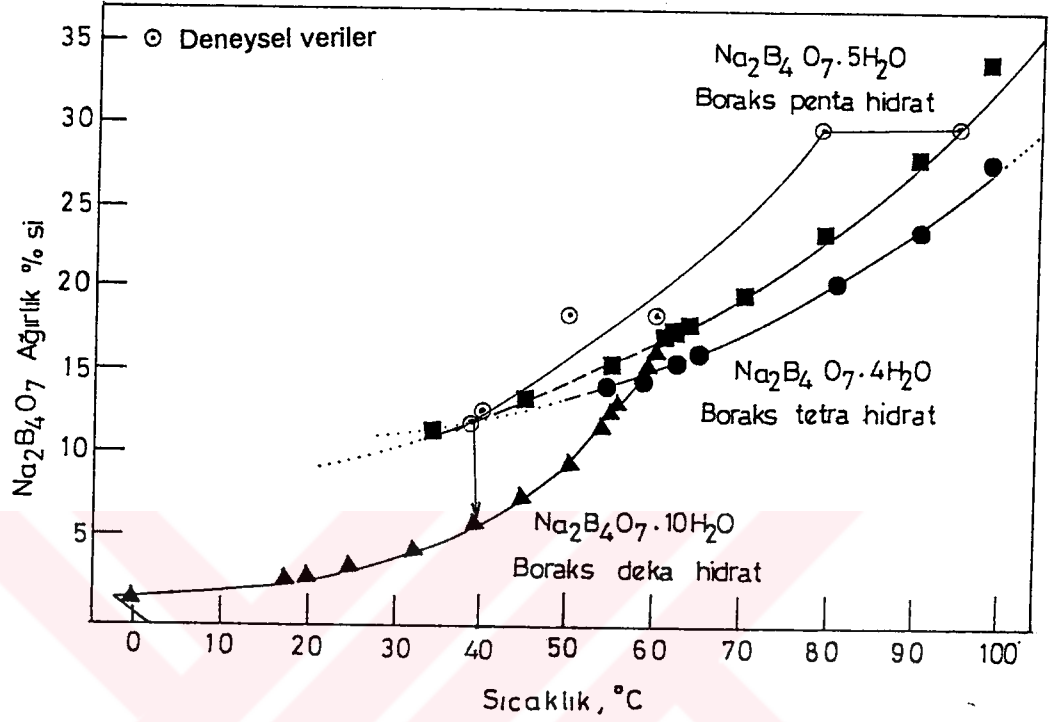
Şekil 4.21 Deney19'da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 300 dev/dak

Soğutma hızı: 30 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.7	21.6	12.2	5.4
50	48.7	21.6	12.4	5.5
40	48.7	21.6	8.9	3.9



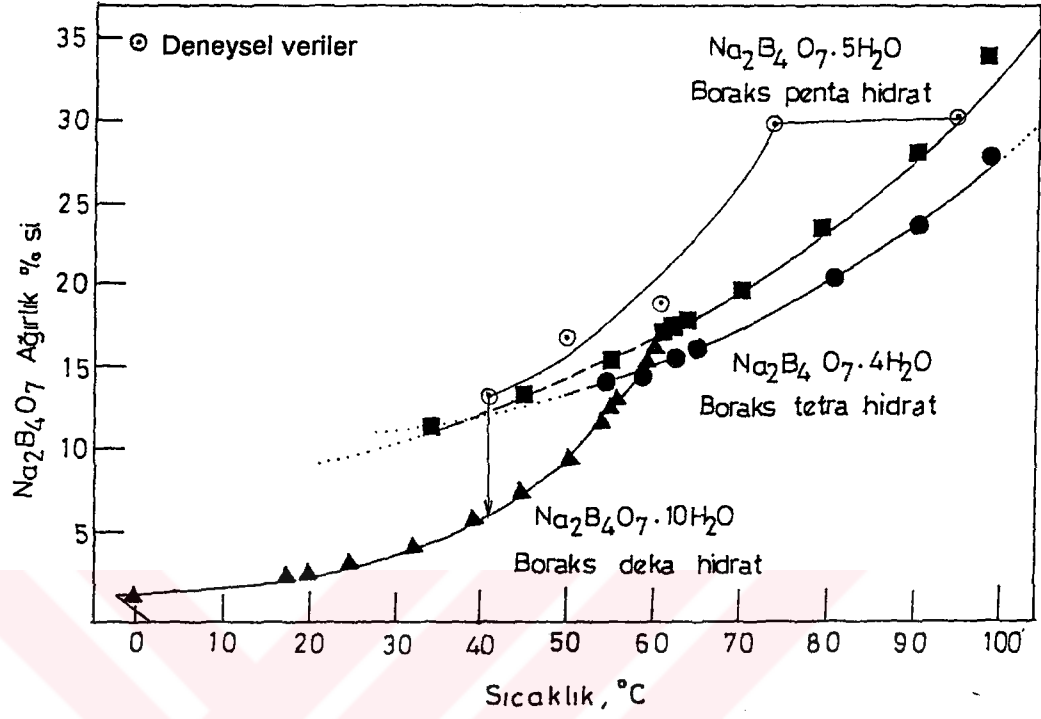
Şekil 4.22 Deney20'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 300 dev/dak

Soğutma hızı: 30 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.2	21.4	12.6	5.6
50	48.6	21.6	12.9	5.7
40	43.4	19.3	8.3	3.7



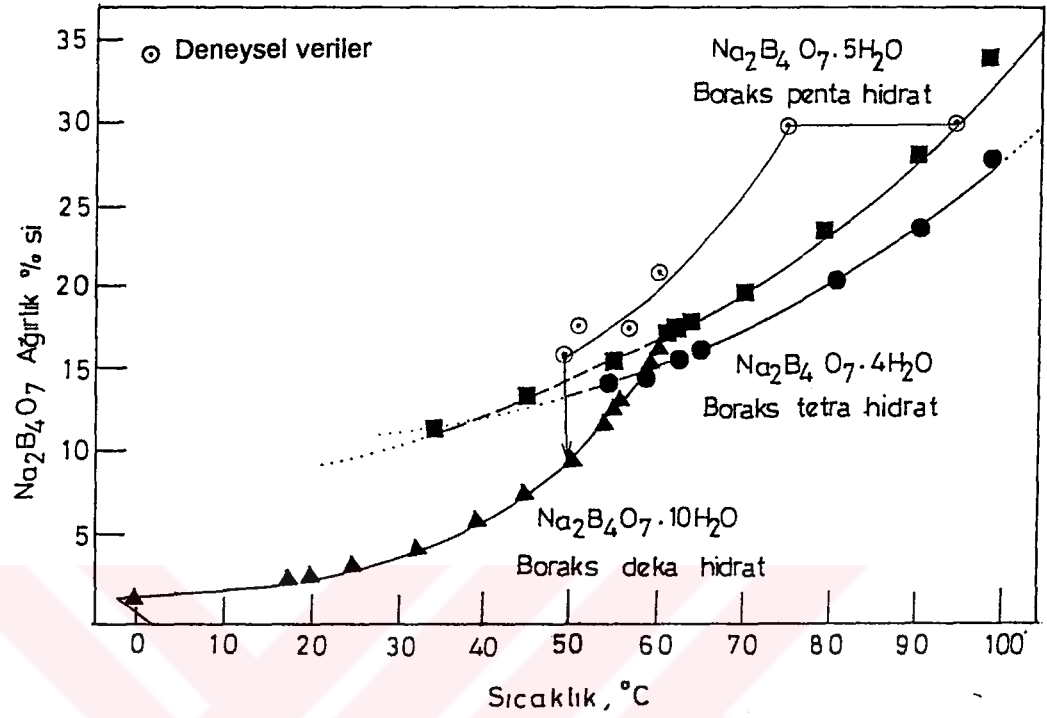
Şekil 4.23 Deney21'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 300 dev/dak

Soğutma hızı: 10 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.9	21.6	12.6	5.5
50	48.9	21.6	11.4	5.0



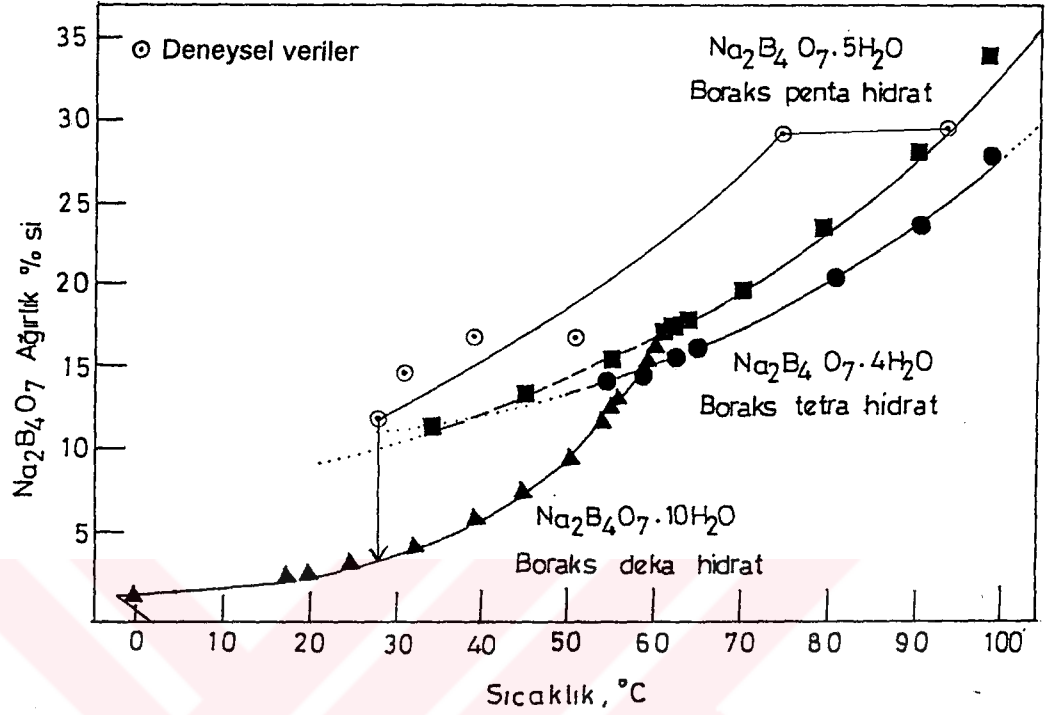
Şekil 4.24 Deney22'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 300 dev/dak

Soğutma hızı: 10 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	49.0	21.6	13.7	5.9
55	48.7	21.6	12.3	5.4
50	48.8	21.6	12.3	5.3



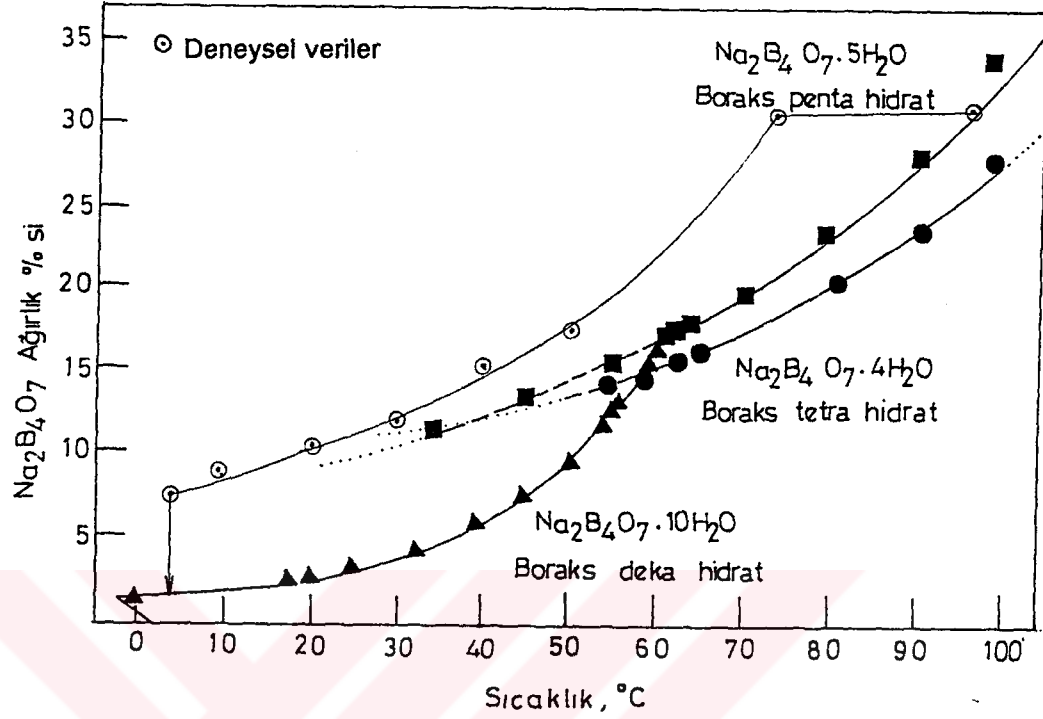
Şekil 4.25 Deney23'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 400 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
50	48.0	21.7	11.0	4.9
40	49.3	21.9	10.8	4.8
30	48.1	21.4	9.9	4.3



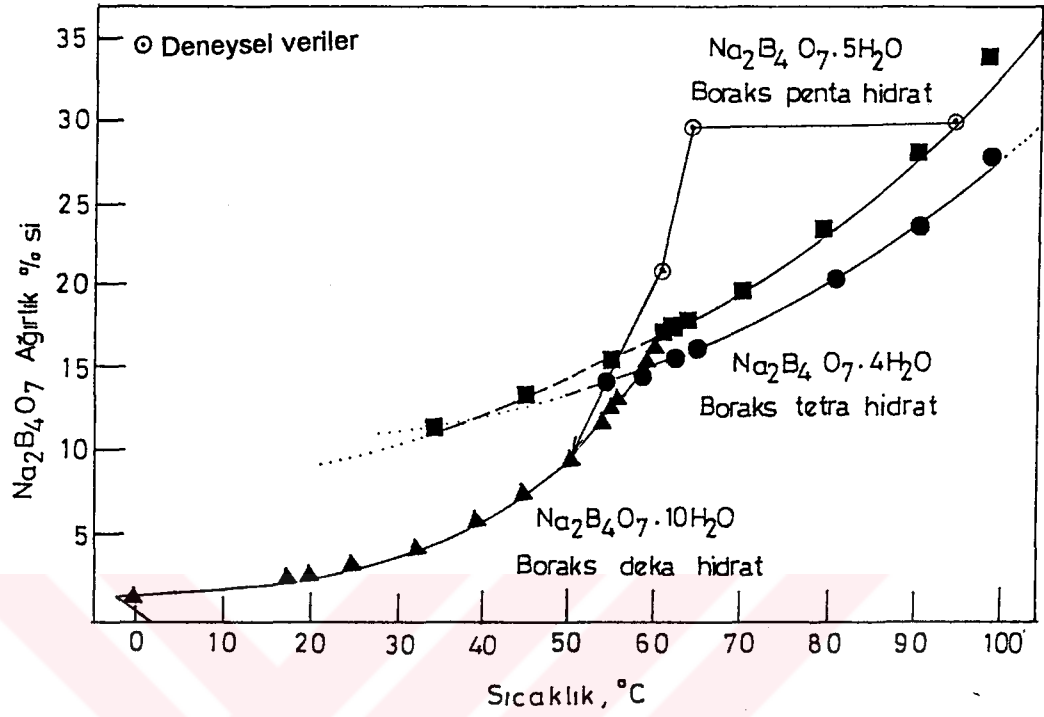
Şekil 4.26 Deney24'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 400 dev/dak

Soğutma hızı: 20 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.7	21.7		
50	49.0	21.8	12.0	5.3
40	48.7	21.5	10.2	4.5
30	48.0	20.6	7.9	3.5
20	48.8	21.7	7.1	3.1
10	49.0	21.7	5.8	2.5



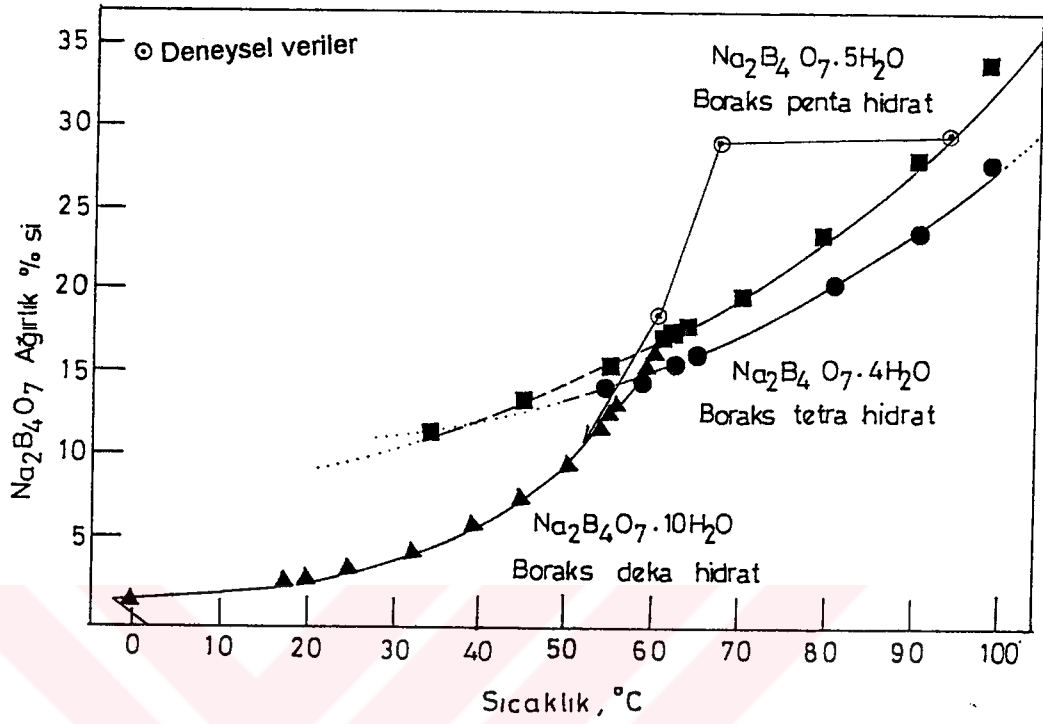
Şekil 4.27 Deney26'da çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 400 dev/dak

Soğutma hızı: 30 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	48.6	21.6	14.5	6.0



Şekil 4.28 Deney27'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

Deneyin Verileri:

Karıştırıcı hızı: 400 dev/dak

Soğutma hızı: 30 °C/saat

Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O	% B ₂ O ₃	%Na ₂ O
60	49.0	21.7	12.5	5.5

4.4 Borik asit ilavesi ile yapılan deneyler

Şekil 2.1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminden görüleceği gibi yine boraks dekahidrat bölgesinde kalmak fakat borik asit fazlalıklı ortamda stokiometrik olmayan koşullarda kristalizasyon yapmak için %1, 0.5 ve 0.3 borik asit ilavesi ile deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde ya 60-70 °C arasında boraks pentahidrat nükleasyonu olmuş fakat hiç boraks pentahidrat kristalizasyonu olmadan ani boraks dekahidrat kristalizasyonu olmuş veya hiç boraks pentahidrat nükleasyonu olmaksızın 53-54 °C civarında ani boraks dekahidrat kristalizasyonu olmuştur. Sadece % 0.5 borik asit fazlası ile çalışıldığında bir deneyde 65 °C da boraks pentahidrat nükleasyonu olmuş ve ani deka kristalizasyonu 33.5 °C da olmuştur. Bu deneyler ulaşılmak istenen amaca uygun değildir. Çünkü amaç 60 °C tın üstünde boraks pentahidrat kristalizasyonu olması ve bu kristallerin oluşmaya ve büyümeye transizyon noktası olan 60.8 °C tın altında da devam etmesidir. Oysa deneylerden görüldüğü gibi borik asit fazlası boraks pentahidrat nükleasyonunu veya kristalizasyonunu tamamen önlemektedir.

4.5 Sodyum hidroksit ilavesi ile yapılan deneyler

Şekil 2.1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminden görüleceği gibi yine boraks dekahidrat bölgesinde kalmak fakat metaborat fazlasında stokiometrik olmayan koşullarda kristalizasyon yapmak için %1, 0.5 ve 0.2 sodyum hidroksit fazlası eklenerek deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde borik asidin etkisinin tersine olarak 60-70 °C arasında boraks pentahidrat nükleasyonu ve bu nükleasyonu izleyen yoğun boraks pentahidrat kristalizasyonu olmuştur. Öyleki yapılan tüm deneylerde pek gözlenmeyen bir durum olarak, nükleasyonu izleyen soğutma esnasında ortam sıcaklıklarında 1 °C kadar bir artış olmuş sistemi soğutmak güçleşmiştir. Tüm deneylerde 40-50 °C arasında genellikle 50 °C ta yakın sıcaklıklarda ani boraks dekahidrat kristalizasyonu olmuştur. Yalnızca % 0.2 sodyum hidroksit fazlası ile çalışılan bir deneyde ani boraks dekahidrat kristalizasyonu 27 °C da

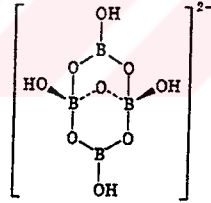
olmuştur. Bu deney sonuçları da sodyum hidroksit fazlasının transisyon noktası altında inilmek istenilen düşük sıcaklıklarda ani boraks dekahidrat kristalizasyonuna yardımcı olmadığını ve sodyum hidroksit fazlasının boraks pentahidrat nükleasyonunu ve kristalizasyonunu arttırdığını göstermektedir.

4.6 Etilen glikol ilavesi ile yapılan deney

Eğer çözeltide polimerizasyon oluyorsa, bu polimerizasyon üzerinde etkili olabileceği düşünülerek, 90-95 °C da doymun olarak hazırlanan 1lt boraks çözeltisine 1 gr etilen glikol ilave edilerek deney yapılmıştır. Bu deneyde 42 °C ta kadar hiç boraks pentahidrat nükleasyonu olmamıştır. 42 °C da nükleasyon olmuş ve 32 °C da ani boraks dekahidrat kristalizasyonu olmuştur.

4.7 Basıncılı reaktörde yapılan deneyler

Boraks iyonunun yapısı aşağıda şematik olarak gösterilmektedir.



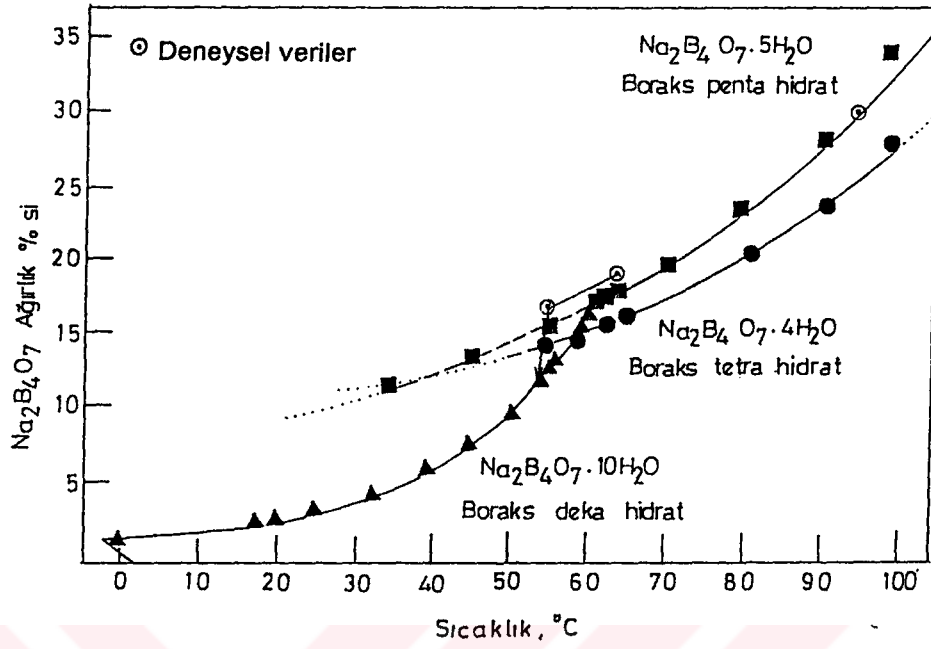
Bazı deneylerde kristallerin analizi ile bulunan %49'un oldukça üstünde B_2O_3 değerleri yukarıda şematik olarak gösterilen birimin üç tanesinden iki mol su çıkararak trimerler oluşturarak polimerize olduğunu düşündürmüştür. Eğer çözelti ortamında polimerizasyon varsa bu polimerizasyonu yüksek sıcaklığın destekleyeceği düşünülmüş ve PARR marka basınçlı reaktörde deneyler yapılmıştır. Bu deneyler için 90-95 °C da doymun (%28) çözelti çift cidarlı cam reaktörde hazırlanmış ve bu çözeltiden 650 ml alınarak basınçlı reaktör içine konulmuştur. Reaktörün sıcaklığı yaklaşık yarım saat kadar bir sürede 115 ve 125 °C ta getirilmiş ve bu sıcaklıklarda 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra ısıtma durdurulmuş ve 1 saat kadar bir süre basıncın düşmesi

için bekletilmiştir. PARR'dan alınan çözelti 85-86 °C civarında olup, içinde boraks pentahidrat kristal nükleileri içermektedir. Bundan sonra çözelti 20 °C/saat hızla soğutulmuş, 80 °C civarında yoğun boraks pentahidrat kristalizasyonu oluşmuştur. 66 ve 56 °C larda katı ve çözelti örnekleri alınarak analiz yapılmıştır. Tüm deneylerde 53 °C da boraks dekahidrat ani kristalizasyonu olmuştur. Tablo 4.6'da basınçlı reaktörde yapılan deneyin katı ve çözelti analizleri verilmektedir.

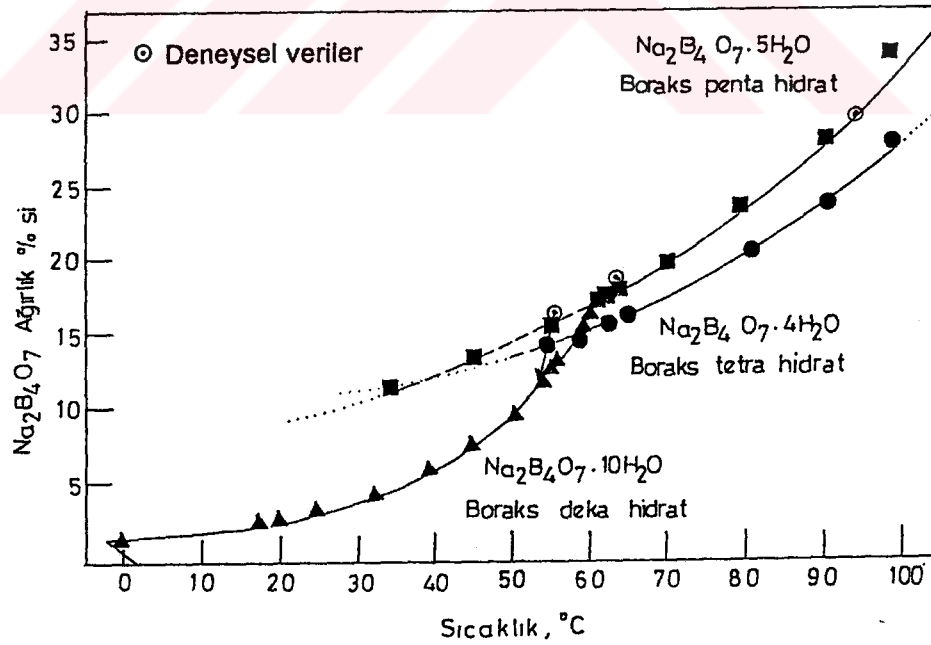
Çözeltilerin izlediği yolu görmek için çözeltinin $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ yüzdeleri örnek alma sıcaklığına karşı çözünürlük-sıcaklık eğrisi üzerine yerleştirilmiştir. Şekil 4.29'dan 4.31'e kadar bu eğriler görülmekte ve eğrilerin incelenmesinden 66-56 °C arasında çözeltinin bileşiminin tam olarak boraks pentahidrat doygunluk eğrisi üzerinde olduğu görülmektedir. Sonra 53 °C da ani olarak aşırı doygunluğunu vermekte ve boraks dekahidrat kristallenmektedir. Çözeltinin bileşiminin tamamen boraks pentahidrat doygunluk eğrisini izlemesi beklenilenin tersine bir durumdur ve katıların B_2O_3 ve Na_2O analizleri polimerizasyon fikrini desteklememektedir.

Tablo 4.6 Basınçlı Reaktörde Yapılan Deneylerin Sonuçları

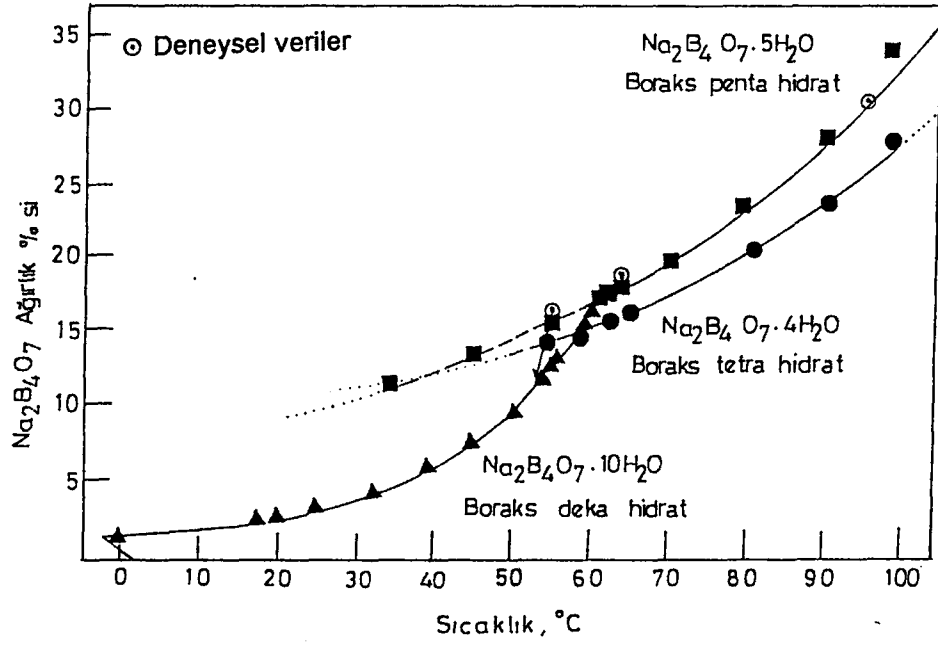
Deney No.	PARR'ın sıcaklığı °C	Örnek alma sıcaklığı °C	Katı analizi		Çözelti analizi	
			% B_2O_3	% Na_2O	% B_2O_3	% Na_2O
31	115	66	47.9	21.3	12.9	5.7
		56	47.9	21.2	11.0	4.9
32	115	66	47.7	22.0	11.8	5.5
		56	47.4	21.9	10.8	4.4
33	125	66	47.8	22.0	12.1	5.6
		56	47.6	22.0	11.0	5.1
34	125	66	48.0	21.7	11.9	5.3
		56	48.8	21.8	11.0	4.3



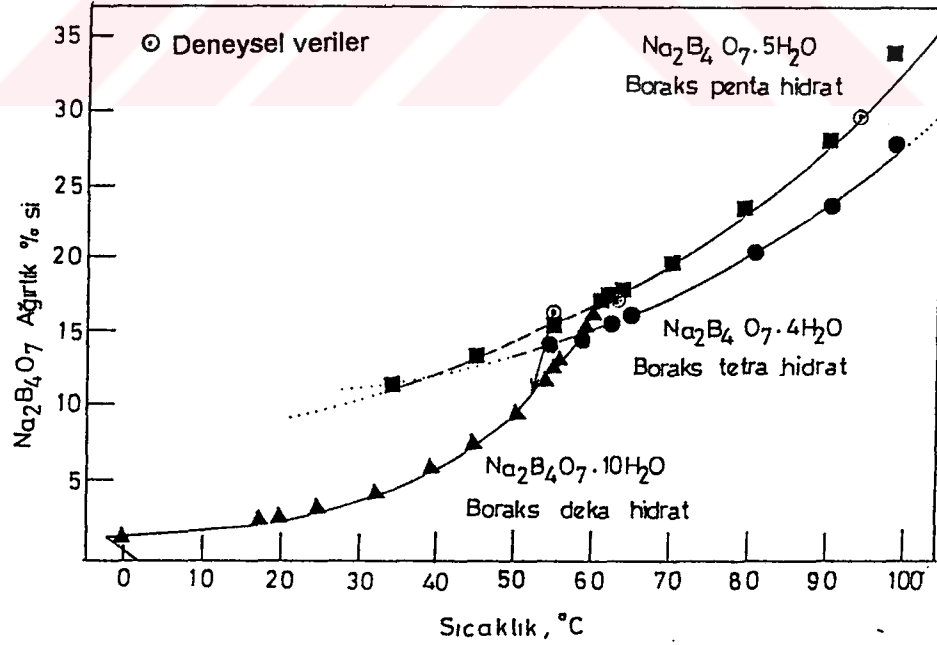
Şekil 4.29 Deney31'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi



Şekil 4.30 Deney32'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi



Şekil 4.31 Deney33'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi



Şekil 4.32 Deney34'de çözeltinin izlediği yolun boraksın çözünürlük- sıcaklık eğrisi üzerinde gösterilmesi

4.8 Çözeltinin ısısal geçmişinin etkisini görmek için yapılan deneyler

Çözeltinin ısısal geçmişinin transisyon noktası altında düşük sıcaklıklarda ani boraks dekahidrat kristalizasyonu yaratmakta etkili olduğu düşünülmüş, bu nedenle 90-95 °C arasında doymuş boraks çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti 1 saat, 2 saat ve 3 saatlik sürelerle 95 °C da bekletilmiştir.

- 1 saat bekleyen çözeltide 64.5 °C da boraks pentahidrat nükleasyonu ve 28.2 °C da ani boraks dekahidrat kristalizasyonu,
- 2 saat bekleyen çözeltide 73 °C da boraks pentahidrat nükleasyonu ve 19.2 °C da ani boraks dekahidrat kristalizasyonu,
- 3 saat bekleyen çözeltide 74 °C da boraks pentahidrat nükleasyonu ve 27.4 °C da ani boraks dekahidrat kristalizasyonu olmuştur.

Bu sonuçlar çözeltinin yüksek sıcaklıkta bekletilmesinin ani boraks dekahidrat kristalizasyon sıcaklığının transizyon noktası altında olmasına olanak tanıdığı, ancak bekleme süresi ile ani boraks dekahidrat kristalizasyonu sıcaklığı arasında sistematik bir ilişki olmadığını göstermektedir.

4.9 Polielektrolitlerin etkisini görmek için yapılan deneyler

Transisyon noktası altına inmekte, polielektrolitlerin bir yararı olup olmadığını görmek üzere anyonik, katyonik ve noniyonik polielektrolit ilavesi ile deneyler yapılmıştır. Değişik üretici firmalardan sağlanan ve deneylerde kullanılan polielektrolitlerin özellikleri Tablo 4.7’de verilmektedir.

Tablo 4.7 Deneylerde Kullanılan Polielektrolitlerin Özellikleri

Ticari Adı	Üretici Firma	İyon Cinsi	Şarj Yoğunluğu	Molekül Ağırlığı	Formu	Kimyasal Yapısı	Aktif madde içeriği
F04115	SNF	Katyonik	% 2	Yüksek	Granüle	Metac+PAA	% 100
F04650	SNF	Katyonik	% 55	Yüksek	Granüle	Metac+PAA	% 100
Superfloc A-130	Cyanamid	Anyonik	% 40	Yüksek	Granüle	SPAC-PAA kopolimeri	% 100
Superfloc N-100	Cyanamid	Noniyonik	-	Yüksek	Granüle	PAA homopol.	% 100

Deneylerde 90-95 °C da doymun boraks çözeltisi hazırlanmış polielektrolitlerden son çözeltide 50 ppm olacak şekilde ilave edilmiştir. Deneylerde ulaşılabilen boraks pentahidrat nükleasyon ve ani boraks dekahidrat kristalizasyon sıcaklıkları Tablo 4.8'de verilmektedir.

Tablo 4.8 Polielektrolit İlavesi ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

İlave edilen polielektrolit	BPH Nükleasyon sıcaklığı	BDH ani kristalizasyon sıcaklığı
F04115	81.1	48.0
F04650	87	51.2
F04650	76.2	46.5
A-130	68.7	51.4
N-100	80.3	39.5
N-100	79	49.4

Deney sonuçlarından görüldüğü gibi polielektrolit ilavesi ile transisyon noktası altında kristalizasyonda önemli bir etki sağlanamamıştır.

4.10 MSMPR tipi kristalizör ile yapılan deneyler

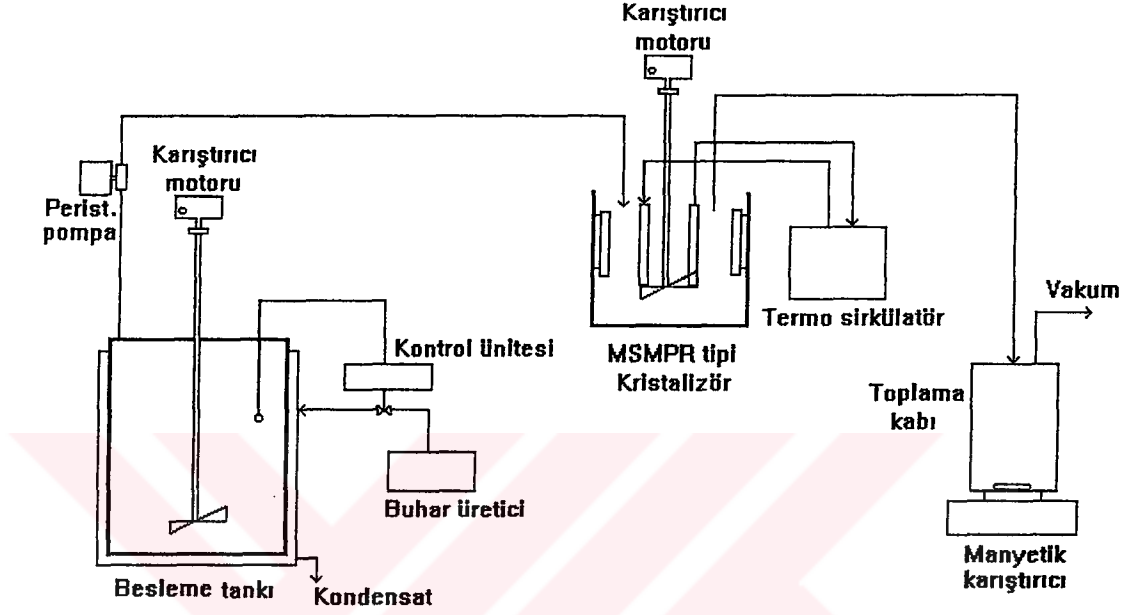
Yapılan deneylerde Şekil (4.33) deki sistem kullanılmıştır. MSMPR tipi kristalizör silindirik pleksiglastan yapılmış ve içine üç adet akım kırıcı yerleştirilmiştir. MSMPR tipi kristalizör hacmi 2lt'dir. Kristalizörün merkezine paslanmaz çelik borudan sarılmış bir spiral yerleştirilmiş ve bu spiral hem kristalizörü sabit sıcaklıkta tutmak için hem de akım yönlendirici tüp (draft tüp) olarak kullanılmıştır. Tüpün çapı 75 mm ve boyu 70 mm dir. Karıştırıcı olarak draft tüpün tam altına gelecek şekilde yerleştirilmiş 4 yelpaze kanadı bulunan 60 mm çapında bir karıştırıcı kullanılmıştır. Yapılan ön deneylerde sistem, değişik karıştırma hızlarında gözlemlenerek, karıştırma hızı 560 dev/dak da istenilen akım çizgilerinin sağlandığı görülmüştür. Besleme

çözeltisi sürekli olarak karıştırılan 50 lt'lik ceketli bir paslanmaz çelik kaptaki hazırlanmış ve bir peristaltik pompa yardımıyla kristalizöre sabit debi ile beslenmiştir.

MSMPR tipi kristalizörde besleme ve ürün çekmenin sürekli olması gerekliliğine karşılık kullanılan laboratuvar tipi kristalizör hacminin küçük olması nedeniyle üründe sınıflanmayı önlemek için kristalizörden ürün çekilişi kristalizör hacminin %105'i ile %95'i arasındaki hacimlerin kesikli olarak çekilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sisteme besleme hızı 4 lt/saat olarak seçilmiş dolayısıyla içeride kalma süresi 0.5 saat olmuştur. Sistemin dengeye gelme süresi kristalizörde kalma süresinin sekiz katı olarak alınmıştır [41]. Bu sürenin sonunda sistemden karakteristik nümune çekilişi yapılmış ve kristaller boraksa doymuş aseton çözeltisi ile yıkanarak, havada kurutulmuş ve elek analizi yapılarak, sayı yoğunluğu teorisi uygulanmıştır. Yapılan deneylerde ana reaktörde yaklaşık 90 °C ta doymuş boraks çözeltisi hazırlanmış ve reaktör sıcaklığı sürekli olarak 90 °C ta tutulmuştur. Yapılan ön deneyde hazırlanan sistemin MSMPR koşullarını sağlayıp sağlamadığı görülmek istenmiş, bu nedenle MSMPR tipi kristalizörün sıcaklığı 62.5 ± 0.5 °C da sabit tutulmuş ve oluşan kristallerin boraks pentahidrat olması sağlanmıştır. Deney sonucunda gerçekleştirilen elek analizi ile boraks pentahidrat kristallerinin sayı yoğunluğu grafiği (Şekil 4.34) ve tane dağılım grafiği (Şekil 4.35) çizilmiş ve sayı yoğunluğu grafiğinden görüldüğü gibi hazırlanan sistemin MSMPR koşullarını sağladığı anlaşılmıştır.

Daha sonraki deneylerde başlangıçta MSMPR tipi kristalizörün içeriği 55 °C da doymuş olacak şekilde hazırlanmış ve kristalizöre yaklaşık 90 °C ta doymuş ana çözelti beslenmiştir. Fakat daha ilk yarım saat sonucunda kristalizörde boraks dekahidrat olduğu kristalizörün sıcaklığının ani olarak yükselmesi ile görülmüş ve kristallerden alınan örnekte yapılan B_2O_3 analizi ile de bu husus doğrulanmıştır. Deney bir kaç kez tekrarlanmış ve her seferinde aynı sonuç ile karşılaşılmıştır. Bu deneylerin ışığında laboratuvar

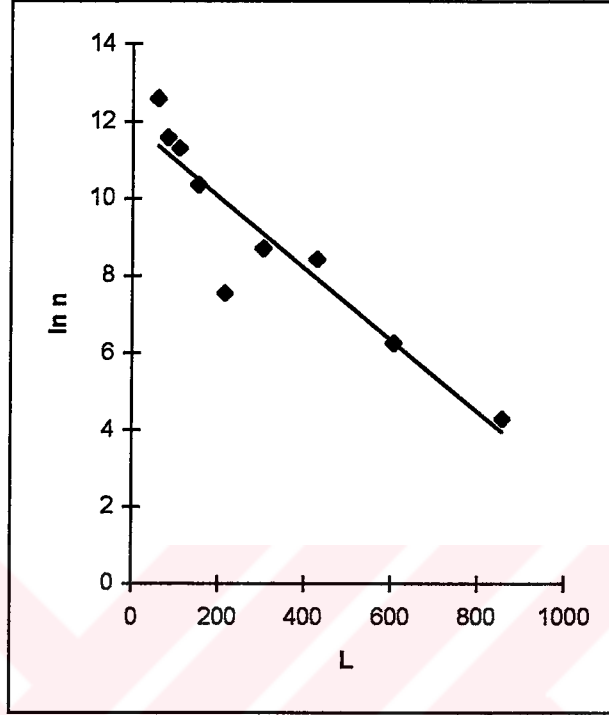
kullanılan MSMPR tipi kristalizörün transizyon noktası altında boraks pentahidrat kristalizasyonu için uygun olmadığı saptanmıştır.



Şekil 4.33 MSMPR sistemi laboratuvarında kullanılan deney düzeneği

4.11 Boru tipi kristalizör ile yapılan deneyler

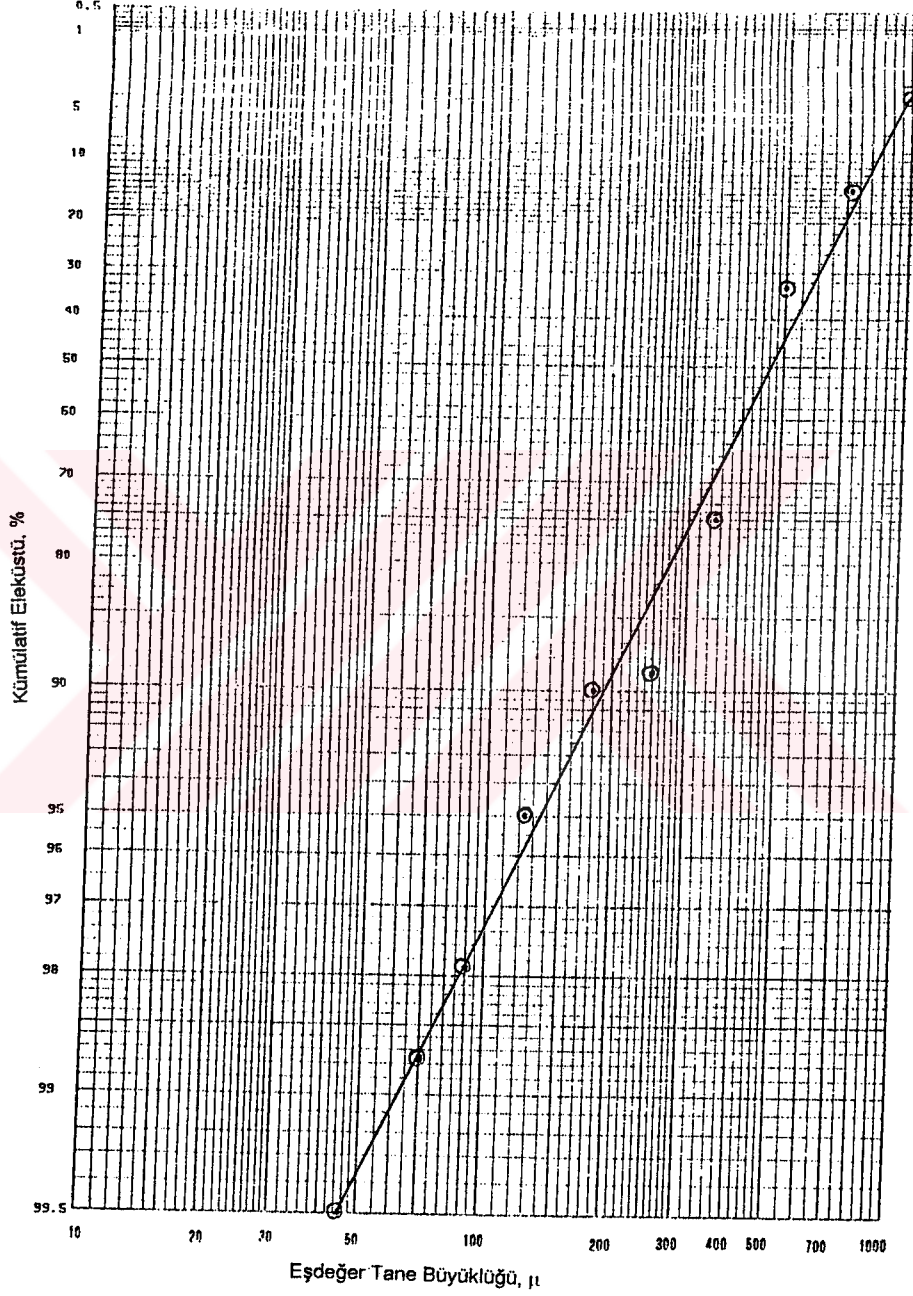
MSMPR tipi kristalizörde yürütülen sürekli kristalizasyon deneylerinde boraks dekahidratın kararlı olduğu 60 °C'ın altındaki sıcaklıklarda dengeye erişilmektedir. Bu nedenle bu tip kristalizörde boraks pentahidratı metastabil olarak kristallendirmek mümkün olmamıştır. Buna karşılık kesikli kristalizörde yapılan kristalizasyon deneylerinde metastabil kristalizasyon gerçekleştirilebilmiş ve oldukça düşük sıcaklıklarda boraks pentahidrat üretilenmiştir.



Şekil 4.34 MSMPR tipi kristalizörde 62 °C'da doymun boraks çözeltisi ile çalışılırken elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin sayı yoğunluğu grafiği

Bu iki sonuç boraks pentahidrat aşısı kristalleri varlığında yürütülen kristalizasyonda iki farklı itici gücün varlığına işaret etmektedir. Bunlardan birincisi boraks pentahidratın kristal büyümesi için gerekli itici güç olup, ortamdaki boraks konsantrasyonu ile boraks pentahidratın metastabil çözünürlük değeri arasındaki farkla orantılı olarak yürümektedir. Buna karşılık boraks dekahidratın kristallenebilmesi için önce nükleasyona uğraması daha sonra bu nükleilerin büyümesi gereklidir. Bu iki kademeli olay için itici güç çözeltideki boraks konsantrasyonu ile boraks dekahidratın

o sıcaklıktaki doygunluk konsantrasyonu arasındaki farktır. Boraks dekahidrat oluşumu için diğer bir mekanizma metastabil boraks pentahidrat kristallerinin kararlı boraks dekahidrat kristallerine dönüşmesidir.



Şekil 4.35 MSMPR tipi kristalizörde 62 °C'da doygun boraks çözeltisi ile çalışılırken elde edilen boraks pentahidrat kristallerinin tane dağılımı grafiği

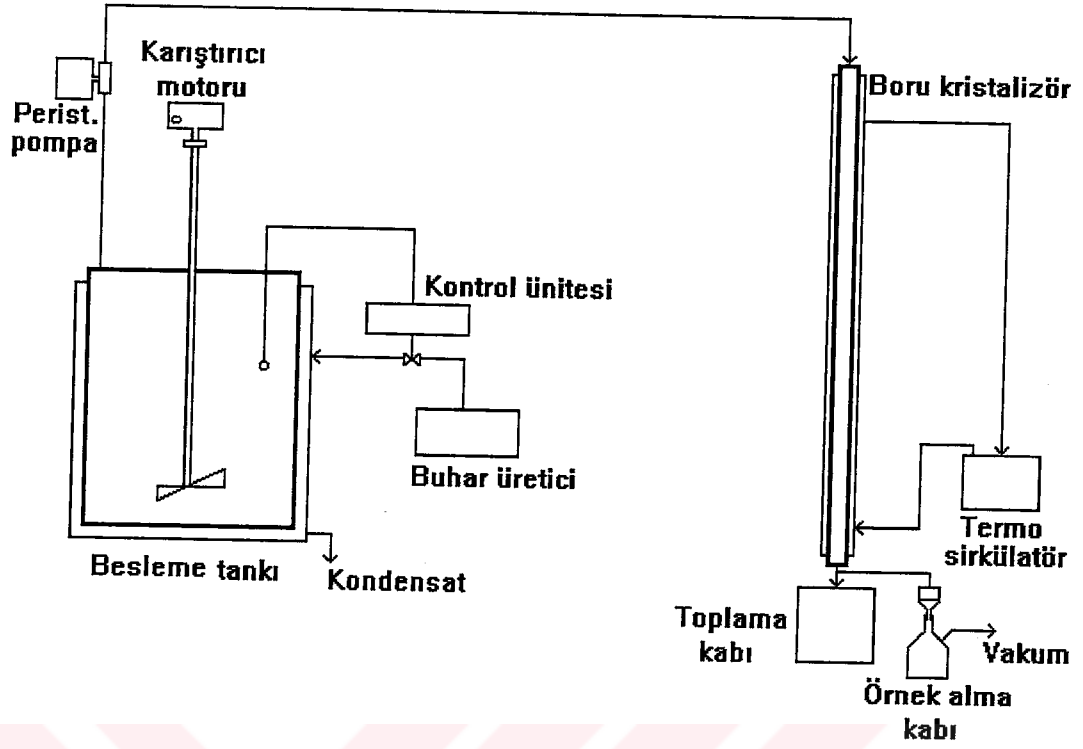
Kesikli reaktör deneyleri böyle bir transformasyonun kolay olmadığını göstermektedir. Metastabil kristalizasyon sırasında boraks pentahidrat kristalleri büyüyerek ortam konsantrasyonunu düşürdüğü için boraks dekahidratın nükleasyonunu itici gücü düşürmek yoluyla azaltmaktadır. Kısaca boraks pentahidrat kristallerinin varlığı boraks dekahidrat nükleasyonunu önleyici gücü göstermektedir.

Sürekli MSMPR deneylerinde başarısız olunmasının nedeni yaratılan aşırı doymunluğun çok düşük olması ve oluşan çözelti konsantrasyonunun boraks pentahidratın metastabil çözünürlük değerinden daha düşük olmasıdır. Bu sonuçlara göre boraks pentahidratın metastabil kristalizasyonu için yaratılacak aşırı doymunluğun çok yüksek olma zorunluluğu vardır. Bu şartlar ancak çok yüksek soğutma hızları ile elde edilebilmektedir.

Elde edilen sonuçların endüstriyel uygulamasının olup olmayacağını araştırılması için boru tipi sürekli çalışan kristalizör çalışmaları yapılmıştır. Bu kristalizör ceketli bir borudan ibaret olup, kristallendirilecek çözelti istenilen sıcaklık profili ve soğutma hızı verecek şekilde soğutma ortamı ile ters yönde soğutulmaktadır.

Bu tip kristalizörde sistem elverdiği takdirde her türlü aşırı doymunlukla çalışmak mümkündür. İncelenen sistem için bu tip sistemin uygunluğunu engelleyen tek faktör boraks pentahidratın metastabil kristalizasyonu sırasında yüksek aşırı doymunluk nedeni ile boraks dekahidratın nükleasyona uğramasıdır. Şekil 4.36 boru tipi kristalizörün laboratuvar düzeneğini göstermektedir.

Bu tip sistem modellenmesinde iki temel faktörün gözönüne alınması gereklidir. Faktörlerden birincisi sistem içerisinde çözeltiye belli bir aşırı soğuma vermektir. Önceki verilere göre bu aşırı soğuma hızı 20 °C/saat'ın üzerinde olmalıdır. İkinci faktör ise çözeltide mevcut aşı kristallerinin ve



Şekil 4.36 Boru tipi kristalizör laboratuvar deney düzeneği

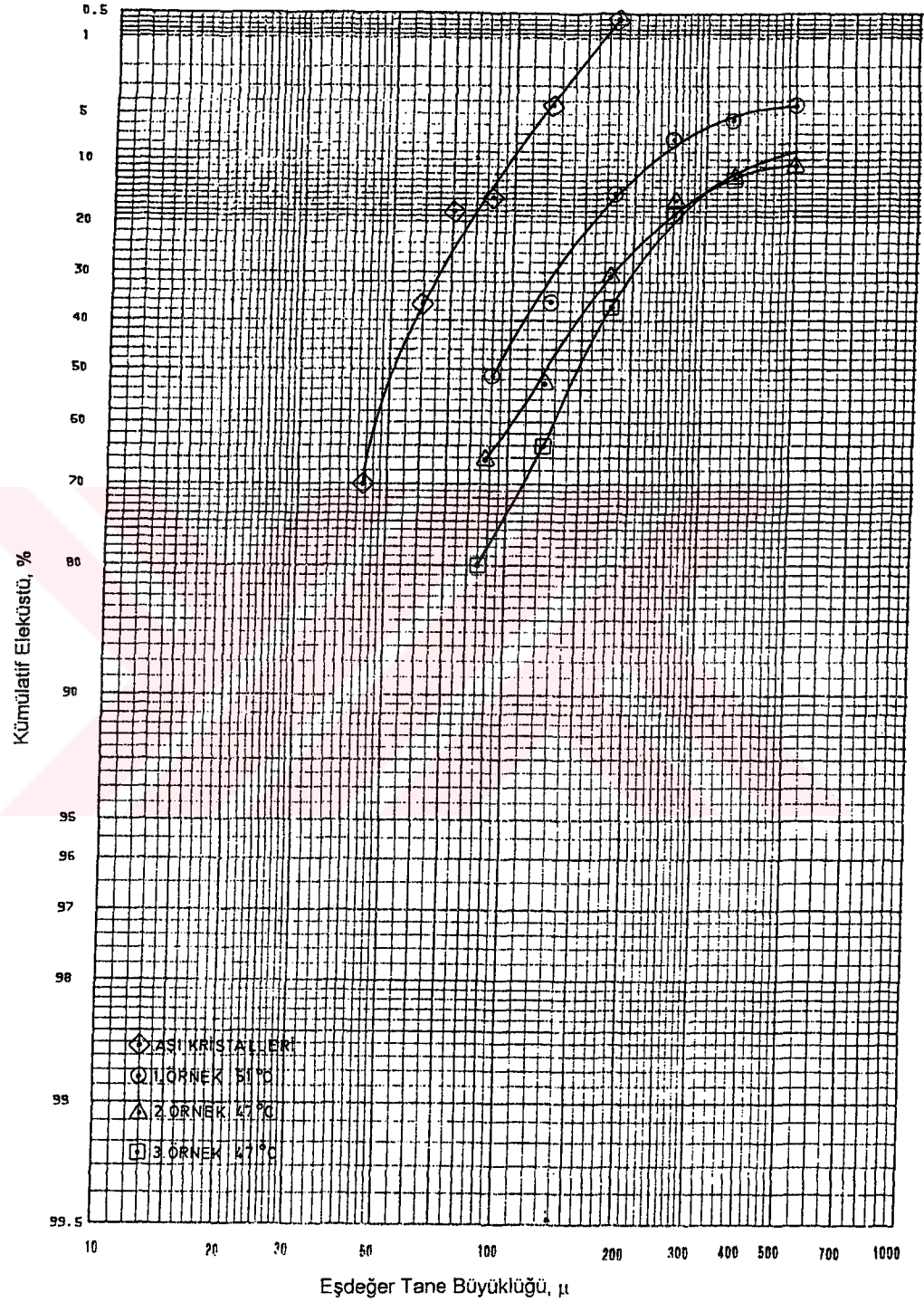
bunların büyüme ile irileşmiş yapılarının akışkan ortamda çökmeksizin süspansiyonda tutulmasıdır. Çökmeyi engelleyen bu hız genelde 2m /saniye değerinin üzerindedir [42]. Yüksek çözelti hızının laboratuvar koşullarında sağlanabilmesi için kristallerin dolaştığı borunun çapının küçük tutulması ve uzunluğunun çözeltiyi istenilen sıcaklığa soğutacak şekilde uzun tutulması gereklidir. İnce borularda ortamdaki aşırı kristalleri boru içini ve çıkışını tıkadığı için boru iç çapını çok düşük tutmak mümkün olmamıştır. Bu nedenle 16 mm iç çaplı borudan hazırlanan kristalizör kullanılmıştır. İlk deneylerde 1.40 m uzunlukta borular toplam yüksekliği 3.5 m olacak şekilde zigzag yapıda yerleştirilmiştir. Bu sistemde 30 lt/saat'e kadar yapılan beslemelerde kristal hareketinin cidarlardan yuvarlanma şeklinde olduğu, en soğuk yüzey olan cidarlara yapışma eğiliminde olduğu ve bu nedenle sistemin tıkandığı gözlenmiştir. Bu nedenle tıkanmayı minimize etmek için toplam uzunluğu 2.80 m olacak şekilde borular dikey olarak yerleştirilmiştir. Bu deneylerde de çözelti hızı düşük olduğu için soğutma yüzeylerindeki kristallenme ve boru çıkışındaki tıkanma tam olarak önlenememiş, ancak

deneylerin belli süre yürütülmesi temin edilmiştir. Tablo 4.9 boru tipi kristalizörde 65 °C'da %18 Na₂B₄O₇ ve %3 oranında 150 µ'dan küçük aşırı kristalleri içeren ortamda elde edilen deney sonuçlarını göstermektedir.

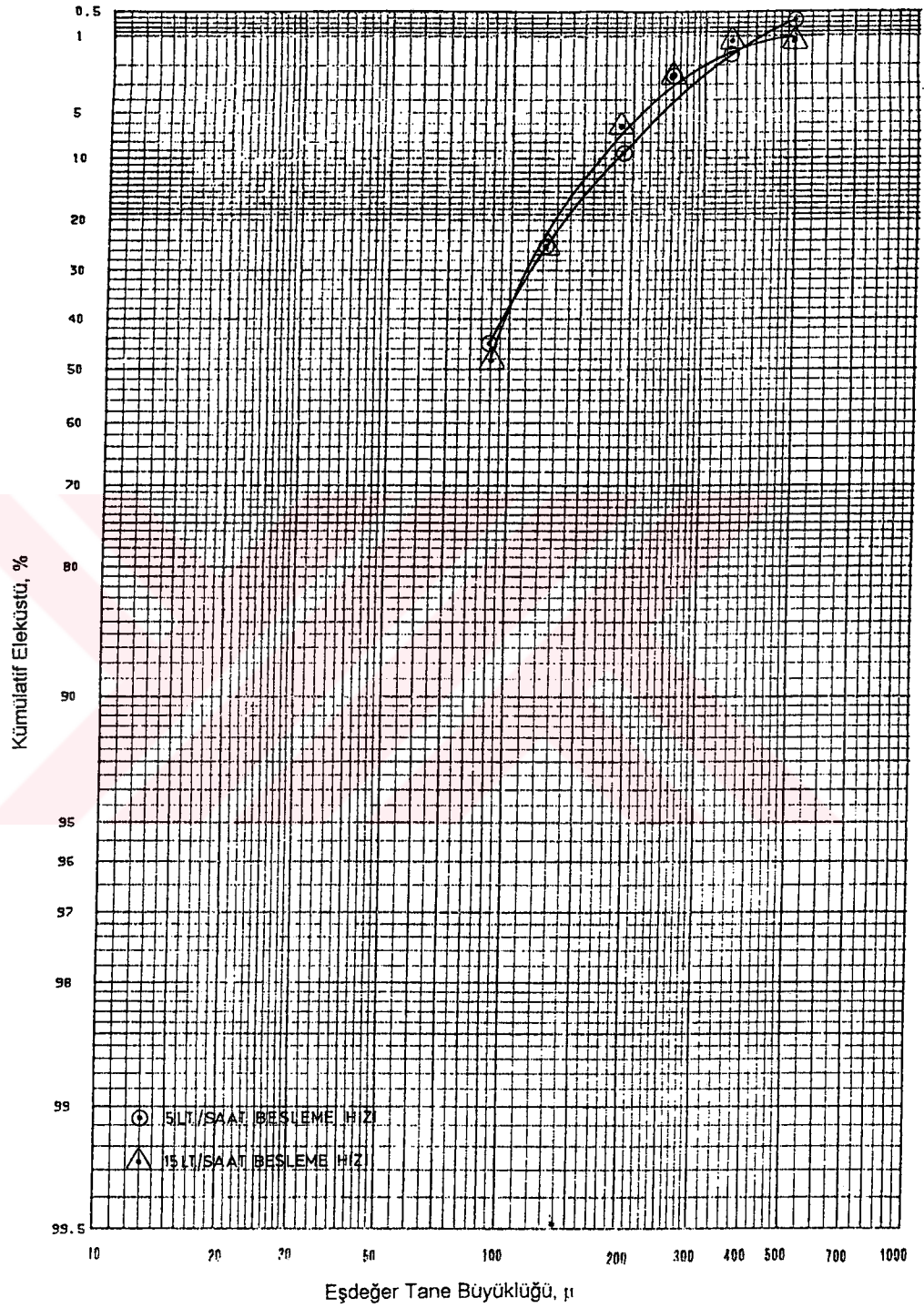
Bu tablodan görüleceği gibi deney sisteminin müsaade ettiği yaklaşık 47 °C'ta kadar yürütülen kristalizasyonda elde edilen ürün boraks pentahidrat yapısındadır. Şekil 4.37 30 lt/saat besleme hızı ile elde edilen kristallerin boyut dağılımını göstermektedir. Aşırı kristallerinin boyut dağılımı da karşılaştırma için aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekil 4.38 15 lt/saat ve 5 lt/saat besleme hızları ile elde edilen kristallerin tane boyut dağılımını göstermektedir. Şekil 4.37'den görüleceği gibi 150 µ'nun üzerinde son erişilen sıcaklık olan 47 °C'da ortam partikül boyutunun 160 µ seviyesine çıkması partiküllerin oldukça hızlı büyüdüğünü göstermektedir. Bu deneyde ilk nümunenin alındığı 51 °C için büyüme hızı $6.2 \cdot 10^{-7}$ m/saniye 47 °C'da alınan nünuneler için bu hızlar sırasıyla $1 \cdot 10^{-6}$ m/saniye ve $1.6 \cdot 10^{-6}$ m/saniye olarak tespit edilmiştir. Metastabil kristalizasyon için elde edilen bu hızlar Sayan [43] tarafından boraks pentahidratın kararlı olduğu bölgede elde edilen 10^{-8} m/saniye boyutundaki büyüme hızlarından oldukça yüksektir. Benzer büyüme hızları ortalama partikül boyutları kullanılarak 15 lt/saat besleme hızı için $2.4 \cdot 10^{-7}$ m/saniye ve 5 lt/saat besleme hızı için $9.2 \cdot 10^{-8}$ m/saniye olarak bulunmuştur. Şekil 4.39 aynı besleme konsantrasyonu ve sıcaklığı için boru tipi kristalizörden 51 °C çıkış sıcaklığında elde edilen büyüme hızlarının bekleme süresi ile değişimini göstermektedir. Bu deneylerden elde edilen çözelti konsantrasyonunun bekleme süresi ile değişimi Şekil 4.40'da verilmiştir. Bu şekil beklenilene uygun olarak bekleme süresi azaldıkça metastabil çözünürlük değerinden oldukça uzaklaşıldığını göstermektedir. Deneylerden elde edilen kristaller üzerindeki gözlemler kalma süresi azaldıkça aglomerasyon eğiliminin arttığını göstermiştir.

Tablo 4.9 Boru Tipi Kristalizör Deney Sonuçları

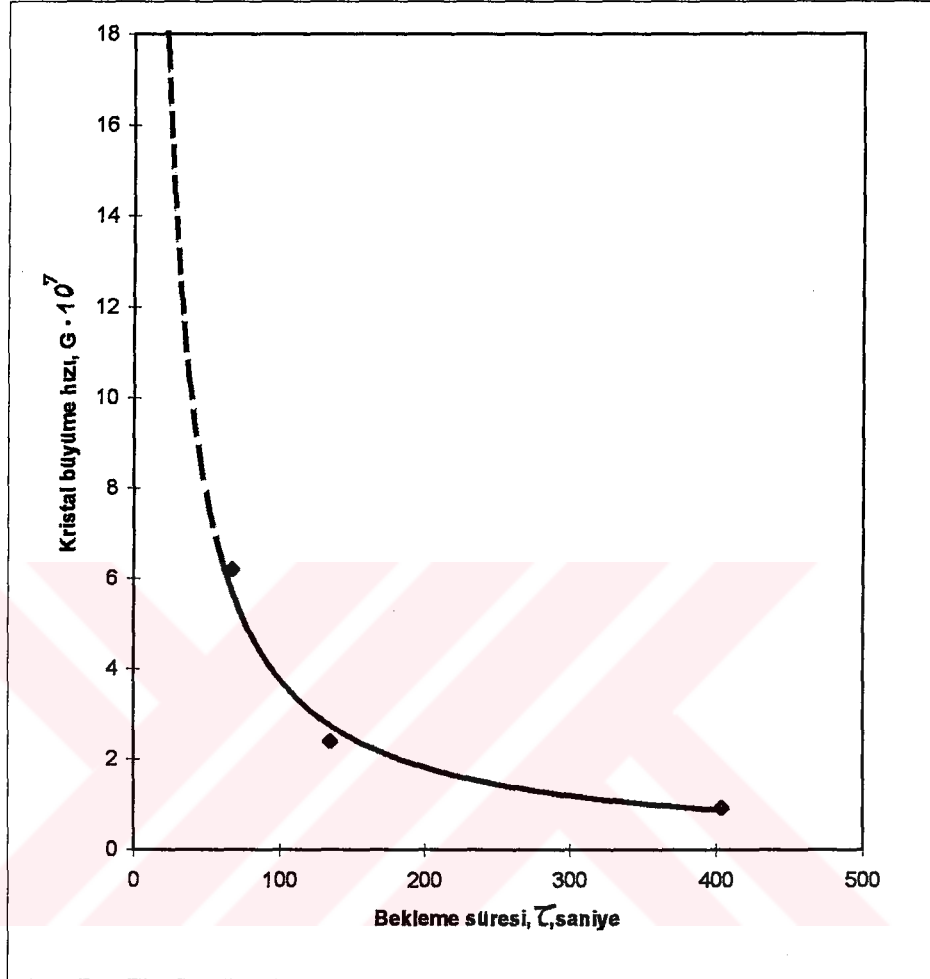
Besleme hızı lt/saat	Kristalizörde kalma süresi saniye	Çözelti akış hızı m/saniye	Örnek alma sıcaklığı ° C	Katıların % B ₂ O ₃	Analizi % Na ₂ O	Çözelttilerin % B ₂ O ₃	Analizi % Na ₂ O	% Na ₂ B ₄ O ₇
30	67.5	0.041	65					18.47
			51	48.43	21.28	12.80	5.59	18.39
			47	47.34	20.83	12.75	5.58	18.33
			47	47.63	20.94	12.08	5.31	17.39
			46	Boru tıkandı				
15	134.8	0.02	65					18.37
			51	47.56	21.26	12.48	5.58	18.06
			47	Boru tıkandı				
5	404	0.007	65					18.43
			51	46.96	21.02	11.83	5.31	17.14
			46	Boru tıkandı				



Şekil 4.37 Boru tipi kristalizörde 30 lt/saat besleme hızı ile elde edilen kristallerin tane boyut dağılımı



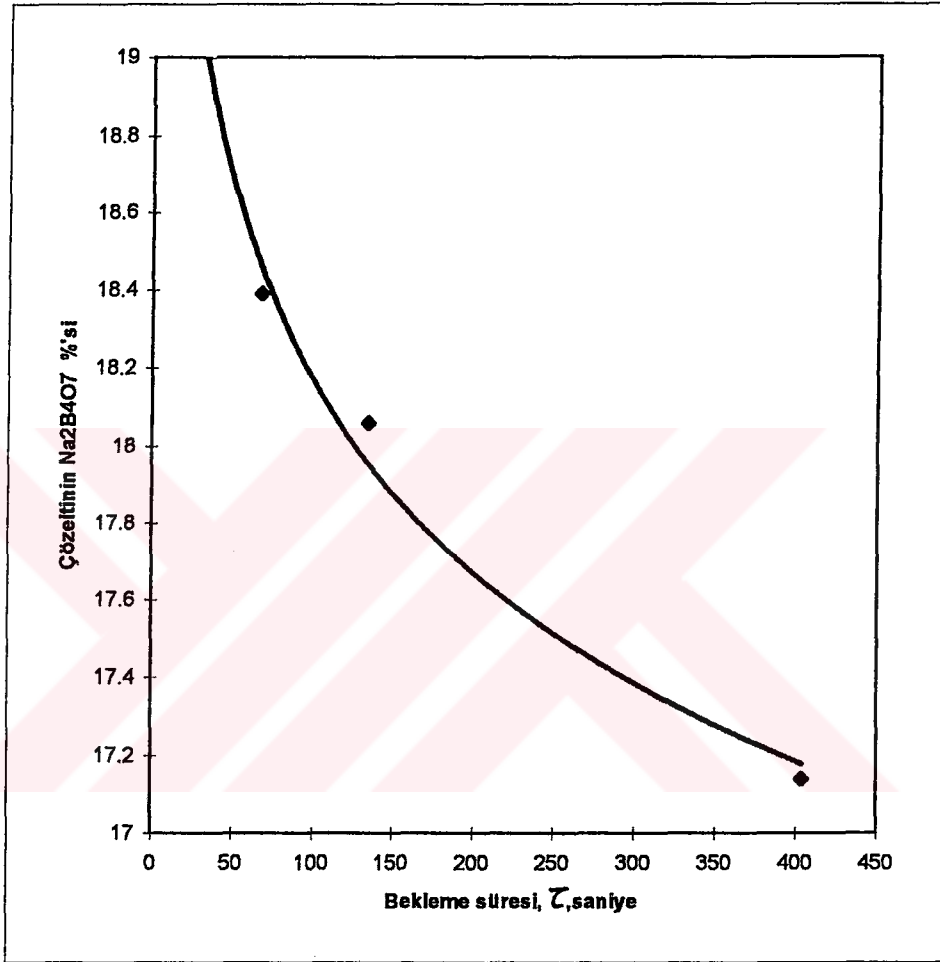
Şekil 4.38 Boru tipi kristalizörde 15 lt/saat ve 5 lt/saat besleme hızlarında 51 °C'da elde edilen kristallerin tane boyut dağılımı



Şekil 4.39 Boru tipi kristalizörde 51 °C çıkış sıcaklığında büyüme hızlarının bekleme süresi ile değişimi

Metastabil boraks pentahidrat kristalizasyonunun en zor yanı bekleme süresinin artması ile metastabil çözünürlük değerine yaklaşılmasıdır. Bu durumda boraks pentahidrat kristalizasyonu için itici güç düşecek buna karşılık boraks dekahidrat nükleasyonu için oluşan itici güç etkin hale gelmeye başlayacaktır. Bu nedenle kristalizördeki bekleme süresinin 5 lt/saat'lik besleme hızında elde edilen 6.7 dakikalık süreden çok fazla

uzaklaşmaması gereklidir. Buna karşılık bekleme süresinin azaltılması çözeltinin istenilen sıcaklığa soğutulmasında sorunlar yaratacaktır.



Şekil 4.40 Boru tipi kristalizörde 51 °C çıkış sıcaklığında elde edilen çözelti konsantrasyonunun bekleme süresi ile değişimi

Elde edilen sonuçlara göre boru tipi kristalizörden metastabil olarak boraks pentahidrat kristallendirmek için kristalizör aşağıdaki şartlarda çalışmalıdır.

a) Bekleme süresi 47 °C'ta inmek için maksimum 7 dakika olmalıdır.

b) Çözelti hızı 2 m/saniye'nin üzerinde olmalıdır.

c) Kristalizasyon ortamında aşı kristalleri olduğu ve nükleasyonun önlendiği gözönüne alınırsa üretilcek kristallerin ortalama partikül boyutu aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanabilir.

$$m_1/m_0 = (L_1/L_0)^3$$

Burada m_0 aşı kristalleri miktarı, m_1 aşı kristali artı kristallenen madde miktarı, L_0 aşı kristalleri ortalama partikül boyutu, L_1 ürün kristallerin ortalama partikül boyutudur.

Benzer hesaplama aşı kristallerinin elek analizi bilindiği taktirde Mc Cabe'in ΔL kanununa göre de hesaplanabilir.

d) Düşülebilecek son kristalizasyon sıcaklığı boru geometrisi, çözelti hızı ve soğutma ortamının sıcaklığı ile sınırlıdır.

e) Kristallendirilecek çözeltide boraks pentahidrat aşı kristalleri dışında boraks dekahidrat nükleasyonunu hızlandıracak başka bir yüzey olmamalıdır.

SONUÇLAR

Boraks pentahidratın transisyon noktası altında kristalizasyonu ile ilgili olarak bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda toplu olarak sunulmaktadır.

1. 2 lt'lik ve 1 lt'lik reaktörde ve başarılı olan deneylerin deney koşullarında Kırka tesisinin ürettiği boraks pentahidrat kristalleri kullanılarak hazırlanan 90-95 °C'daki doymuş çözeltinin soğutulması ile elde edilen aşırı doymuş çözeltilerden 50-60 °C arasında boraks dekahidrat kristallenmiştir. Bunun nedeni Kırka tesisinin üretmiş olduğu boraks pentahidratın Ca ve Mg içeriğinin yüksek olmasıdır. Doymuş çözelti soğutulurken Ca ve Mg boratların çökmesi ile çözeltiler bulanık olmakta ve bu bulanıklık nükleasyon merkezleri gibi rol oynamaktadır.
2. Deneylerde çözeltinin konsantrasyonu daha önce literatürde verilen çözünürlük-sıcaklık eğrisinin daha üstünde bir yol izlemektedir. Böylece deneylerde çözeltilerin beklenilenden daha yüksek oranlarda aşırı doymuş olarak kaldığı belirlenmiştir.
3. Deney sonuçlarının incelenmesi transisyon noktası altında inilebilen çok düşük sıcaklıklara kadar boraks pentahidratın boraks dekahidrata göre metastabil olarak kaldığını göstermektedir.
4. Yapılan deneylerde değişik boyutlarda cam kristalizörler ve değişik karıştırıcı tipleri kullanılmış olup en olumlu sonuçlar 1 lt'lik reaktör geometrisi ve 5cm çapındaki yaprak kanatlı karıştırıcı ile elde edilmiştir.

5. Boraks pentahidratın düşük sıcaklıklara kadar kristalize olup boraks dekahidratın kristallenmemesinde en olumlu sonuçlar Madde 4'teki sistemde 200 devir/dakika karıştırma hızı ve 20 °C/saat soğutma hızında alınmıştır.

6. Bazı polielektrolitlerin ilavesiyle yapılan deneyler, denenmiş olan polielektrolitlerin boraks dekahidratın kristalizasyon sıcaklığının düşürülmesine yardımcı olmadığını göstermiştir.

7. Kristallerin analizinde %49 ve üzerinde bulunan B_2O_3 analiz değerleri boraksın dimerlerin ve trimerlerin bir karışımı olarak çözelti ortamında polimerize olup, metastabil halde kaldığını ve çözeltiden bu formda kristallendiğini düşündürmüştür. Ancak ülkemizde mevcut analitik olanaklarla böyle bir yapıyı göstermek mümkün olamamış, ve yurt dışında da bu yapıyla çalışan bir grup bulunamamıştır. Bu konunun incelenmesi daha ileri bir başka çalışmanın konusu olabilir.

8. Sözü edilen polimerizasyon olayını basıncın etkileyebileceği düşünülerek basınçlı reaktörde deneyler yapılmış, ancak tüm basınçlı reaktör deneylerinde beklenilenin aksine 80 °C üzerinde boraks pentahidrat nükleasyonu ve daha sonra kristalizasyonu olmuş ve 50-60 °C arasında, 50 °C civarında boraks dekahidrat kristallenmiştir.

9. Çözelti ortamına az miktarda borik asit ilavesi ile yapılan deneyler borik asidin boraks pentahidrat nükleasyonunu önlediğini göstermiştir. Pek çok deneyde hiç boraks pentahidrat nükleasyonu olmadan doğrudan doğruya düşük sıcaklıklarda boraks dekahidrat nükleasyonu ve kristalizasyonu olmuştur.

10. Çözelti ortamına az miktarda sodyum hidroksit ilavesi ile yapılan deneyler sodyum hidroksitin boraks dekahidratın transisyon noktası altında 50-60 °C arasında kristallenmesine neden olduğunu göstermektedir.

Sodyum hidroksit ve borik asit etkilerinin birbirlerine karşıt olması doğal olarak beklenmektedir.

11. Boraks pentahidrat kristallerinin analizinde %49 ve üzerinde bulunan B_2O_3 içeriği boraks pentahidrat yanında kısmen boraks tetrahidrat oluşabildiğini göstermektedir. Gerçektende literatürde boraks pentahidratın su içeriği konusunda uyumsuzluklar vardır. Önceleri boraks pentahidrat kristallerinin 5 mol su içerdiği, daha sonra ticari kristallerin 4.75 mol su içerdiği, daha sonra iyi oluşmuş sentetik kristallerin 4.67 mol su içerdiği ve bu su eksikliğin yüzey dehidratasyonundan olmadığı söylenmiştir. Bizim bulgularımız ise su içeriğinin 4.67 mol'ünde altında olabileceğini göstermekte olup, pentahidrat yapısı yanında bir miktarda tetrahidrat olduğu düşünülmektedir. x-ışınları analizleri piklerde bazı sapmalar göstermekle beraber bu sapmalar tetrahidrat yapısını açıklamak için yeterli olmamıştır.

12. MSMPR tipi kristalizör ile yapılan deneyler bu tip kristalizörün amaca uygun olmadığını göstermektedir.

13. Boru tipi kristalizör ile yapılan deneylerde, laboratuvar koşullarında, kristalizör içinde kristallerin süspansiyonda kalıp, akışının sağlanması için gerekli hız (2 m/saniye) sağlanamamış, bu nedenle tıkanmalar yüzünden sistem ancak 47 °C'ta kadar inilebilmesine olanak vermiştir.

14. Boru tipi kristalizörde 47 °C'da elde edilen ürün boraks pentahidrat yapısındadır.

15. Boru tipi kristalizörde, boraks pentahidratın metastabil kristalizasyonunda, 30 lt/saat besleme hızında 51 °C çıkış sıcaklığı ve 47 °C çıkış sıcaklığında zaman farkı ile alınan örneklerde büyüme hızları sırası ile $6.2 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$ ve $1.6 \cdot 10^{-6}$ m/saniye olup, daha önce boraks

pentahidratın kararlı olduğu bölgede bulunan 10^{-8} m/saniye büyüme hızından çok daha büyük olup, bu sonuç kristallerin hızlı büyüdüğünü göstermektedir.

16. Elde edilen sonuçlara göre, boru tipi kristalizörde maksimum bekleme süresi 47 °C'ta inmek için 7 dakika olmalı ve çözelti akış hızı 2 m/saniye'nin üzerinde olmalıdır.

17. Boru tipi kristalizörde düşülebilecek son kristalizasyon sıcaklığı boru geometrisi, çözelti hızı ve soğutma ortamının sıcaklığı ile sınırlıdır.

18. Kristallendirilecek çözeltide boraks pentahidrat kristalleri dışında boraks dekahidrat nükleasyonunu hızlandıracak başka bir yüzey olmamalıdır.



KAYNAKLAR

- [1] ADAMS, Roy, M., Boron, Metallo Boron Compounds and Boranes, Interscience Publishers, (1964)
- [2] AUERBACH, F.Z., Anorg. Chem., 37, pp. 353 (1903)
- [3] KESANS, A., VIMBA, S., SVARCS, E., Latjivas PSR Zinatnu Akad. Vestis, (1955), No.7,127; Chem. Abstr., 50, 14420, (1956)
- [4] SVARCS, E., VIMBA, S. G., J. Gen. Chem. USSR., 27, 23,(1957); Chem. Abstr., 52, 15317, (1958)
- [5] MENZEL, H. Z., Anorg. Allgem. Chem, 164, 22, (1927); Chem. Abstr., 21, 3375, (1927)
- [6] KIRK- OTHMER., Encyclopedia of Chemical Technology, 4 th.Ed, Vol.4, 365-413, John Wiley and Sons, Inc., (1992)
- [7] COLTON, E., BROOKER, R. E., J. Phys. Chem. 62, pp. 1595, (1958)
- [8] CARPENI, G., SOUCHAY, P., J. Chim. Phys., 42, 149, (1945); Chem. Abstr., 40, 5982, (1946)
- [9] INGRI, N., LAGERSTROM, G., FRYDNAN, M., SILLEN, L., Acta. Chem. Scand, 11,1024, (1957); Chem. Abstr., 52, 14291, (1958)
- [10] RANDOLPH, A. D., PURI, A. D., Effect of Chemical Modifiers on Borax Crystal Growth, Nucleation and Habit, AIChE Journal, Vol 27, pp.92, (1981)
- [11] THOMPSON, R., WELCH, A. J. E., eds., Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol 5, Boron, Part A, Boron Oxygen Compounds, Longman, (1980)
- [12] Industrial Products Catalog and Price Schedules, United States Borax and Chemical Corp., Los Angeles, Calif., (1991)
- [13] POWELL, R. D., GAINES, D. F., ZERELLA, P. J., SMITH, R. A., Refinement of the Structure of Tincalconite, Acta Cryst, C47, pp.2279-2282, (1991)

- [14] MENZEL, H., SCHULZ, H., Z. Anorg. Allgem. Chem., 245, 157, (1940); Chem. Abstr., 35, 5817, (1941)
- [15] MENZEL, H., SCHULZ, H., DECKERT, H., Natur Wissenschaften, 23, 832, (1935); Chem. Abstr., 30, 2529, (1936)
- [16] CHRIST, C. L., GARRELS, R. M., Relations Among Sodium Borate Hydrates at the Kramer Deposit, Boron, California, American Journal of Science, Vol 257, pp. 516-528, (Summer 1959)
- [17] CUTHBERT, J. D., PETCH, H. E., NMR Studies of Hydrated Sodium Tetraborate Minerals 2. Na Sites in Borax and Tincalconite, The Journal of Chemical Physics, Vol 39, No. 3, pp. 1247- 1252, (Sept. 1963)
- [18] CUTHBERT, J. D., PETCH, H. E., NMR Studies of Hydrated Sodium Tetraborate Minerals 1. Boron- oxygen Polyion in Borax and Tincalconite, The Journal of Chemical Physics, Vol 38, No.8, (April 1963)
- [19] SCHALLER, W. T., Borate Minerals from the Kramer District, Mohave Desert, California, U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 158-I, pp. 137-170, (1930)
- [20] EDWARDS, J. O., ROSS, V., J. Inorg. and Nuclear Chem., 15, 329, (1960), Ref 21'den.
- [21] BRAY, P. J., EDWARDS, J. O., O'KEEFE, J. G., ROSS, V. F., TATSUZAKI, I., Nuclear Magnetic Resonance Studies of B¹¹ in Crystalline Borates, The Journal of Chemical Physics, Vol 35, No. 2, pp. 435-442, (August 1961)
- [22] KEMP, P.H., The Chemistry of Borates, Part I, Borax Consolidated Ltd., pp. 31-40, (1956)
- [23] CHRIST, C.L., CLARK, J. R., A Crystal Chemical Classification of Structures with Emphasis on Hydrated Borates, Phys. Chem. Minerals, Vol 2, pp. 59-87, (1977)
- [24] CHRIST, C. L., Crystal Chemistry and Systematic Classification of Hydrated Borate Minerals, The American Mineralogist, Vol 45, pp. 334-339, (1960)
- [25] GIACOVAZZO, C., MENCHETTI, S., SCORDARI, F., The Crystal Structure of Tincalconite, American Mineralogist, Vol. 58, pp. 523-530, (1973)

- [26] GIESE, JR. R. F., Crystal Structure of Kernite, Science, Vol. 154, pp. 1453- 1454, (1966)
- [27] PALACHE, C., BERMAN, H., FRONDEL, C., The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Salisbury Dana, 7th.Ed., John Wiley and Sons Inc., New York, (1971)
- [28] KHAMSKII, E. V., Crystallization from Solutions, Consultants Bureau, London, (1969)
- [29] NYVLT, J., SÖHNEL, O., MATUCHOVA, M., BROUL, M, The Kinetics of Industrial Crystallization, Elsevier, Amsterdam, (1985)
- [30] MULLIN, J. W., Crystallisation, Butterworths, London, (1972)
- [31] MULLIN, J. W., LECI, C. L., Evidence of Molecular Cluster Formation in Supersaturated Solutions of Citric Acid, Phil. Mag., Vol.19, pp. 1075, (1969)
- [32] GIBBS, J.W., Collected Works, Longmans Green, London, (1928)
- [33] VOLMER, M, Kinetik der Phasenbildung, Steinkopff, Dresden and Leipzig, (1939)
- [34] BECKER, R. VON., DÖRING, W., Kinetische Behandlung der Keimbildung in Übersättigten Dämpfen, Annln. Phys., Vol 24, pp. 719, (1935)
- [35] NIELSEN, A. E, Kinetics of Precipitation, Pergamon, Oxford, (1964)
- [36] CHRISTIANSEN, J. A. C., NIELSEN, A. E., Acta. Chem. Scand., Vol 5, pp. 673, (1951)
- [37] TIPSON, R. S., Crystallization and Recrystallization, Techniques of Organic Chemistry, Vol. 3, eds. Weisberger, Interscience, Newyork, (1950)
- [38] KAPUSTIN, A. P, The Effects of Ultrasound on the Kinetics of Crystallization, Consultants Bureau, NewYork, (1963)
- [39] HUNT, J. D., JACKSON, K. A., Nucleation of Solid in an undercooled Liquid by Cavitation, J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 254, (1966)
- [40] YAVAŞOĞLU, N, Tinkal Mineralinden Boraks Tuzları Üretiminde Safsızlık Davranışı ve Giderilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (1993)

- [41] SAYAN, P., Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonuna etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (1995)
- [42] BAMFORTH, A. W., Industrial Crystallization, Leonard Hill- London, (1965)
- [43] SAYAN, P., Boraks Pentahidratın Kristalizasyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, (1989)



ÖZGEÇMİŞ

1947 yılında Manisa'da doğdu. 1964 yılında İstanbul Kız Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Fakültesi'nden 1969 yılında Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldu. Azot Sanayii T.A.Ş., Marshall Boya ve Vernik Sanayii A.Ş., Hooker Chemicals Canada Ltd., SNC Tottrup Services Ltd., İGSAŞ, EAS'ta işletme, proses, proje mühendisliği gibi çeşitli görevlerde bulundu. 1986 yılında bir süre ayrıldığı TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde 1979 yılından beri araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

Tülin Gözmen 1991 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana bilim dalında Prof.Dr. A. Nusret Bulutçu danışmanlığında doktora öğrenimine başlamıştır.

T.C. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI
İSTANBUL ANAOKULU