

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BORAKS ÇÖZELTİLERİNDE PROBERTİT ÇÖKMESİNE  
ULTRASES DALGALARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kim. Müh. Özsev TURAN**

**Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği**

**Programı : Kimya Mühendisliği**

**HAZİRAN 2007**

**BORAKS ÇÖZELTİLERİNDE PROBERTİT ÇÖKMESİNE  
ULTRASES DALGALARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kim. Müh. Özsev TURAN  
506051022**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007  
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2007**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU  
Doç. Dr. Nergül YAVAŞOĞLU-TAYLAN**

**Diğer Jüri Üyeleri Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ (İ.T.Ü.)  
Doç. Dr. Perviz SAYAN (M.Ü.)  
Yrd. Doç. Dr. Sibel SARGUT (M.Ü.)**

**HAZİRAN 2007**

## ÖNSÖZ

Dünyada mevcut bilinen bor kaynaklarının büyük bir kısmını ülkemiz elinde bulundurmaktadır ve bu zenginlikten yeterince yararlanabilmek için boraks tuzları üretiminde karşılaşılan teknolojik problemlerin çözümüne yönelik bilimsel araştırmalar yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada da, boraks dekahidrat ve pentahidrat üretimi sırasında karşılaşılan en önemli problemlerden birinin çözümüne yardımcı olacak sonuçlara ulaşılmıştır.

Bu çalışmayı yürütmememi sağlayan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU ve Sayın Doç. Dr. Nergül YAVAŞOĞLU TAYLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ, Araş. Gör. Ali ÖZTÜRK, Kim. Yük. Müh. Burcu KUŞKAY ÇELİKOYAN, Dr. Abdullah CEYHAN, Dr. Birgül BENLİ' ye ve maddi yardımların dolayı Kim. Yük. Müh. A. Gündüz GÖKÇE' ye teşekkür ederim.

Bütün hayatımda olduğu gibi yüksek lisans öğrenimim boyunca da verdikleri maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme en içten sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2007

Özsev Turan

## İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ.....	V
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
<b>1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL KISIM.....</b>	<b>3</b>
2.1 Sodyum Boratlar Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.2 Boraks Dekahidrat ve Boraks Pentahidrat Üretimi.....	5
2.3 Probertit Çökmesi.....	6
2.4 Boraks Tuzları Kristalizasyonunda Probertit Çökmesinin Önlenmesi İçin Yöntemler.....	9
2.4.1 Kalsiyumu, çözünürlükleri düşük olan bileşikleri halinde çöktürme...	9
2.4.2 İyon değiştiriciler ile kalsiyumun giderilmesi.....	10
2.4.3 Probertit çökmesinin hızlandırılması.....	11
2.5 Ultrases Dalgaları.....	12
2.5.1 Ultrases nedir.....	12
2.5.2 Sonokimya.....	13
2.5.3 Kavitasyon.....	14
2.5.4 Sonokimyayı etkileyen parametreler.....	16
2.5.5 Kavitasyonun Etkileri.....	18
2.5.5.1 Homojen sıvı faz reaksiyonları.....	18
2.5.5.2 Heterojen katı-sıvı reaksiyonları.....	18
2.5.5.3 Karışmayan sıvıları içeren heterojen reaksiyonlar.....	20
2.5.6 Ultrases dalgalarının üretimi.....	21
2.5.7 Sonokimyada kullanılan ultrases cihazları.....	22
2.5.8 Sonokristalizasyon.....	24
2.5.9 Ultrases kaynaklı değişkenler ve etkileri.....	29
2.5.9.1 Ultrases frekansı.....	29
2.5.9.2 Ultrases şiddeti ve prob boyutu.....	29
2.5.9.3 Uçun daldırma derinliği.....	30
2.5.9.4 Ultrases uygulanan sıvının hacmi.....	30
2.5.9.5 Ultrases uygulama süresi.....	31
2.5.10 Sonokimyasal verim.....	31
<b>3. DENEYSSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>33</b>
3.1 Deneylerde Kullanılan Boraks Dekahidratın Hazırlanması.....	33
3.2 Deneylerde Kullanılan Probertitin Hazırlanması.....	33
3.3 Deneylerde Kullanılan CaCl <sub>2</sub> Çözeltisinin Hazırlanması.....	34
3.4 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri.....	34
3.5 Deneylerde Kullanılan Ultrasonik Güç Kaynağı.....	34
3.6 Deney Düzenliği ve Çalışma Yöntemi.....	35

<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....</b>	<b>37</b>
4.1 Probertit Aşı Kristallerinin Karakterizasyonu.....	37
4.2 Aşı Kristalinin Probertit Çökmesine Etkisi.....	37
4.3 Ultrases Dalgalarının Probertit Çökmesine Etkisi.....	38
4.3.1 %0,1 Aşı kristali varlığında ultrasesin probertit çökmesine etkisi.....	38
4.3.2 %0,3 Aşı kristali varlığında ultrasesin probertit çökmesine etkisi.....	40
4.3.3 %0,5 Aşı kristali varlığında ultrasesin probertit çökmesine etkisi.....	41
4.3.4 %0,7 Aşı kristali varlığında ultrasesin probertit çökmesine etkisi.....	42
4.3.5 Aşı kristali varlığında ultrasesin uygulama süresinin probertit çökmesine etkisi.....	43
4.4 Başlangıç Kalsiyum Konsantrasyonunun Çökme Hızına Etkisi.....	45
4.5 Kristal Şekli ve Boyutu Üzerine Ultrases Uygulama Süresinin Etkisi.....	45
<b>5. TOPLU SONUÇLAR.....</b>	<b>48</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>50</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>52</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>100</b>

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 2.1 :</b> Ses Dalgalarının Frekanslarına Göre Gruplandırılması.....	12
<b>Tablo 2.2 :</b> Ultrases Gücünün Endüstriyel Kullanım Alanları.....	13
<b>Tablo 4.1 :</b> Probertit Aşı Kristallerinin Kimyasal Yapıları.....	37

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O Sistemi İçin Çözünürlük İzotermi.....	4
Şekil 2.2 : Boraks Hidratlarının Sıcaklık-Çözünürlük Eğrileri.....	4
Şekil 2.3 : Tinkal Konsantresinden Boraks Penta ve Boraks Dekahidrat Üretiminin Basitleştirilmiş Akım Şeması.....	7
Şekil 2.4 : Boraks Pentahidrat Üretim Çözeltisinde Kalsiyum Konsantrasyonunun Zamanla Değişmesi (95°C, yoğunluk 1.258)	9
Şekil 2.5 : Ultrases Dalgalarının İlerleyişi.....	15
Şekil 2.6 : Kavite Baloncuğunun Oluşumu ve Patlaması.....	16
Şekil 2.7 : Kavite Baloncuğunun Homojen Sıvı Sistemi Üzerindeki Etkileri.....	18
Şekil 2.8 : Kavite Baloncuğunun Katı Yüzey Yakınındaki Patlaması.....	19
Şekil 2.9 : Toz Halindeki Katı-Sıvı Sistemler Üzerine Kavite Etkisi.....	20
Şekil 2.10 : Kavite Karışmayan Sıvılar Üzerindeki Etkisi.....	20
Şekil 2.11 : Piezoelektrik Sandviç Dönüştürücü.....	22
Şekil 2.12 : Sonokimyada Kullanılan Ultrasonik Banyo.....	22
Şekil 2.13 : Sonokimyada Kullanılan Ultrasonik Prob.....	24
Şekil 2.14 : Nükleasyonun Sınıflandırılması.....	25
Şekil 2.15 : Sorbitol Hekzaasetatın Metanolden Soğutmalı Kristalizasyonunda Metastabil Bölge Genişliği.....	27
Şekil 2.16 : Hidroksiapatitin Ultrases Gücü olmaksızın (a) ve 300 W'lık Ultrases Varlığında (b) Oluşan Kristal Görünümleri.....	27
Şekil 2.17 : T=5°C'de Ultrases Uygulaması Olmadan NaCl Kristallerinin Boyut Dağılımı.....	28
Şekil 2.18 : T=5°C'de 35 W Gücünde Ultrases Uygulaması İle Elde Edilen NaCl Kristallerinin Boyut Dağılımı.....	28
Şekil 2.19 : 15°C'de 22-60 W Arasında Değişen Ultrasonik Güçlerde 10 Dakika Sonunda Elde Edilen NaCl Kristallerinin Boyut Dağılımı....	29
Şekil 2.20 : Adipik asidin sudan soğutmalı kristalizasyonunda; (a) ultrases uygulanmadığında, (b) kısa aralıklarla ultrases uygulandığında, (c) devamlı ultrases uygulandığında elde edilen kristal resimleri...	31
Şekil 2.21 : Sonokimyasal Verim.....	32
Şekil 3.1 : Deney Düzeneği.....	35
Şekil 4.1 : Aşı Kristali Miktarının Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi.....	38
Şekil 4.2 : %0,1 Aşı Kristali Varlığında Farklı Amplitütlerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi .....	39
Şekil 4.3 : Aşı Kristali ve Ultrasonik Güç Etkilerinin Ayrı Ayrı İncelenmesi.....	40
Şekil 4.4 : %0.3 Aşı Kristali Varlığında Farklı Amplitütlerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi.....	40
Şekil 4.5 : %0.5 Aşı Kristali Varlığında Farklı Amplitütlerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi.....	41
Şekil 4.6 : %0.7 Aşı Kristali Varlığında Farklı Amplitütlerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi.....	42

<b>Şekil 4.7</b>	: %0.5 Aşı Kristali Varlığında %20 Amplitütte Değişen Sürelerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi.....	43
<b>Şekil 4.8</b>	: %0.3 Aşı Kristali Varlığında %20 Amplitütte Değişen Sürelerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi.....	44
<b>Şekil 4.9</b>	: %0.5 Aşı Kristali Varlığında %20 Amplitütte 1 dakika ve 30 saniye Sürelerle Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi.....	44
<b>Şekil 4.10</b>	: Çözeltideki Başlangıç Kalsiyum Konsantrasyonunun Çökme Hızına Etkisi.....	45
<b>Şekil 4.11</b>	: 3 Saatlik (a), 1 Saatlik (b) ve 0,5 Saatlik (c) Ultrases Uygulanmasıyla Elde Edilen Kristallerin Görüntü Analizörde Çekilen Resimleri.....	46
<b>Şekil 4.12</b>	: Ultrases Uygulanmadığında (a) ve %50 Amplitütte Ultrases Uygulandığında (b) Elde Edilen Kristallerin Görüntü Analizörde Çekilen Resimleri.....	46
<b>Şekil A.1</b>	: Deneylede Kullanılan 1 Numaralı Aşı Kristali.....	54
<b>Şekil A.2</b>	: Deneylede Kullanılan 2 Numaralı Aşı Kristali.....	55
<b>Şekil A.3</b>	: Deneylede Kullanılan 3 Numaralı Aşı Kristali.....	56
<b>Şekil B.1</b>	: 1. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	58
<b>Şekil B.2</b>	: 2. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	59
<b>Şekil B.3</b>	: 3. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	60
<b>Şekil B.4</b>	: 4. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	61
<b>Şekil B.5</b>	: 5. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	62
<b>Şekil B.6</b>	: 6. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	63
<b>Şekil B.7</b>	: 7. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	64
<b>Şekil B.8</b>	: 8. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	65
<b>Şekil B.9</b>	: 9. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	66
<b>Şekil B.10</b>	: 10. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	67
<b>Şekil B.11</b>	: 11. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	68
<b>Şekil B.12</b>	: 12. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	69
<b>Şekil B.13</b>	: 13. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	70
<b>Şekil B.14</b>	: 14. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	71
<b>Şekil B.15</b>	: 15. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	72
<b>Şekil B.16</b>	: 16. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	73
<b>Şekil B.17</b>	: 17. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	74
<b>Şekil B.18</b>	: 18. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	75
<b>Şekil B.19</b>	: 19. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	76
<b>Şekil B.20</b>	: 20. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	77
<b>Şekil B.21</b>	: 21. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	78
<b>Şekil B.22</b>	: 22. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	79
<b>Şekil B.23</b>	: 23. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	80
<b>Şekil B.24</b>	: 24. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	81
<b>Şekil B.25</b>	: 25. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	82
<b>Şekil B.26</b>	: 26. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği....	83

<b>Şekil B.27</b> :	27. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği...	84
<b>Şekil C.1</b> :	1. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	86
<b>Şekil C.2</b> :	2. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	86
<b>Şekil C.3</b> :	3. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	87
<b>Şekil C.4</b> :	4. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	87
<b>Şekil C.5</b> :	5. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	88
<b>Şekil C.6</b> :	6. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	88
<b>Şekil C.7</b> :	7. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	89
<b>Şekil C.8</b> :	8. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	89
<b>Şekil C.9</b> :	9. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	90
<b>Şekil C.10</b> :	10. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	90
<b>Şekil C.11</b> :	11. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	91
<b>Şekil C.12</b> :	12. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	91
<b>Şekil C.13</b> :	13. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	92
<b>Şekil C.14</b> :	14. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	92
<b>Şekil C.15</b> :	15. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	93
<b>Şekil C.16</b> :	16. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	93
<b>Şekil C.17</b> :	17. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	94
<b>Şekil C.18</b> :	18. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	94
<b>Şekil C.19</b> :	19. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	95
<b>Şekil C.20</b> :	20. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	95
<b>Şekil C.21</b> :	21. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	96
<b>Şekil C.22</b> :	22. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	96

<b>Şekil C.23</b> :	23. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	97
<b>Şekil C.24</b> :	24. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	97
<b>Şekil C.25</b> :	25. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	98
<b>Şekil C.26</b> :	26. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	98
<b>Şekil C.27</b> :	27. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu.....	99

## BORAKS ÇÖZELTİLERİNDE PROBERTİT ÇÖKMESİNE ULTRASES DALGALARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

### ÖZET

Tinkal cevherinden boraks dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve boraks pentahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) üretiminde, cevherin çözünmesi sırasında, cevherin yapısında bulunan kalsiyum içeren minerallerden çözeltiliye kalsiyum iyonları geçmekte ve çözeltili probertitçe ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) aşırı doymun hale gelmektedir. Bu nedenle boraks dekahidrat ve pentahidrat üretimi sırasında probertit çökmesi kaçınılmazdır. Çöken probertit hem üretim hatlarının tıkanmasına hem de ürün saflığının bozulmasına neden olmaktadır. Kontrolsüz olarak gerçekleşen probertit çökmesine neden olan aşırı doymunluğun, boraks tuzları kristalizasyonundan önce kontrollü bir şekilde giderilmesi zorunludur.

Son yıllarda ultrases dalgalarının kimyasal reaksiyonlarda ve kristalizasyon sistemlerinde kullanımı giderek artmaktadır. Yapılan araştırmalarda, ultrases dalgalarının reaksiyonu hızlandırdığı, etkili bir karışma sağladığı, kristallerin büyüme ve nüklasyon hızlarını etkilemesi sonucu ürün tanecik boyutunu ve şeklini değiştirebildiği tespit edilmiştir. Ultrases dalgalarının kristalizasyon üzerindeki etkisi çoğunlukla pozitif olmakla birlikte çok değişken olabildiğinden bu etki her sistem için deneysel olarak belirlenmelidir.

Bu çalışmada, boraks çözeltilerindeki probertit aşırı doymunluğunu gidermek için aşırı kristallerinin yanı sıra ultrases dalgaları kullanılarak, probertitin kontrollü bir şekilde kristallendirilmesi sağlanmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde, karıştırma hızı, sıcaklık, başlangıç kalsiyum ve boraks konsantrasyonu sabit tutulmuş, aşırı kristali miktarı, uygulanan ultrasesin amplitütü ve uygulama süresi ise değişen parametreler olarak seçilmiştir. Bu değişen koşulların probertit çökmesine etkileri belirlenmiştir. Ek bir deneyde, başlangıç kalsiyum konsantrasyonunun probertit çökme hızını nasıl etkilediği de incelenmiştir.

Sonuç olarak ultrases, probertit çökmesini hızlandırmış ve istenilen kalsiyum konsantrasyonuna ulaşmak için gerekli aşırı kristali miktarının azalmasını sağlamıştır. Ağırlıkça %0,3 ve %0,5 aşırı kristali varlığında yarım saat süreyle uygulanan ultrasesin probertit çökmesine etkisinin, üç saat uygulandığı zamankiyle aynı olduğu görülmüştür. 1 dakika ve 30 saniye ultrases uygulama süreli deneylerde, uygulama süresi kısaltıkça ultrasesin probertit çökmesine etkisinin azaldığı belirlenmiştir. Ancak bu çok kısa süreli ultrases uygulamaları bile probertit çökmesini önemli ölçüde hızlandırmaktadır. Deneyler sonunda, ultrases dalgalarının kristal şekli ve boyutu üzerine bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

## EFFECTS OF ULTRASOUND ON THE PRECIPITATION OF PROBERTITE IN BORAX SOLUTIONS

### SUMMARY

In the production of borax decahydrate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) and borax pentahydrate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) from tincal ore, gang minerals containing calcium can be dissolved in the borax solution and the solutions become supersaturated in probertite ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Therefore, during the production of borax decahydrate and pentahydrate, precipitation of probertite is inevitable. Precipitated probertite can clog the solution transfer pipes and also contaminate the borax salts. In order to prevent these problems, calcium concentration in the borax solution should be reduced in a controlled way before the crystallization of borax salts.

In recent years, applying ultrasound waves on chemical reactions and crystallization processes increase gradually. Literature reports indicate that applying ultrasound accelerate the reaction rate, generate an effective mixing, have effects on crystal size and shape since ultrasound can affect the nucleation and growth rates. The effect of ultrasound on crystallization is mostly positive, but this effect can be different for different materials and must be investigated for each system.

In this study, seed crystals with ultrasound waves used to reduce the supersaturation of probertite in borax solution and probertite was crystallized in a controlled way. In experiments, mixing rate, temperature, initial calcium and borax concentration kept constant, amount of seed crystals, ultrasonic intensity and ultrasonic duration choosed as varying parameters and determined the effects of this parameters on the probertite precipitation. In one experiment, the effects of initial calcium concentration on probertite precipitation rate is also determined.

The result of the experiments is that ultrasound application accelerates the probertite precipitation. Thus needed seed crystal amount to attain desired calcium concentration is reduced. Experimental findings show that three and half hour ultrasound application by using %0,3 and %0,5 seed crystals cause same effects on probertite precipitation. In the experiments with 1 minute and 30 second ultrasonic duration, it is determined that, the effects of ultrasound on precipitation of probertite become less, when duration become shorter. However, this short ultrasonic duration has already significant effects on precipitation of probertite. Lastly, ultrasound has no effect on crystal size and shape.

## 1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Tinkal cevherinden boraks dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve pentahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) üretiminde, cevher  $95^\circ\text{C}$  'de sistemde devreden ana çözeltide çözülmektedir. Çözme işlemi sırasında cevherde bulunan kalsiyum içeren mineraller (üleksit, kalsit ve dolomit), normal çözünme ve komplekslenme mekanizmaları ile boraks çözeltisine geçmekte ve çözeltide kalsiyum iyonu konsantrasyonu artışına neden olmaktadır [1]. Kalsiyum iyonu konsantrasyonunun artması sonucu, çözelti probertitçe ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) aşırı doymun hale gelmektedir. Bu aşırı doymunluk boraks tuzları üretiminde çözme kademesinde giderilmediği takdirde kristalizasyon sırasında boraks tuzları ile beraber probertit de kristalize olmakta ve ürün kalitesini düşürmektedir. Ayrıca derişik boraks çözeltilerinin kristalizöre beslenmesi sırasında borularda çöken probertit hatların tıkanmasına ve temizlenmesi için sistemin durdurulması gerektiğinden üretim kaybına neden olmaktadır. Kontrolsüz olarak gerçekleşen ve problemlere neden olan probertit çökmesi, probertit aşu kristalleri varlığında kontrollü hale getirilebilmektedir [2,3].

Ultrases dalgaları, tıpta görüntüleme teknikleri, su altında uzaklık tayini, metallerin kusurlarının tespiti, çeşitli parçaların temizlenmesi, çevresel arıtmalar, homojenizasyon, kristalizasyon gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Ultrases dalgalarının uygulandıkları ortamlardaki etkileri, kimyasal ve fiziksel etki halinde ortaya çıkabilir [4]. Yapılan araştırmalarda, ultrases dalgalarının kimyasal reaksiyonlarda reaksiyonu hızlandırdığı, kristallerin büyüme ve nükleasyon hızlarını etkilediği, kristal yapısını değıştirebildiği, topaklanmayı önleyebildiği, indüksiyon periyodunu kısaltabildiği ve metastabil bölge genişliğini daraltabildiği saptanmıştır. Ayrıca uygulanan ultrasonik gücün şiddeti, sıklığı ve uygulama süresi, ultrasonik probun boyutu ve daldırma derinliği de sonuçları etkileyen faktörlerdir [5]. Ultrases dalgalarının kimyasal prosesler üzerindeki etkileri sistemden sisteme değışebildiğinden bu etki her sistem için deneysel olarak belirlenmelidir.

Bu çalışmada, boraks tuzları üretiminde probertit çökmesinin kontrol altına alınması için, aşu kristali kullanımına ek olarak ultrasonik güç de kullanılmıştır. Bunun amacı; ultrasonik güç yardımıyla, kullanılan probertit aşu kristali miktarını azaltabilmek ve çöken probertiti filtrasyonla daha kolay uzaklaştırabilmektir.

Boraks pentahidrat üretim prosesinde derişik çözeltiler yaklaşık %28  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  içerikli olup sıcaklığı ortalama  $95^\circ\text{C}$ ' dir. Bu çalışmada da boraks pentahidrat üretime uyan sıcaklık ve boraks konsantrasyonu bu değerlere uyacak şekilde sabit alınmıştır.

Bu çalışmada karıştırma hızının, sıcaklığın, başlangıç kalsiyum ve boraks konsantrasyonunun sabit olduğu koşullarda, ultrases dalgalarının amplitütü ve uygulama süresi değiştirilmiş, bu değişkenlerin probertit çökme kinetiğine etkileri hem aşu kristali olmaksızın hem de farklı miktarlarda aşu kristali varlığında incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Ek bir deneyde başlangıç kalsiyum konsantrasyonunun probertit çökme hızını nasıl etkilediği incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL KISIM

### 2.1. Sodyum Boratlar Hakkında Genel Bilgi

Dünyada bor cevheri olarak nitelendirilen 50' den fazla bileşik vardır. Bor tuzları üretiminde kullanılan borat cevherlerinin başlıcaları; Tinkal (ham boraks) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), Tinkalkonit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Kernit (Razorit) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Üleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), Hidroborasit ( $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), İnderit ( $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ), Datolit ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ve Aşarit ( $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )' dir. Bunların içinde en önemileri esas olarak tinkal ve kolemanittir.

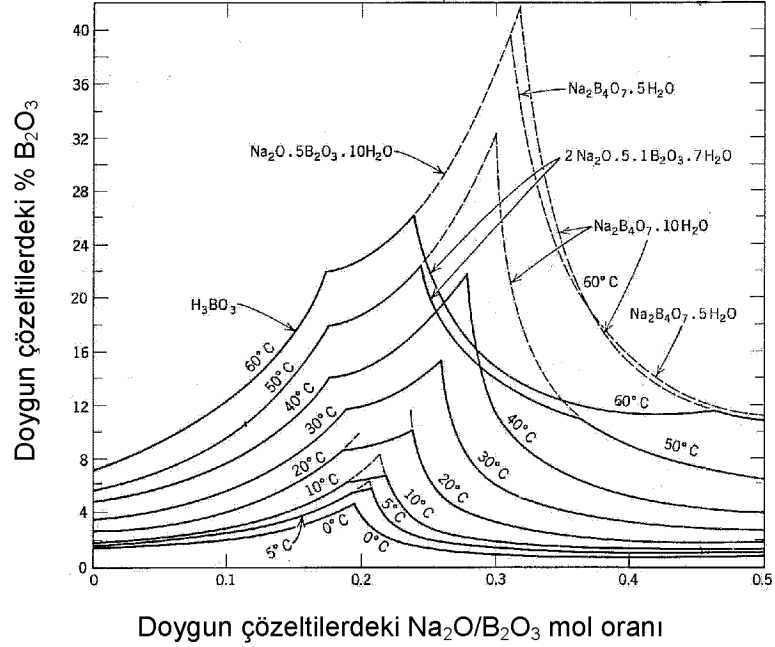
Dünyada bor tuzları üretiminde söz sahibi ülkeler başta Türkiye ve ABD olmak üzere, Rusya, Kazakistan, Arjantin, Çin, Peru ve Şili'dir.

Doğada boraks minerali (tinkal) olarak bulunan boraks dekahidrat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , monoklinik kristal yapısına sahiptir. Tek bir boraks kristalinde yapılan X-ışını kırınımı analizleri, borat iyonunun boraks kristallerinde  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$  yapısında bulunduğunu ve 10 mol suyun ikisinin hidroksil grupları halinde, sekiz tanesinin ise kristal suyu halinde yapıda yer aldığını göstermiştir. Buna göre, boraks dekahidrat yapısının  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  formülüne uyduğu belirlenmiştir [6].

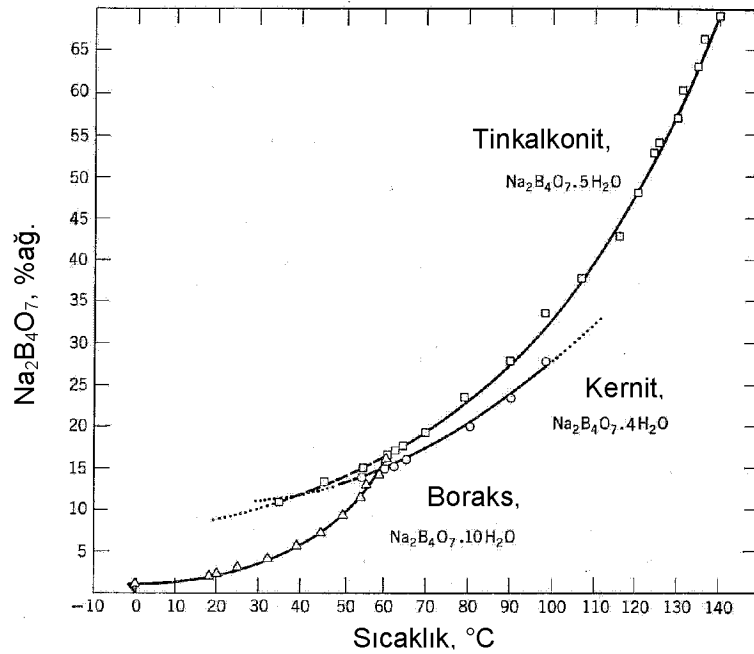
Doğada ince taneli tinkalkonit minerali olarak bulunan boraks pentahidrat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4,67\text{H}_2\text{O}$ , boraksın dehidratasyonu ile meydana gelir. Hegzagonal kristal yapısında olmasına rağmen görüntüsünden dolayı oktahedral boraks olarak da isimlendirilir. Dekahidrata göre daha az kristal suyu içerdiği için taşıma ve depolama avantajlarından dolayı iyi bir satış ürünüdür. X ışını kırınımı analiz sonuçları, yapısının  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$  formülüne uyduğunu göstermiştir. Hem boraks dekahidratın hem de boraks pentahidratın yapısındaki borat iyonunun  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$  aynı olması birbirlerine kolay ve tersinir şekilde dönüşebilmelerinin nedenidir. Boraks çözeltilerinin pH'ı konsantrasyondan hemen hemen bağımsız olup 9,2–9,5 arasında değişmektedir [6].

Şekil 2.1'de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  sisteminin 0–60°C 'de çözünürlük izotermi görülmektedir. Eğriler doymuş çözeltileri, bunların altında kalan alan ise doymamış çözeltileri temsil eder. Her bir eğrinin dengede olduğu katı faz şekil üzerinde gösterilmiştir. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2 birlikte incelendiğinde boraks çözünürlüğünün

sıcaklık arttıkça arttığı ve boraks deka ve pentahidratın çözünürlük eğrilerinin 60,6–60,8°C 'de kesiştiği görülmektedir. Buradan 95–100°C 'de doymun boraks çözeltisinin 60°C 'nin üstündeki bir sıcaklığa soğutulması halinde boraks pentahidratın, aynı işlemin daha düşük sıcaklıklarda tekrarlanması halinde ise boraks dekahidratın kristalleneceği anlaşılmaktadır [6].



Şekil 2.1: Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O Sistemi İçin Çözünürlük İzotermi [6]



Şekil 2.2: Boraks Hidratlarının Sıcaklık-Çözünürlük Eğrileri [6]

## 2.2 Boraks Dekahidrat ve Boraks Pentahidrat Üretimi

Boraks deka ve pentahidratların üretimi büyük ölçüde sodyum borat cevherlerinden yapılmaktadır. Sodyum borat cevherlerinden üretimi ise başlıca Türkiye, ABD ve Arjantin'de gerçekleştirilmektedir. Türkiye'deki tinkal cevherinin işlenmesi Eskişehir-Kırka'da Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yapılmaktadır [6].

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Boraks İşletmeleri'nde dünyanın en büyük tinkal yatakları açık ocak madenciliği ile işletilmektedir. Türkiye'deki bor yataklarının en önemli avantajlarından bir tanesi yüzeye yakın olmaları nedeniyle açık ocak madenciliğine elverişli olması ve bu sebeple cevher üretim maliyetinin düşük olmasıdır. Bu yataklardan çıkan cevherin kil ve düşük tenörlü cevherlerden ayrılmasıyla geriye, cevherin cinsine ve konumuna bağlı olarak ağırlıkça %23–29 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren cevher kalmaktadır. Tinkal yatağında üç farklı cins cevher bulunmaktadır. Bunlar:

1. Camsı Cevher: Yataktaki oranı düşük olan bu cevher rekristalize olmuş boraks dekahidrattan oluşur.
2. Tabakalı Cevher: Yatağın yaklaşık olarak %10'unu oluşturan bu cevher cinsi yüksek tenörlü olup ağırlıkça %27–29 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir.
3. Bileşik Cevher: Yatağın %90'ını oluşturan bu cevher %23–25 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine sahiptir.

Bileşik cevher içindeki suda çözünmeyen maddelerin %50 montmorillonit cinsi kil ve %50 dolomitten oluştuğu ve yapıya az miktarda üleksit girdiği belirlenmiştir. Tabakalı cevherde ise suda çözünmeyen maddelerin çoğunluğunu dolomit oluşturmaktadır.

Yataktan çıkarılan tinkal cevheri ya doğrudan ya da konsantratör tesisinde zenginleştirildikten sonra kullanılmaktadır. Konsantratör tesisinde ilk olarak iri taneler kırıcıdan geçirildikten sonra elenir ve elek altı yıkama ünitesine gönderilir. Yeniden elenen cevherin elek altı hidrosiklona gönderilir ve burada boraksça doymuş çözeltiyle karışan cevher içindeki özellikle yumuşak yapılı, kolay dağılan killer süspansiyona geçer. Türbülans şartlarda yapılan mekanik karıştırma sonucu killer yanında, dolomit ve tinkal de kısmen parçalanarak süspansiyonda asılı kalmaktadır. Siklon ve sınıflandırıcıdan geçirilerek elde edilen ince tinkal santrifüjlü kurutuculara gönderilmekte ve bu şekilde boyutları birkaç mm'yi geçmeyen bir konsantre hazırlanmaktadır. Bu konsantre ortalama %32 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ön işlemlerle giderilemeyen % 12 kadar montmorillonitik kil ve dolomit gibi suda çözünmeyen safsızlıkları içermektedir [7].

Tinkal cevherinin doğrudan kullanıldığı proseste, yaklaşık 50 mm boyutlu cevherin sıcak ana çözelti ile teması sağlanır. 60°C' nin üstündeki sıcaklıklarda cevherdeki boraks dekahidrat yapısı bozunarak dehidrate olurken yapısal parçalanmaya uğrar. Bu yolla boraksın yaklaşık 95 °C de çözünmesi sağlanırken, nispeten iri yapılı suda çözünmeyen maddeler çözme amaçlı kullanılan klasifikatörlerden atık olarak uzaklaştırılır.

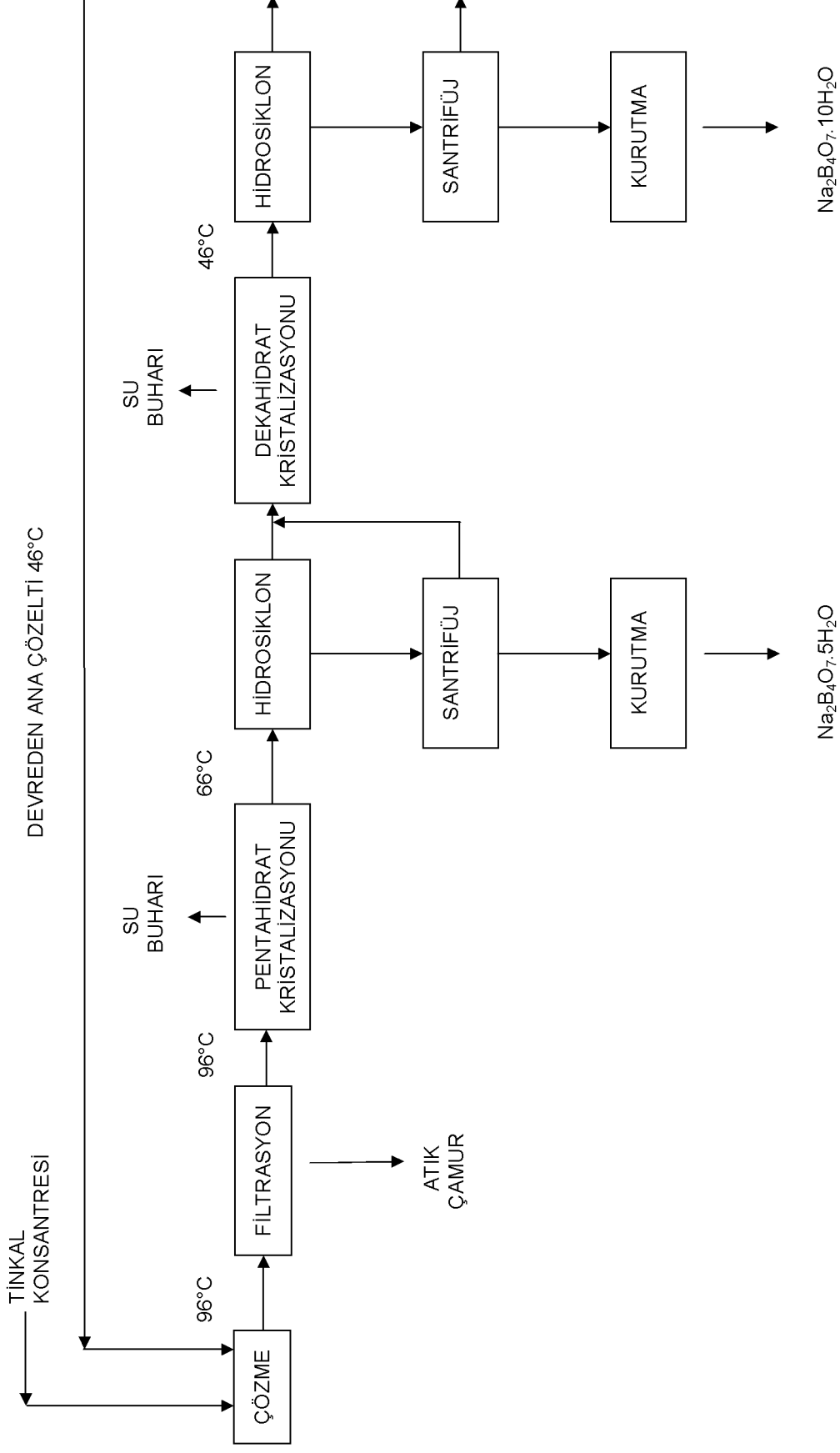
Konsantre tinkal veya doğrudan tinkal cevheri, sistemde devreden ana çözelti ile 92–96°C 'de çözülmekte, flokülasyon tekniği ile çözeltideki çözünmeyen maddelerden kurtarıldıktan ve cila filtresinden geçirilip berraklaştırıldıktan sonra, bir vakum kristalizöründe soğutulularak 64–66°C 'de borakspentahidrat veya 46°C 'de boraksdekahidrat kristallendirilmektedir.

Tinkal konsantresinden boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat üretim yönteminin basitleştirilmiş akım şeması Şekil 2.3 'de görülmektedir. Burada ara toplama tankları, ısıtıcılar vs. gibi yardımcı aksam gösterilmemiştir [8].

### **2.3 Probertit Çökmesi**

Tinkal konsantresinden boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat üretiminde çözme kademesinde, konsantrede kalan tinkal dışındaki borlu minerallerden ve kil minerallerinden birtakım safsızlıkların çözünme yoluyla çözeltiye geçtiği bilinmektedir. Bunlardan özellikle kalsiyum, çözeltide boraks konsantrasyonuna bağlı olarak belirli bir değere kadar çözünmekte ve kristalizasyon sırasında boraks konsantrasyonunun düşmesi sonucu probertit halinde çökerek sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunlar, boraks çözeltilerinin kristalizöre beslenmesi sırasında borularda çökme nedeniyle tıkanmalar ve ürün saflığının bozulmasıdır. Çöken probertit, suda çözünebilir boraks tuzlarının yapısında, çok düşük olan çözünürlüğü nedeniyle suda çözünmeyen safsızlık olarak kalmaktadır. Bu da boraks tuzlarının daha sonraki kullanımında çözülmeleri sırasında gözle görülebilen bir bulanıklık oluşmasına neden olmaktadır. Cevherdeki kalsiyum içeren minerallerin boraks çözeltilerindeki çözünürlükleri sudaki çözünürlüklerinden daha fazladır. Boraks konsantrasyonu ve sıcaklığı arttıkça kalsiyum bazlı minerallerin çözünürlüğü de artar.

Borularda çökme nedeniyle tıkanma, çözeltilinin kalsiyum konsantrasyonunun 40 ppm CaO'den fazla olması durumunda ortaya çıkmakta, bu durumda hatların temizlenmesi için sistemin durdurulması nedeniyle üretim kaybı söz konusu olmaktadır [2,3]. Ayrıca, kontrolsüz olarak çöken probertit, boraks tuzlarının



**Şekil 2.3:** Tinkal Konsantresinden Boraks Penta ve Boraks Dekahidrat Üretimine Basitleştirilmiş Akım Şeması [8]

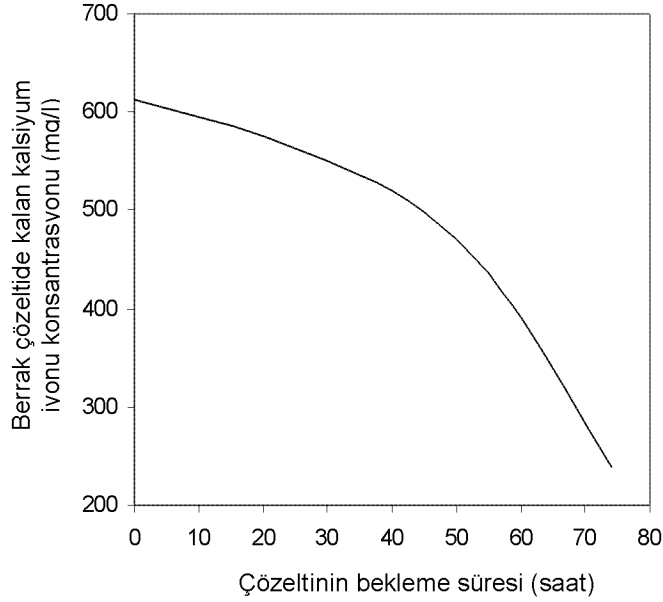
nükleasyonunu hızlandırarak, ürünün partikül boyutunun düşmesine neden olmaktadır. Ürünün ortalama kristal boyutunun düşmesi ise, santrifüjleme sırasında ürün kristallerin tuttuğu ana çözelti miktarının artmasına, buna bağlı olarak da kurutma sırasında enerji kullanımının artmasına neden olmaktadır.

Tinkal konsantresinden boraks deka ve pentahidrat üretimi ile ilgili iki çalışmada, boraks dekahidratın 125–135 g/l  $B_2O_3$  içeren üretim çözeltisinde kalsiyum konsantrasyonunun 260–300 ppm seviyelerinde olduğu, (250 g/l  $B_2O_3$ ) %29–30  $Na_2B_4O_7$  içeren boraks pentahidrat üretim çözeltisinde ise 600–800 ppm civarında kalsiyum bulunduğu belirlenmiştir [8,9]. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Boraks İşletmeleri'ndeki endüstriyel deneyimler, çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunun zaman zaman 1000–1200 ppm seviyelerine çıkabileceğini göstermiştir.

Tinkal konsantresinden boraks pentahidrat üretiminde çözünmeyen maddelerin ayrılması için filtre yerine alternatif yöntemler geliştirilmesiyle ilgili bir çalışmada, konsantreden çözme ve flokülasyon işlemleri sonucu elde edilen berrak üretim çözeltisinin 600 ppm civarında kalsiyum içerdiği, tamamen berrak olan bu çözeltinin herhangi bir karıştırma olmaksızın bekletildiğinde bulanmaya başladığı belirlenmiştir. Çökeleğin X-ışını kırınım analizleri yapının amorf olduğunu, kimyasal analizler ise yapının probertit yapısına oldukça iyi uyduğunu göstermiştir.

Şekil 2.4 'de verilen ve yoğunluğu 1,258 olan boraks pentahidrat üretim çözeltisinde  $95^{\circ}C$  'de çözeltinin kalsiyum konsantrasyonunun zamanla değişimini gösteren grafiğe göre, probertit çökmesinin tamamlanması oldukça uzun sürmektedir. Kalsiyum konsantrasyonunun, başlangıç değeri olan yaklaşık 620 ppm'den 225 ppm seviyelerine düşmesi için gerekli süre 70 saat civarındadır. Tesiste, boraks pentahidrat kristalizasyonu tamamlanana kadar geçen, çözeltinin toplam bekleme süresinin yaklaşık 15 saat olduğu göz önüne alındığında, şekle bakılarak probertit çökmesi nedeniyle ürün saflığındaki bozulmanın az olacağını sanılması hatalı olacaktır. Verilen eğriden görüldüğü gibi, başlangıçta yavaş olan çökme, daha sonra giderek hızlanmaktadır. Bunun nedeni, ilk çökme başladıktan sonra oluşan kolloidal partiküllerin nükleasyon merkezi görevi görmesi, oluşan nüklei sayısının artmasıyla da çökmenin kolaylaşmasıdır. Çökme sonucu kalsiyum konsantrasyonundaki azalmanın, daha sonra eğimini kaybederek kalsiyum boratın, o konsantrasyondaki boraks çözeltisindeki çözünürlük değerine asimptotik olarak yaklaşması beklenir. Probertitin %30  $Na_2B_4O_7$  içeren çözeltideki  $92^{\circ}C$  'deki çözünürlüğü Yavaşoğlu [1] tarafından 35 ppm Ca olarak,  $95^{\circ}C$  'de %30  $Na_2B_4O_7$  içeren çözeltideki çözünürlüğü

de Eren [10] tarafından 27 ppm Ca olarak belirlenmiştir. Tesiste kullanılan akışkan yataklı kristalizörde her zaman ince kalsiyum borat partikülleri bol miktarda bulunmaktadır ve bunlar çökmeyi hızlandıracaktır. Ayrıca kristalizörde oluşan boraks pentahidrat kristallerinin de kalsiyum borat için nükleasyon merkezi görevi görme olasılığı göz önüne alındığında, boraks pentahidrat kristalizasyonu sırasında önemli miktarda probertit çökmesi kaçınılmazdır.



**Şekil 2.4:** Boraks Pentahidrat Üretim Çözeltisinde Kalsiyum Konsantrasyonunun Zamanla Değişmesi (95°C, yoğunluk 1.258) [8]

Kalsiyum boratın çökmesi sadece süreye değil ortamdaki boraks konsantrasyonuna da bağlıdır. Bu sonuç, kalsiyumun boraks ile kompleks iyon oluşturduğunu da göstermektedir [8]. Boraks pentahidrat ve dekahidrat kristalizörlerinde olduğu gibi, çözeltideki boraks konsantrasyonu düştükçe probertit çökmesi kaçınılmaz hale gelerek ürün kirlenmesine neden olmaktadır.

## 2.4 Boraks Tuzları Kristalizasyonunda Probertit Çökmesinin Önlenmesi İçin Yöntemler

Boraks tuzları kristalizasyonunda probertit çökmesinin önlenmesi için uygulanabilecek yöntemler üç grupta toplanabilir.

### 2.4.1 Kalsiyumu, çözünürlükleri düşük olan bileşikler halinde çöktürme

Bir patente [2], boraks tuzları üretim çözeltilerindeki kalsiyumun büyük bir kısmının, bu çözeltilere karbonat iyonu ilave etmek suretiyle  $\text{CaCO}_3$  halinde çöktürülmesi önerilmiştir. Karbonat iyonu kaynağı olarak; sodyum karbonat, karbondioksit,

sodyum bikarbonat ve sodyum seskikarbonat gibi suda çözünebilir herhangi bir karbonat bileşiği kullanılabilir. Bu bileşikler cevherin çözünmesi sırasında veya öncesinde sisteme katılabilir. CO<sub>2</sub> kullanıldığında, çözme ünitesi, karbonatlaştırma kulesi gibi davranmaktadır. Diğer bileşikler kullanıldığında ise, cevhere çözücü ilavesi olmadan kuru bir şekilde kullanılabilirdiğinden karıştırma ekipmanları maliyeti söz konusu olmaz. İlave edilecek karbonat iyonu miktarı, çözelti ağırlığının %0,5–2,5'u kadar olmalıdır. Bu ilaveyle başlangıçtaki 300–700 ppm CaO konsantrasyonunun 90–150 ppm'e kadar düşürülebildiği belirlenmiştir. Fakat daha önceden de belirtildiği gibi CaO konsantrasyonunun 40 ppm'i geçmemesi gerekmektedir. Bu da, suda çözünebilir karbonat bileşiği kullanılarak CaO konsantrasyonu düşürülen çözeltilere CaCO<sub>3</sub> ilave edilmesiyle mümkündür. İlave edilmesi gereken CaCO<sub>3</sub>, üretim çözeltisinin %1–4'ü kadardır. Bu şekilde, çözeltide kalan kalsiyum etkili, ekonomik ve hızlı bir şekilde uzaklaştırılmış olur. CaO konsantrasyonunu 90–150 ppm'den 40 ppm'in altına düşürmek genellikle 15 dakikadan az sürmektedir.

Halen endüstriyel olarak soda eklenmesi yoluyla uygulanan bu yöntemin sakıncası, borakslı ortamda CaCO<sub>3</sub> çökmesinin sağlanabilmesi için gerekli soda miktarının stokiyometrik orandan çok fazla olması ve sodanın bir kısmının ayrılan çamurla ve kristallerle kaybolmasıdır. Bu nedenle kalsiyumun tam olarak değil, ürünlerde çökmesini önleyecek kadar giderilmesine çalışılmıştır. Bu işlemde sonra çözeltilerin kalsiyum iyonu konsantrasyonu 200 ppm seviyesindedir. Bu konsantrasyon seviyesinde bekletilen çözeltilerde birkaç gün süresince probertit çökmesi gözlenmediğinden, tesiste kalma süresi içinde probertit çökmesi söz konusu değildir.

Soda ilavesiyle kalsiyum giderme işlemi sadece üretilecek pentahidratın saflığını artırır. Pentahidrat üretimini takip eden boraks dekahidrat üretiminde ise, kullanılan boraks pentahidrat ana çözeltisinde kalan kalsiyumun ürünle beraber probertit halinde çökmesi, boraks konsantrasyonunun düşmesi nedeniyle kaçınılmazdır [8].

#### **2.4.2 İyon değiştiriciler ile kalsiyumun giderilmesi**

İyon değiştiriciler, doymuş sodyum klorür çözeltilerinden kalsiyum ve magnezyum iyonlarının giderilmesinde başarıyla kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak kullanılan iyon değiştiricilerden biri olan Duolite ES 467, aktif grup olarak amino-fosforik içermesi nedeniyle oldukça yüksek kalsiyum afinitesine sahip olması ve çalışma pH'ının 8–11 arasında olması nedeniyle boraks üretimi için uygundur. Ancak iyon değiştiriciye beslenecek çözeltilerin kalsiyum içeriği Duolite ES 467 için maksimum 10 ppm'dir. Bu nedenle çözeltilerin kimyasal çöktürme ve filtrasyon gibi ön işlemlerden

geçirilerek kalsiyum konsantrasyonunun düşürülmesi gerekir. Ayrıca bu tip iyon değiştiricilerin maksimum çalışma sıcaklığı olan 85°C aşıldığında reçine zarar görür [11]. Boraks çözeltilerindeki kalsiyum konsantrasyonu çok yüksek olduğundan ve çalışma sıcaklığı 95°C gibi yüksek bir değerde olduğundan bu tip iyon değiştiriciler boraks üretiminde kullanılamamaktadır.

#### 2.4.3 Probertit çökmesinin hızlandırılması

Probertit çökmesi için nükleasyonu beklemek yerine, ortama aşu kristalleri eklenmesiyle çökmenin hızlandırılması mümkündür. Çözelti ağırlığının %5-15'i kadar probertit aşu kristali kullanılarak, çözelti CaO konsantrasyonu 300–700 ppm'den 40 ppm'in altına 15 dakikadan daha az bir sürede ulaşılabilir [3]. Etkili ve hızlı bir yöntem gibi görünmesine rağmen çöken probertitin ortalama partikül boyutunun çok küçük olması ve bu kadar yüksek katı madde konsantrasyonuna bağlı olarak süspansiyon yoğunluğunun da oldukça artması, filtrasyon uygulamasını zorlaştırdığından bu yöntem endüstriyel olarak uygulanamamaktadır.

Probertitin boraks çözeltilerinde çökme hızının yavaş olmasının nedeni oldukça negatif bir yüzey yüküne sahip olmasıdır. Çözeltideki boraks konsantrasyonu arttıkça yüzey yükü daha düşük negatif değerlere kaymaktadır. Bu yüzey yükünün, nükleasyon kademesini etkileyerek çökmenin başlamasını engellediği sanılmaktadır. Yavaşoğlu [1,12] tarafından gösterildiği gibi yüzey yükünün katyonik polielektrolitlerle pozitif yüklenmesi yoluyla çökme hızının artırılması mümkündür. Sadece polielektrolitlerin kullanılmasıyla, embrioların kritik nükle boyutuna ulaşamamaları nedeniyle probertit çökmesi hızlandırılmazken %0,2 aşu kristali varlığında 5 ppm polielektrolit ilavesiyle 2 saat sonunda kalsiyum konsantrasyonu 200 ppm'in altına düşürülebilmektedir.

95°C 'de %28 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> içeren çözeltilerdeki probertitin çökme kinetiği Eroğlu tarafından detaylı olarak incelenmiştir [13–15]. Yapılan çalışmada hem amorf hem de kristalin yapılı probertit aşu kristalleri ağırlıkça %0,1–0,7 arasındaki konsantrasyonlarda kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre amorf yapılı aşu kristali kullanımının probertitin çökme hızını kristalin yapılı aşu kristaline göre daha fazla artırdığı, çökme kinetiğinin 1. dereceden yüzey reaksiyonuna uyduğu belirlenmiştir. Sonuçlar endüstriyel üretime uygulandığında, kararlı halde ortamda %0,4 probertit olduğu dikkate alınarak 98 dakikalık bekleme süreli karıştırmalı bir tank kullanılarak probertitin çöktürülebileceği ve çözeltide kalan kalsiyum iyon konsantrasyonunun 50 ppm seviyesine düşürülerek teknolojik sorunun çözülebileceği belirlenmiştir.

## 2.5 Ultrases Dalgaları

### 2.5.1 Ultrases nedir

Sesin bir ortamdaki iletimi moleküllerin titreşimi ile sağlanır. Sağlıklı yetişkin bir insanın işitebileceği ses frekansı olan 16–20 kHz'in üzerindeki ses, ultrases olarak tanımlanır. Ultrases, düşük ve yüksek frekanslı olmak üzere güç ve tanı ultrases dalgaları olarak iki gruba ayrılır. Düşük frekanslı ultrases uygulamalarında, sonokimyasal etkinin temelini oluşturan kavitasyon olayını meydana getiren büyük akustik enerji üretilir. Laboratuarlarda kullanılan ultrases cihazlarının frekans aralığının 20–40 kHz arasında olması sebebiyle sonokimya genellikle bu frekans aralığını kullanmaktadır. Ancak akustik kavitasyon bu değerlerin üzerindeki frekanslarda da oluşabildiğinden, son yıllardaki çalışmalarda daha yüksek frekanslar da kullanılmaya başlanmıştır. Tanı ultrases dalgaları, kavitasyona sebep olmaması nedeniyle tıpta görüntüleme tekniklerinde kullanılan 5 MHz'in üzerindeki yüksek frekanslara sahiptir [4]. Tablo 2.1' de ses dalgalarının frekanslarına göre sınıflandırılması gösterilmiştir.

**Tablo 2.1:** Ses Dalgalarının Frekanslarına Göre Gruplandırılması [4]

İnsan kulağının işitebildiği sesler	16 Hz – 20 kHz
Güç (power) ultrases dalgaları	20 kHz – 100 kHz
Sonokimya uygulamaları	20 kHz – 2 MHz
Tanı (diagnostic) ultrases dalgaları	5 MHz- 10 MHz

Ultrases ilk olarak 20. yüzyılın başlarında hastalık teşhisinde kullanılmıştır. Ultrasesin ilk ticari uygulaması ise, Langevin tarafından 1917 yılında suyun derinliğini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu eko ses tekniği, Titanik felaketinin bir benzerinin yaşanmaması için açık denizlerdeki buz dağlarının yerini tespit edebilme yöntemleri ile ilgili 1912 yılında düzenlenen bir yarışma sayesinde ortaya çıkmıştır. Bu tekniğin esası, gönderilen ultrasesin bir nesneye çarpıp geri dönmesi ve bu sayede aradaki mesafenin tespit edilebilmesidir. 2. Dünya Savaşı süresince savaş denizaltıları düşman denizaltıların yerini belirleyebilmek için bu tekniği kullanmıştır. Daha sonra gelişen teknoloji ile deniz altının taranması mümkün olmuştur. 1960'lı yıllara gelindiğinde ultrasesin endüstriyel uygulaması kabul görmüş ve halen ultrasesin en büyük kullanım alanı olan temizlik ve plastik kaynakmada kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde, elektrokimya, gıda teknolojileri, kimyasal sentezler, madde ayrımı, nanoteknoloji, faz ayrımı, yüzey temizleme, tedavi, su ve kanalizasyon arıtma alanlarında araştırmalar devam etmektedir [4,16]. Ultrasesin kullanım alanları Tablo 2.2' de gösterilmiştir.

**Tablo 2.2:** Ultrases Gücünün Endüstriyel Kullanım Alanları [4, 16]

ALAN	UYGULAMA
Plastik Kaynaklama	Termoplastik maddelerin imalatı
Temizleme	Sıvı ortamda mühendislik araçlarının, tıbbi araçların ve mücevherlerin temizliği
Kesim	Seramikten gıda maddelerine kadar birçok farklı sertlikte maddenin hatasız bir şekilde delinmesi ve kesilmesi
Tıp	Görüntüleme teknikleri, kan pıhtılaşmasının giderilmesi, geliştirilmiş kemoterapi uygulamaları, dişlerin oyulması ve temizlenmesi
Çeşitli Prosesler	Su altında uzaklık tayini, proses kontrolü, betonarme binalardaki çatlakların ve metallerin kusurlarının tespiti, sıvı ortamda pigment ve katıların dağılması, kristalizasyon, filtrasyon, kurutma, gaz giderme, köpük giderme, homojenizasyon, çözme, topaklanmayı giderme, ekstraksiyon, emülsifikasyon
Biyoteknoloji	Hücre parçalanması, enzimlerin modifikasyonu, homojenizasyon
Sonokimya	Elektrokimya, çevresel arıtmalar, katalizör uygulamaları, polimer teknolojisinde yeni uygulamalar

Ultrasesin endüstriyel uygulamalarında karşımıza çıkan problemler gürültü ve reaktördeki kavitasyonel aşınmadır. Gürültüyü engellemek için ses azaltıcılar kullanılabilir. Aşınmaların çözümü daha zor olmakla beraber, sadece yüksek güçlerde çalışıldığında karşımıza çıkan bir problemdir.

Ultrases teknolojisinin endüstride uygulanmasının önündeki en büyük engel üretimdeki yetersizlikten dolayı uygun ekipmanın bulunamamasıdır. Kimyacıların, fizikçilerin ve mühendislik cihazları üretenlerin gayretiyle bu sorunların üstesinden gelinecek ve ultrases geniş bir kullanım alanı bulacaktır.

### 2.5.2 Sonokimya

Sonokimya, ultrases dalgalarının kimyasal prosesler üzerindeki etkilerini inceleyen bilim dalıdır. "Sonokimya" terimi ses anlamına gelen "sono" ön eki getirilerek, kimyasal aktiviteyi sağlamak için ışığın ve elektriğin etkilerini inceleyen "fotokimya" ve "elektrokimya" terimlerine benzetilerek türetilmiştir. Elektrokimyanın iletken ortama, fotokimyanın ışıkla aktive olan kromoforlara gereksinimi varken sonokimya diğer kimyasal teknolojilerden farklı olarak sistemin bir özelliğine gerek duymaz. Gücün transferi için sadece bir sıvı ortama gereksinimi vardır. Bu nedenle

sonokimya termokimya (ısı) ve piezokimya (basınç) gibi genel bir aktivasyon tekniği olarak düşünülebilir.

1986 yılında yapılan ve ultrasesin kimya alanındaki kullanımını konu alan toplantıyla birlikte bu konuya büyük bir ilgi duyulmaya başlanmış ve konunun kendi başına bir çalışma alanı olduğu kabul edilmiştir [4].

Ultrasesin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini şu şekilde özetleyebiliriz:

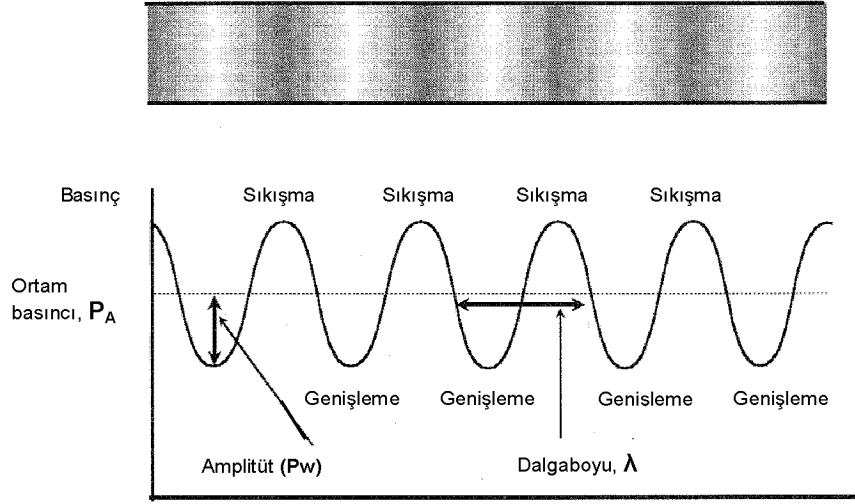
- Reaksiyonu hızlandırır
- Daha kolay şartlarda çalışma sağlar (daha düşük sıcaklık ve basınçta)
- Prosesi daha ekonomik hale getirir
- Gerekli basamak sayısını azaltır
- Reaksiyonun başlamasını kolaylaştırır
- İndüksiyon periyodunu kısaltır
- Katalizör verimini artırır
- Reaksiyon verimini artırır
- Serbest radikallerin oluşumunu sağlayarak reaksiyonlarını başlatır [4,17].

### 2.5.3 Kavitasyon

Uygulanan “güç ultrases”in kimyasal etki yaratmasının sebebi kavitasyondur. Kavitasyon, sıvıya büyük bir negatif basınç uygulanması sonucu mikro ölçekli baloncukların oluşması olayıdır. Normal ses dalgaları gibi ultrases dalgaları da içlerinden geçtikleri moleküler ortamlarda bir seri sıkışma ve genişleme basınç dalgalarıyla iletilir. Ultrases dalgaları, sıkışma evresinde sıvıda pozitif basınç yaratarak molekülleri bir araya iter, genişleme evresinde ise sıvıda negatif basınç yaratarak molekülleri birbirinden uzaklaştırır. Şekil 2.5’ de ultrases dalgalarının ilerleyişi gösterilmektedir.

Sıvıya atmosferik basıncın altında büyük bir negatif basınç uygulandığında, sıvı molekülleri arasındaki mesafe kritik değerin üzerine çıkar. Bu noktadan sonra sıvı molekülleri arasındaki bağlar kopmaya başlar ve boşluklar oluşur. Oluşan bu boşluklarda da kavitasyon baloncukları meydana gelir. Kavitasyon yaratmak için gerekli negatif basınç, sıvının cinsine ve saflığına bağlıdır. Teorik hesaplamalar, saf suda kavitasyon baloncuklarının meydana gelebilmesi için oluşturulması gereken negatif basıncın 10.000 atmosfer olduğunu göstermektedir. Oluşan baloncukların buharlaşma sonucu sıvı buharıyla dolması halinde bile negatif basıncın 1.000 atmosfer civarında olması gerektiği hesaplanmıştır. Pratikte ise kavitasyon, sıvı içerisindeki gerilme direnci daha düşük olan zayıf noktaların varlığı sebebiyle

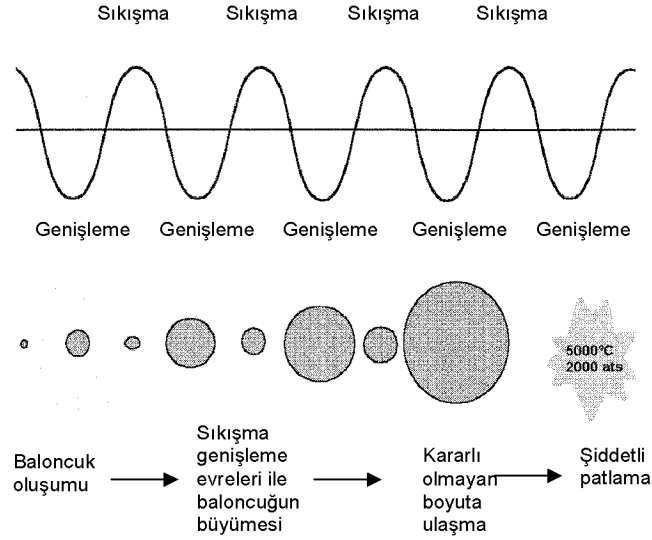
oldukça düşük akustik basınçlarda gerçekleşebilir. Bu zayıf noktalar, çözünmüş gazlar, kısa bir süre askıda kalan gaz kabarcıkları veya askıda kalan partiküller nedeniyle oluşmaktadır. Çeşme suyunda kavitasyon yaratmak için gerekli negatif basınç sadece birkaç atmosferdir. Sıvıların gazsızlaştırılması ile kavitasyon eşiği yükselir ve kavitasyon için gerekli basınç artar.



**Şekil 2.5:** Ultrases Dalgalarının İlerleyişi [4]

Balondan veya balonun içine difüze olan gazın miktarı yüzey alanına bağlı olduğu için, genişleme evresindeki balonun içine difüzyon, sıkışma evresindeki balondan dışarıya doğru olan difüzyondan biraz daha fazla olur. Yeterli güçte ultrases uygulandığında oluşan baloncuklar peş peşe birkaç genişleme dalgası boyunca ortamdan gaz veya buhar olarak bir denge boyutuna kadar büyürler. Bu denge durumunda baloncuk titreşiminin frekansı, uygulanan ses frekansı ile aynı değerdedir. Akustik alanda oluşan baloncuk, çevresinde oluşan ve büyüyen diğer baloncuklar nedeniyle kararlı değildir. Sonuçta bazı baloncuklar dengesiz bir boyuta kadar şişer ve bir sıkışma dalgasında şiddetli şekilde patlarlar. Bu baloncukların patlamasıyla kimyasal ve mekanik etkiler için gerekli enerji açığa çıkar [4,18]. Şekil 2.6' da kavitasyon baloncuğunun oluşumu ve patlaması gösterilmiştir.

Patlama sırasında açığa çıkan enerjiyi açıklayan birçok teori varsa da en yaygın ve anlaşılır olanı "hot spot" (sıcak nokta) yaklaşımıdır. Bu teoriye göre her kavitasyon baloncuğu sıvı sistem içerisine yerleştirilen bir mikro reaktör gibi davranarak ani sıcaklık ve basınç artışına sebep olmaktadır [4].



**Şekil 2.6:** Kavitasyon Baloncüğünün Oluşumu ve Patlaması [4]

#### 2.5.4 Sonokimyayı etkileyen parametreler

- Uygulanan Frekans:

Uygulanan ultrasesin frekansı arttıkça genişleme evresi kılalacak ve sistemde aynı miktarda kavitasyonel enerji yaratmak için gerekli gücün artması gerekecektir. Ultrasesin frekansı MHz bölgesine doğru artırıldığında sıvılarda kavitasyon oluşturmak çok daha zor hale gelmektedir. Bunun nedeni, yüksek frekanslarda genişleme ve sıkışma döngülerinin çok kısa olması ve bu kısa zaman içinde moleküller birbirinden yeterli miktarda uzaklaşamadığından baloncuk oluşamamasıdır.

- Çözücü Viskozitesi:

Mikro baloncukların oluşumu ve patlaması sonucu oluşan boşlukların sıvı tarafından hızla doldurulması nedeniyle sıvı içerisinde kayma gerilimleri meydana gelir. Viskozite bir direnç ölçüsü olduğundan, viskoz sıvılarda kavitasyon yaratmak daha zordur.

- Çözücü Yüzey Gerilimi:

Birim alan başına yüzey enerjisi düşük olan çözücü kullanımı kavitasyon eşiğini düşürür. Bu basit bir ilişki olmamakla birlikte yüzey aktif madde ilavesi yapılmış bir çözeltide kavitasyon olayı kolaylaşmaktadır.

- Çözelti Buhar Basıncı:

Baloncüğün genişlemesi sırasında buhar, kendisini çevreleyen sıvıdan ara yüzeye geçmektedir. Bu durum, baloncukta küçük bir basınç yaratır ve sıvı ile baloncuk

arasındaki basınç farkı azalır. Düşük buhar basıncına sahip çözeltilerde baloncuğun içine az miktarda buharın girmesi nedeniyle kavitasyon oluşturmak zordur. Uçucu olan çözeltilerde düşük akustik enerjiyle kavitasyon oluşturulabilir. Yüksek buhar basıncına sahip çözeltilerde buharla dolu baloncuklar kolaylıkla oluşur, ancak baloncuğun içine giren fazla miktardaki buhar, patlamadaki şiddeti azaltır ve daha az enerji açığa çıkar.

- Gaz Kabarcıkları:

Sıvı içinde çözülmüş gazlar veya küçük gaz kabarcıkları, kavitasyon için nükle görevi görerek kavitasyonun ilerlemesine yardımcı olur. Ultrases, gazı giderilmiş sıvılarda kullanılmalıdır. Aksi takdirde kavitasyon etkileri optimize edilemez.

- Uygulanan Dış Basınç:

Dış basıncın artırılmasıyla kavitasyon yaratmak için gerekli basınç da artar. Bununla birlikte baloncukların patlama şiddeti de artar ve sonokimyasal etki kuvvetlenir.

- Sıcaklık:

Ortam sıcaklığının artması ile buhar basıncı da artacağından daha önce belirtildiği gibi baloncukların oluşması kolaylaşır, ancak patlama şiddeti azalır. Ayrıca sıcaklık artışıyla viskozitede ve yüzey geriliminde de düşüş olacaktır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise çözücünün kaynama noktasına yaklaşılabileceğinden kavitasyon baloncuklarının sayısı artacaktır. Bu baloncuklar bariyer gibi davrandığından ultrases dalgalarının iletimi engellenir.

- Şiddet:

Ultrases şiddeti, ultrases kaynağının titreşim gücünün karesiyle orantılıdır. Genel olarak, şiddetteki artış sonokimyasal etkilerde de artışa neden olur. Ancak sisteme verilebilecek ultrasonik enerji sınırlıdır ve her sisteme verilebilecek optimum bir enerji vardır. Sisteme büyük miktarda ultrasonik güç verildiğinde fazla sayıda kavitasyon baloncuğu oluşur. Bunların birçoğu birleşerek büyür ve daha uzun ömürlü baloncuklar meydana gelir. Bunlar da akustik enerjinin iletilmesini engelleyen bir bariyer gibi davranır. Yüksek titreşim gücünde, ultrases kaynağının sıvıyla temas eden yüzeyinin yakınında oluşan çok sayıda kavitasyon baloncuğu kaynaktan sıvıya transfer olan gücün verimini oldukça düşürür.

- Ultrases Şiddetinin Azalması:

Birçok nedenden dolayı, ses bir ortam içinde ilerlerken şiddetinde azalma meydana gelir. Ses enerjisinin bir kısmı ısıya dönüşerek ortamdaki maddenin az miktarda ısınmasına sebep olur. Bu azalmanın miktarı frekansla ters orantılıdır [4].

## 2.5.5 Kavitasyonun Etkileri

### 2.5.5.1 Homojen sıvı faz reaksiyonları

Homojen sıvı faz sistemleri kavitasyon baloncukları içerdiğinde homojen olmamasına rağmen bu şekilde kabul edilir. Homojen bir sistemde oluşan kavitasyon baloncuğu sıvı buharı veya sıvıda çözülmüş uçucu bileşenleri kapsar. Patlama esnasında baloncuğun içi çok yüksek sıcaklık ve basınçta çalışan bir mikro reaktör gibi davranır ve oldukça reaktif radikaller ortaya çıkar. Laboratuvar ultrases cihazları kullanılarak üretilen kavitasyon baloncuklarının konsantrasyonu oldukça düşüktür ve bu tip reaksiyonların verimi de oldukça az olur.

Baloncuğun içine girmeyen kısımda sonokimyasal bir etkinin görülmeyeceği düşüncesi yanlıştır. Oluşan radikaller ara yüzeye ve oradan da sıvı ortama yayılır ve sıvı içinde çözülmüş uçucu olmayan bileşenlerle de reaksiyona girerler.

Ayrıca, baloncuğun patlamasıyla oluşan boşluğun onu çevreleyen sıvı tarafından aniden doldurulmasıyla güçlü kayma gerilimleri oluşur. Bu da, örneğin, suda çözülmüş bulunan polimerik maddelerdeki kimyasal bağların kopmasına neden olur [4,17]. Şekil 2.7' de homojen sıvı faz reaksiyonlarında oluşan kavitasyon baloncuğunun etkisi gösterilmiştir.

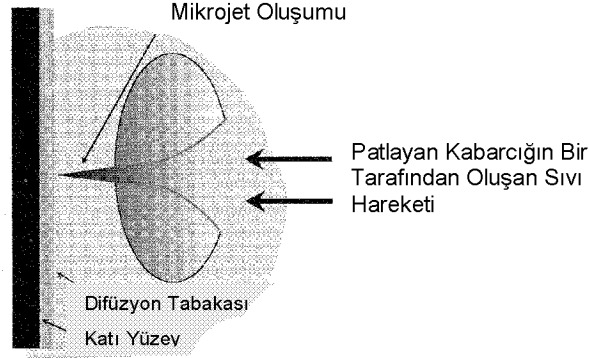


**Şekil 2.7:** Kavitasyon Baloncuğunun Homojen Sıvı Sistemi Üzerindeki Etkileri [4]

### 2.5.5.2 Heterojen katı-sıvı reaksiyonları

Heterojen bir sistemde kavitasyon homojen reaksiyonlarda bahsedildiği şekilde meydana gelir. Buradaki fark, baloncuk katı yüzey üzerinde veya yakınında patladığında, bu patlamanın simetrik olmamasıdır. Patlamayla oluşan boşluğu doldurmak isteyen sıvı, bir yönden katı yüzey tarafından engellendiğinden akış diğer yönden olur. Bunun sonucunda katı yüzeye doğru  $100 \text{ m s}^{-1}$  'yi geçen hızlarda bir sıvı jeti oluşur. Yüksek basınçlı / yüksek hızlı bu jetlerin mekanik etkisi, ultrasesin temizlemede bu kadar etkin olmasının nedenidir [4,17,18]. Şekil 2.8' de oluşan bir

kavitasyon baloncuğunun heterojen katı-sıvı reaksiyonları üzerine etkisi gösterilmiştir.

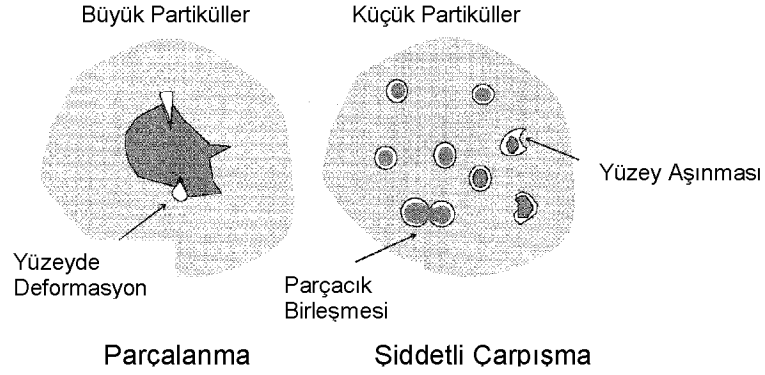


**Şekil 2.8:** Kavitasyon Baloncuğunun Kati Yüzey Yakınındaki Patlaması [4]

Ultrasese maruz kalan metaller, elektron mikroskopuyla incelendiğinde yüzeylerinde çukurlar oluştuğu görülür. Bu çukurlar reaksiyonlar için efektif alanı arttırmaları. Bu da özellikle organometalik maddelerin hazırlanmasında çok önemlidir. Bunlar genellikle metal ve organik bileşiğin direkt reaksiyonu ile hazırlanırlar. Burada ortaya çıkan en önemli problem metal yüzeyinin ortamdaki nem ve safsızlıklarla kaplanmasıyla reaksiyonun zorlaşmasıdır. Metal yüzeyinin temiz, kuru ve oksitlerden arınmış olmasını sağlamak için kimyasallar kullanılır. Çoğu durumda, ultrases kullanılarak, çok saf ve pahalı bu kimyasallar yerine teknik kimyasalların kullanılması mümkündür. Ayrıca, ultrases kullanıldığında metal yüzeyinin temizlenmesi için gerekli zaman da kısalmaktadır. Kullanılan şartlara bağlı olarak, bu güçlü sıvı jeti, katalizör yüzeyini aktif hale getirir, gözenekli metal yüzeyine katalizörün emilmesini kolaylaştırır ve genellikle ara yüzey sınırlarının bozulmasıyla ısı ve kütle transferini artırır [4].

Kavitasyon, sıvı içindeki katının büyüklüğüne ve cinsine bağlı olarak farklı etkiler yaratır. Bu etkiler, topaklarda parçalanma ve dağılma, aşınmayla yüzey kaplamasının kalkması ve yüzeye kütle transferinin artmasıdır. Mekanik olarak topaklanmanın önlenmesi önemli bir procestir ve ultrasonik etkiyle gerçekleştirilebilir. Örneğin, su içinde dağılmış titanyum dioksit pigmentlerine 30 saniyeden daha kısa süre uygulanan ultrases etkisiyle partikül çapının 19  $\mu\text{m}$ 'den 1,6  $\mu\text{m}$ 'ye düşürüldüğü ve 24 saat sonrasında bile tekrar topaklanma olmadığı görülmüştür. Yapılan başka bir çalışmada da yine ultrases yardımıyla düşürülen partikül çapı ile reaktif yüzey alanı arttığı için reaksiyon çok daha kısa sürelerde gerçekleşmiştir [4].

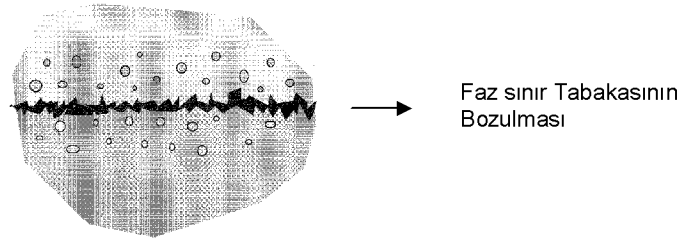
Bir araştırmada ise, organik bir çözücü içine dağılmış metal tozlarının ultrases etkisiyle birleştikleri gözlenmiştir. Bu birleşme kavitasyon etkisiyle gerçekteşen hızlı çarpışmalar sonucu olmuştur [4]. şekil 2.9' da heterojen katı-sıvı sistemlerindeki katı toz halindeyse kavitasyon sonucu oluşacak etkiler gösterilmiştir.



**şekil 2.9:** Toz Halindeki Katı-Sıvı Sistemler Üzerine Kavitasyonun Etkisi [4]

### 2.5.5.3 Karışmayan sıvıları içeren heterojen reaksiyonlar

Karışmayan sıvıları içeren heterojen sistemlerde problem, reaktiflerin farklı fazlarda çözünmemesidir. Burada reaksiyon sadece sıvılar arası bölgede meydana gelir ve bu da prosesin çok yavaş ilerlemesine sebep olur. Ultrases yardımıyla, karışmayan sıvılardan çok iyi emülsiyonlar elde edilebilir. Bu olay, ara faz bölgesinde meydana gelen ve bir sıvıdan diğerine jetlerin oluşması sonucu sınırın bozulmasına ve sıvıların karışmasına sebep olan kavitasyonel patlamanın bir sonucudur. Kavitasyonun bu etkisi şekil 2.10' da gösterilmiştir.



**şekil 2.10:** Kavitasyonun Karışmayan Sıvılar Üzerindeki Etkisi [4]

Birbiriyle karışmayan sıvılar arasında bir reaksiyon gerçekteşmesi gerektiğinde, normalde faz transfer katalizörü (PTC) olarak isimlendirilen pahalı ve insan sağlığına zararlı kimyasallar kullanılmaktadır. Ultrases uygulandığında PTC kullanılmasına gerek kalmamakta veya kullanılan miktar oldukça azalmaktadır. Kavitasyon etkisiyle

daha fazla temas yüzeyi yaratılmakta bu da sıvılar arasındaki reaksiyonu artırarak daha iyi emülsiyonlar hazırlanabilmesini sağlamaktadır [4,17,18].

### **2.5.6 Ultrases dalgalarının üretimi**

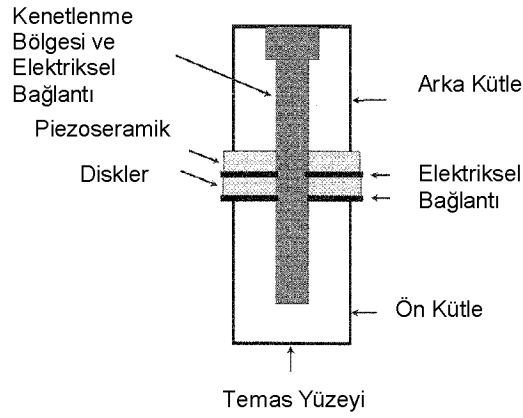
Dönüştürücüler, enerjinin bir formdan diğer forma dönüşmesini sağlayan cihazlardır. Ultrases dalgalarının elde edilmesinde, mekanik enerjiyi veya elektrik enerjisini yüksek frekanstaki ses enerjisine dönüştüren ultrasonik dönüştürücüler kullanılır ve gaz sürücülü, sıvı sürücülü ve elektromekanik dönüştürücüler olmak üzere üç gruba ayrılır.

Gaz sürücülü dönüştürücüler yapı olarak basittir ve örnek olarak köpek düdüğü verilebilir. Gazın bir orifisten geçip rezonant boşluğuna ulaşmasıyla ses elde edilmektedir.

Sıvı sürücülü dönüştürücüler “sıvı düdük” gibi çalışmaktadır. Yüksek hızda pompalan sıvı orifisten geçerek ince çelik bir parçaya çarptırılır. Sıvının orifisten geçtikten sonra aniden büyük bir hacme yayılması ve ince çelik parçanın titreşimi kavitasyonel karışmaya sebep olur. Birbiriyle karışmayan sıvıların oluşturduğu bir karışım kullanıldığında kavitasyonel karışım etkili bir homojenizasyon sağlar. Genellikle gıda endüstrisinde kullanılan bir dönüştürücü tipidir.

Elektromekanik dönüştürücüler manyetik ve piezoelektrik dönüştürücüler olmak üzere ikiye ayrılır. Manyetik dönüştürücülerde, nikel gibi, manyetik alan uygulandığında boyutu küçülen ve manyetik etki ortadan kalktığında tekrar eski halini alan maddeler kullanılır. Ardı ardına manyetik akım uygulandığında bu malzeme belli bir frekansta titrer. En büyük avantajı sağlam, dayanıklı bir yapısının olması ve büyük itici güçler yaratabilmesidir. Dezavantajları ise, frekans üst limitinin 100 kHz olması ve elektriksel veriminin %60’ dan az olması nedeniyle enerjinin bir kısmının ısıya dönüşmesidir.

Ultrasonik banyo ve prob tipindeki sonik sistemlerde yaygın olarak piezoelektrik dönüştürücüler kullanılmaktadır. Bu dönüştürücülerde, seramik içeren piezoelektrik diskler metal bloklar arasına sıkıştırılır ve “sandviç” adı verilen bu sisteme uygulanan basınç etkisiyle ultrases dalgaları üretilir. Piezoelektrik cihazlar uzun süre yüksek sıcaklıkta çalıştırılacaksa seramik malzemenin aşınmaması için soğutulmalıdır. Bu tip dönüştürücüler çok etkilidir ve çok geniş bir frekans aralığında kullanılabilir. 5 MHz’in üzerindeki frekanslara çıkılarak tıbbi görüntüleme işlemlerinde de kullanılır [4]. Şekil 2.11’ de bir Piezoelektrik dönüştürücünün yapısı gösterilmiştir.



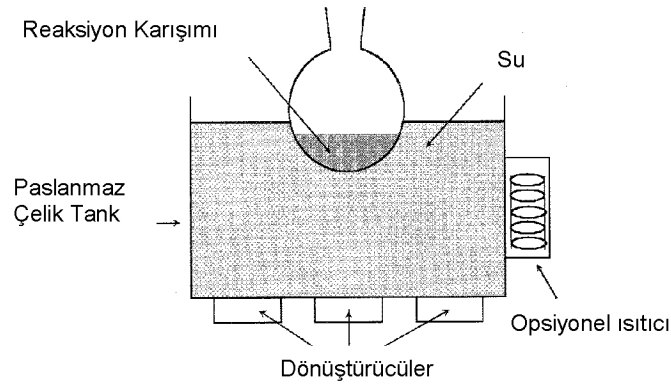
**Şekil 2.11:** Piezoelektrik Sandviç Dönüştürücü [4]

### 2.5.7 Sonokimyada kullanılan ultrases cihazları

Sonokimya çalışmalarında ultrases dalgaları, ultrasonik banyo ve prob tipi sonik sistemlerle proseslere uygulanmaktadır.

- Ultrasonik Banyo:

Laboratuar koşullarında ultrases dalgaları üretmenin en kolay ve ucuz yolu ultrases banyosu kullanmaktır. Bu banyoların yapısı oldukça basit olup, dikdörtgen şeklinde paslanmaz çelik bir tankın alt kısmına yerleştirilmiş, banyo boyutuna göre sayısı değişen dönüştürücülerden meydana gelmektedir. Özellikle büyük tanklar termostatlı ısıtıcılara da sahiptir. Akustik alan, banyodaki sıvı içine eşit şekilde dağılmaktadır. Reaksiyon kabı olarak kullanılan cam reaktör ultrases banyosuna daldırılır ve kap içerisinde inert atmosfer ve istenilen basınç elde edilebilir. Laboratuarlarda kullanılan en küçük banyo 1,5 litre kapasiteye ve bir adet dönüştürücüye sahipken 50.000 litre kapasiteli ve bir seri dönüştürücüye sahip ticari ultrases banyoları da mevcuttur. Şekil 2.12' de bir ultrasonik banyonun yapısı gösterilmektedir.



**Şekil 2.12:** Sonokimyada Kullanılan Ultrasonik Banyo [4]

Ultrases banyosunun frekansı ve gücü kullanılan dönüştürücülerin cinsine ve sayısına bağlıdır. Genel olarak, ultrasonik banyoda modern piezoelektrik dönüştürücüler kullanılarak ulaşılabilecek güç yaklaşık 40 kHz frekansta çalışıldığında  $1-5 \text{ W.cm}^{-2}$  gibi düşük bir değer olacaktır. Son model birkaç banyoda gücün ayarlanması mümkünse de büyük çoğunluğunda enerji kontrolü yapılamaz. Ultrases banyolarında kullanılan dönüştürücülerin geometrisi ultrases frekansını ve gücünü etkilemektedir. Bu geometri, firmadan firmaya ve modelden modele değişebildiğinden literatürdeki çalışmaların direkt olarak karşılaştırılması zorlaşmaktadır. Sisteme verilen enerji, banyonun büyüklüğüne, reaksiyon kabının cinsine ve çeperlerinin kalınlığına, reaksiyon kabının banyo içindeki konumuna bağlı olarak değiştiğinden, her sistem için ayrı olarak incelenmelidir. Banyonun kendisi reaksiyon kabı olarak kullanıldığında tankın içindeki su ortamı ve reaksiyon kabı çeperleri nedeniyle enerji kaybı olmayacağından, sisteme daha fazla enerji verilmesi mümkün olur. Fakat bu ancak, korozif ve uçucu olamayan kimyasallarla çalışıldığında mümkün olmaktadır. Birçok ultrases banyosunda operasyon sırasında sıcaklık yükselişi olduğundan sıcaklık kontrolü kolay değildir.

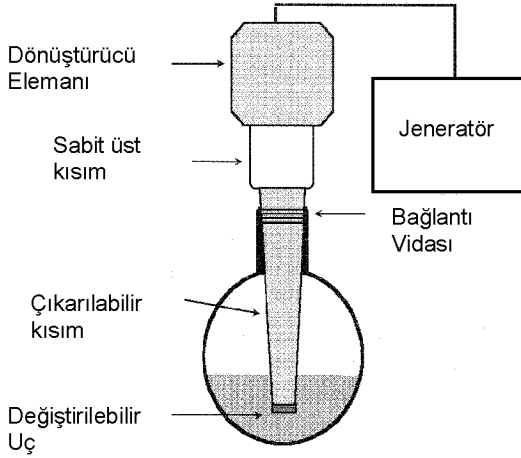
Dönüştürücüsünün sıvı içine daldırılmış olarak kullanıldığı daldırılmış dönüştürücülü, ultrasonik banyonun yararlarıyla ultrasonik probun güç ve sıcaklık kontrolü özelliklerini bir arada bulduran ancak boyutları çok küçük olan cup-horn tipi ve özel olarak tasarlanmış yüksek frekanslara dayanıklı ultrasonik banyolar da vardır [4].

- Ultrasonik Prob:

Bir sisteme aktarılan ultrasonik gücün miktarını arttırmak için, enerjiyi sisteme doğrudan vermek gerekir. Bu da ultrasonik prob kullanımıyla mümkündür. Ultrasonik prob kullanıldığında ultrasonik banyoyla verilebilecek olan enerjinin 100 kat fazlasına kadar enerji sisteme verilebilir. Bu tip sistemlerde uygulanan güç 0–100 arasındaki skalalarla kontrol edilebilir ve probun boyutuna bağlı olarak maksimum birkaç yüz  $\text{W.cm}^{-2}$  güce kolayca ulaşılabilir. Dönüştürücüler, kimyasal reaksiyonlardan etkilenmeyecek şekilde korunmuştur. Yaratılan ultrasonik akım sıvı kütlenin iyi bir şekilde karışmasını sağlar. Modern sistemlerde mevcut olan zamanlayıcı ile gücün, saniyelik açma-kapama döngüleri ile bir süre kapalı kalması sağlanır. Bu süre içinde de sistemin soğuması için yeterli zaman yaratılmış olur. Şekil 2.13' de bir ultrasonik probun yapısı görülmektedir.

Piezoelektrik dönüştürücülerle çalışan her sistemde olduğu gibi burada da frekans sınırlıdır. Bu sınır çoğu prob sisteminde 20 kHz olup 40–80 kHz'e kadar çıkabilir. Sistemin sıcaklığının kontrolü için reaksiyon kabının iç sıcaklığı devamlı takip

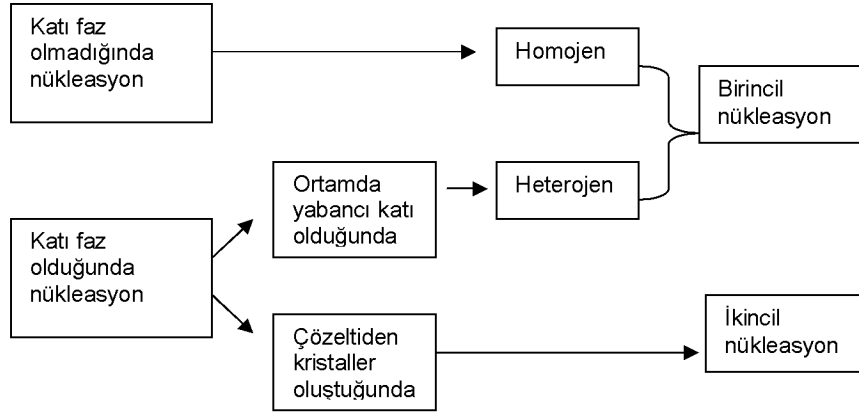
edilmelidir. Uygulanan yüksek güçlere bağlı olarak uç yakınında radikallerin oluşumu ve bunların normal reaksiyonu etkilemesi mümkündür. Titanyum alaşımdan yapılan prob, kavitasyon nedeniyle aşınır. Bu da, probtan kopan metal parçalarının reaksiyon karışımına girmesi ve ucun kısalmasıyla titreşim frekansının değişmesi sonucu verim kaybının olması gibi istenmeyen sonuçlar doğurur. Uçun fiziksel olarak kısalmasıyla ortaya çıkan problemin, pahalıya mal olsa da uç değişimiyle üstesinden gelinmesi mümkündür. Geri döngü, inert atmosfer veya ortam basıncının altında veya üstünde bir basınç sağlanması gereken reaksiyonlarda özel yalıtım yapılması gereklidir. Laboratuvar prob sistemleri küçük hacimli reaksiyonlarda kullanılabilir, büyük hacimler için birden fazla prob kullanılması gerekmektedir [4].



**Şekil 2.13:** Sonokimyada Kullanılan Ultrasonik Prob [4]

### 2.5.8 Sonokristalizasyon

Kristalizasyon, özellikle kimya, petrokimya ve ilaç endüstrilerinde katı ürün elde etmede kullanılan, nükleasyon ve kristal büyüme konularını dikkate alan bir işlemdir. Nükleasyon olayının -mikroskopik kristallerin oluşumu- sınıflandırılması Şekil 2.14' de gösterilmiştir. Başlangıçta hiç kristal içermeyen bir çözültide gerçekleşen nükleasyon "birincil nükleasyon"dur. Katı faz olmadan sadece sıvı ortamda gerçekleşen "homojen nükleasyon"a pratikte nadir olarak rastlanır ve sadece yüksek aşırı doymunluklarda meydana gelir. Pratikte nükleasyon, reaksiyon kabı duvarlarındaki düzensizlikler veya çözünmemiş taneciklerin varlığında "heterojen nükleasyon" olarak gerçekleşir. Mevcut kristallerin yeni kristaller için nükleasyon merkezi yaratmasının sonucunda gerçekleşen nükleasyon da "ikincil nükleasyon"dur [5].



**Şekil 2.14:** Nükleasyonun Sınıflandırılması [5]

Birincil nükleasyon, termodinamik olarak kararlı olmayan bölgede gerçekleştiği için kontrolü zordur. Nükleasyon pek çok durumda yüksek aşırı doyumlukları gerektirir. Bu da uzun indüksiyon zamanı ve geniş kristal boyut dağılımı gibi sorunları beraberinde getirir. Yüksek aşırı doyumluklarda kontrollü olarak başlatılabilen birincil nükleasyon ile dar bir boyut dağılımına sahip kristaller üretilebilir. Bu da endüstride, pahalı ve safsızlığa sebep olan aşırı kristali yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Ultrases dalgalarının pek çok kimyasal reaksiyonda olumlu sonuçlar yaratması, bu enerjinin kristalizasyon üzerindeki etkilerinin araştırılmasına sebep olmuştur. Kristalizasyonun ultrases yardımıyla başlatılması konusunda çalışmalar yapılmaktadır [19].

Ultrases uygulaması birincil nükleasyonu başlatabilir, indüksiyon zamanını kısaltabilir, metastabil bölge genişliğini daraltabilir, ikincil nükleasyonu başlatabilir, kristal yapısını, şeklini veya boyutunu değiştirebilir, topaklanmayı azaltabilir, nükleasyonun kontrolüyle kristal dağılımını değiştirebilir, prosesin ortam koşullarında çalışmasını sağlayabilir ve ekonomiktir [5,17].

Ultrases etkisiyle meydana gelen kavitasyon baloncuğunun patlamasıyla oluşan aşırı sıcaklık artışını takiben  $10^7-10^{10}$  K/s olarak ölçülen bölgesel hızlı soğuma, aşırı doyumluğun yükselmesine neden olur. Yine bölgesel olarak meydana gelen basınç artışı kristalizasyon sıcaklığını düşürür. Ayrıca, kavitasyon olayı ile nükleasyon için gereken enerji bariyeri aşılmış olur [5,20].

Ultrases, uygulanan sıvı içinde tamamen homojen olarak ve hızlı bir şekilde birincil nükleasyon meydana getirir. Düşük aşırı doyumluklarda ve katı partikül içermeyen çözeltilerde, safsızlığa sebep olan aşırı kristali kullanıma gerek kalmadan birincil nükleasyon yaratır. Diğer yollarla nükleasyonun zor başlatıldığı maddelerde

nükleasyonun kolayca başlatılmasını, ikincil nükleasyonun başlatılmasını ve daha küçük, saf ve boyutları aynı kristallerin üretimini sağlar [5].

Kristalizasyon proseslerine uygulanan ultrases dalgaları topaklanmayı da önemli ölçüde önler. Nükleasyon sırasında yüzey alanı/hacim oranının artmasıyla artan yüzey gerilimini, nükleiler birbirlerine yapışarak azaltma eğilimindedirler. Yüzey gerilimi, kristal büyüdükçe düşer ve kararlı hale gelir. Kavitasyonla meydana gelen şok dalgaları kristallerin temasını azaltarak birleşmelerini önler. Bu da topaklanmayı engeller. Ayrıca ultrases uygulamasıyla gerçekleşen iyi karıştırma ile kontrol edilen bölgesel nüklei sayısı topaklanmayı azaltır [5,21–23].

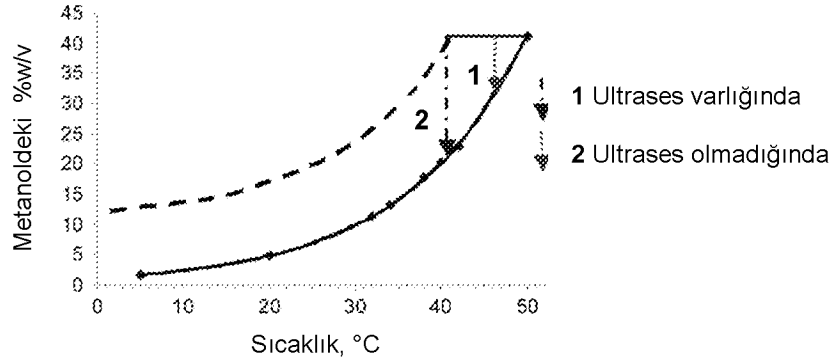
Ultrasesin fiziksel (karıştırma-homojenizasyon) ve kimyasal (radikal oluşumu) etkileri; indüksiyon periyodunu, aşırı doyumluk konsantrasyonunu ve metastabil bölge genişliğini etkiler. Bu etkiler ultrases kaynağına ve yerleşimine bağlı olarak değişir.

Aşırı doyumluğun yaratılmasıyla kristallerin oluşmaya başlaması arasında geçen süre olan indüksiyon zamanı, ( $t_{ind}$ ), aşırı doyumluk arttıkça azalır. Ultrases uygulandığında indüksiyon zamanı önemli ölçüde azalmaktadır [19,21–26]. Örneğin, 0,0156 g  $K_2SO_4$ /g su aşırı doyumluktaki potasyum sülfat çözeltisinin indüksiyon zamanı, ultrases yokken ve varken sırasıyla 9000 ve 1000 s olarak bulunmuştur [25]. Ultrasesin indüksiyon zamanı üzerine etkisi özellikle düşük aşırı doyumluklarda ortaya çıkmaktadır [21,22,24,25].

Yapılan bir araştırmada, uygulanan ultrasesin nükleasyon sıcaklığını yükselttiği için aşırı doyumluk sınırını düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu olay, titreşimin aşırı doyumluk limitine bilinen bir etkisidir. Nükleasyon sırasında, ultrases varlığında, soğuma hızı yaklaşık olarak sabit kalırken, ultrases uygulanmadığında bir sıcaklık yükselişi gözlenmiştir. Nükleasyon sonrasında ultrasonik güç arttıkça soğuma hızında bir azalma olmuştur. Burada iki farklı etki göze çarpmaktadır: Kristalizasyon ısı nedeniyle soğuma hızında değişim olurken, ultrases varlığında ısı değişiminin artması nedeniyle bu etki görülmeyebilir [27].

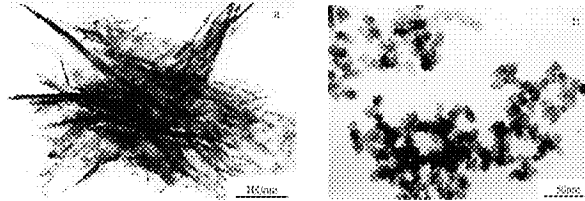
Metastabil bölge genişliğinin de ultrases uygulanmasıyla daraldığı belirlenmiştir [20–22,25]. Pek çok durumda, bir kristalizasyon işleminin yürütülmesinin kolay ya da zor olması metastabil bölgeyle ilgilidir. Soğuma ile kristalizasyon işlemindeki metastabil bölge genişliği, belirli bir aşırı doyumluktaki çözeltinin belirli hızla soğutulması sırasında kristal oluşmaya başladığı ana kadar olan bölge olarak tanımlanır. Şekil 2.15' de sorbitol hekzaasetatin metanolden soğutmalı kristalizasyonunda, 20 kHz

frekanstaki ultrasesin 30 saniye uygulanmasıyla daha düşük aşırı doymunlarda kristaller oluştuğu için, metastabil bölge genişliğinin 5°C daraldığı görülmektedir.



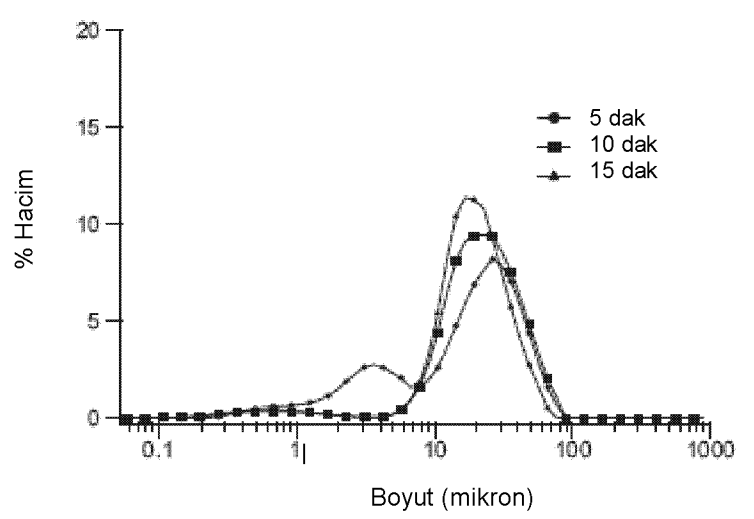
**Şekil 2.15:** Sorbitol Hekzaasetatin Metanolden Soğutmalı Kristalizasyonunda Metastabil Bölge Genişliği [20]

Ultrases uygulaması bazı sistemlerde kristal şeklini değiştirebilir. Örneğin, potasyum şapı ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) kristalleri ultrases uygulanmadığı koşullarda oktahedral şeklindeki modifikasyonun sebebi kristal yüzeylerinin büyüme hızındaki artıştır. Yüzeylerin büyüme hızına ultrases etkisinin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte bu hız; çözeltiden kristal yüzeyine iyonların difüze olmasına veya kristal kafese iyonların katılmasıyla ilgilidir [27]. Potasyum sülfat kristallerinde ultrasesin etkisi kristallerde oluşan intra- moleküler boşluklar olarak belirlenmiştir. Ultrases olmadığında inter-moleküler boşluk 100  $\mu m$  olarak ölçülmüştür. Ultrases varlığında inter-moleküler boşluk 10  $\mu m$ , intra-moleküler boşluk 3–5  $\mu m$  olarak ölçülmüştür. Ultrasonik güç arttıkça intra-moleküler boşluk artarken ortalama boşluk çapı sabit kalmıştır [24]. Roxithromycin kristalleri hekzagonal görünümünden ultrases etkisiyle rombus (ortak tabanlı piramit çifti) görünümü hale döner [21]. Normal metotlarla üretildiklerinde iğnecik ve plaka yapılı şekilde elde edilen Hidroksiapatit (HAp) nano partikülleri, Şekil 2.16' dan görüleceği gibi 300 W'lık ultrases gücü ile küre şeklinde elde edilmektedir [28].

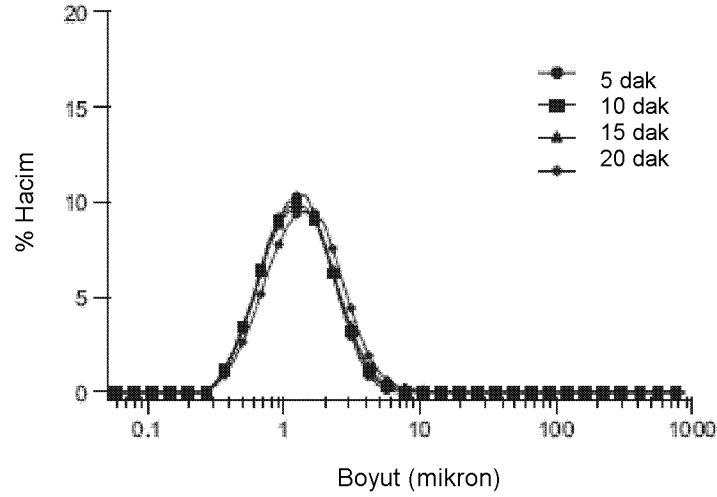


**Şekil 2.16:** Hidroksiapatitin Ultrases Gücü olmaksızın (a) ve 300 W'lık Ultrases Varlığında (b) Oluşan Kristal Görünümleri [28]

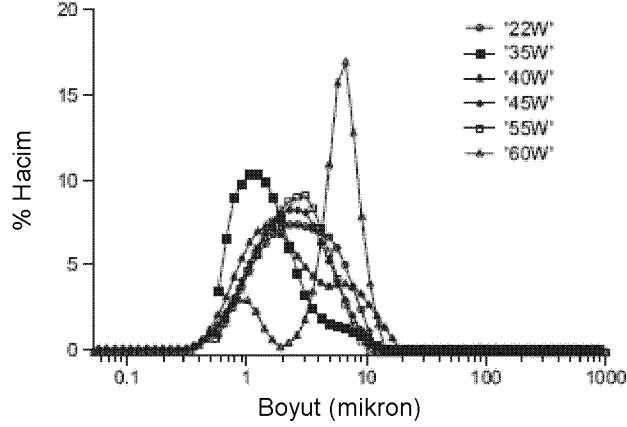
Ultrases etkisi kristal boyut dağılımını da etkileyebilir. Ultrases varlığında dar bir kristal boyut dağılımının görülmesi nükleilerin daha kısa zamanda meydana geldiğini göstermektedir [19,27]. Şekil 2.17 ve Şekil 2.18' den görüldüğü gibi, NaCl kristalizasyonunda 5°C' de 35 W ultrases uygulanmasıyla ortalama kristal boyutu 23,99  $\mu\text{m}$ ' den 1,23  $\mu\text{m}$ ' ye düşürülmüş ve daha dar bir kristal boyut dağılımı elde edilmiştir. Şekil 2.19' da ise farklı ultrasonik güçler uygulandığında elde edilen NaCl kristallerinin boyut dağılımı gösterilmiştir. Uygulanan ultrasonik güç arttıkça daha dar bir boyut dağılımında kristaller elde edilmiştir [29].



**Şekil 2.17:** T=5°C'de Ultrases Uygulaması Olmadan NaCl Kristallerinin Boyut Dağılımı [29]



**Şekil 2.18:** T=5°C'de 35 W Gücünde Ultrases Uygulaması İle Elde Edilen NaCl Kristallerinin Boyut Dağılımı [29]



**Şekil 2.19:** 15°C'de 22–60 W Arasında Değişen Ultrasonik Güçlerde 10 Dakika Sonunda Elde Edilen NaCl Kristallerinin Boyut Dağılımı [29]

## 2.5.9 Ultrases kaynaklı değişkenler ve etkileri

### 2.5.9.1 Ultrases frekansı

Kristalizasyonda düşük frekanslarda (15, 20, 25 ve 30 kHz) ultrases kullanılır ve ultrases frekansındaki değişikliklerin kristal şekli, boyutu veya boyut dağılımı üzerinde çok fazla etkisinin olmadığı görülmüştür [5,18,23].

### 2.5.9.2 Ultrases şiddeti ve prob boyutu

Ultrases şiddeti ve prob ucunun çapı arttırıldığında kristalizasyon hızı da artar. Bu iki etki reaksiyon kabı içindeki makro akımları attırır. Ultrases şiddetindeki artışla daha şiddetli akımlar, uç çapındaki artışla da daha düzenli akımlar elde edilir. Üç farklı çapta uç (3, 14, 22 mm) kullanılarak yapılan deneylerde uç çapının artmasıyla CaCO<sub>3</sub> çökme hızının da arttığı görülmüştür. Ayrıca uygulanan ultrases şiddeti ile çökme hızının da doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon çözeltisinde çözünen farklı gazlar yardımıyla kavitasyonun etkisi incelenmiş, fakat çökme hızı üzerine belirgin bir etkisi görülmemiştir. Kristalizasyon üzerine, ultrases şiddeti ve uç çapı arttırılarak yaratılan bu makro akımların etkisi, kavitasyonun yarattığı mikro akımların etkisinden daha fazladır [30].

Ultrasesin kristal özellikleri üzerine etkileri sistemden sisteme değişmektedir. Ultrases varken ve yokken aynı kristal özellikleri elde edilebileceği gibi [30] önemli farklar da gözlenebilir. Ancak genel olarak, uygulanan ultrasonik güç atıkça partikül boyutu düşmektedir [22,23,24,27,28]. Bu nedenle oluşacak kristallerin boyutları uygulanan ultrasesin gücü değiştirilerek kontrol edilebilir. Ultrases etkisi ile kısa ve kalın kristallerin ortaya çıkmasının nedeni karıştırma ile kütle transferinin ve bunun sonucunda kristalizasyon için itici gücün artmasıdır. Ultrases sayesinde, yüksek

kinetik enerjiyle moleküllerin daha fazla ve daha hızlı çarpışmaları sonucu kristal kafesine girmeleri daha düzenli ve kolay olur. Kristal şekli kristalin her yüzeyinin büyüme hızına bağlıdır. Ultrases varlığında, normal kristalizasyondan farklı olarak, moleküllerin hızı kristalin her yüzeyinin büyüme hızını kısmen dengeleyemeye yetecek kadar yüksektir. Bu nedenle ultrases uygulanmasıyla kısa ve kalın kristallerin oluşması beklenmektedir. Bu durumda sonokristalizasyon, ortam koşullarında ve düşük donanım maliyetleriyle küçük partikülleri üretmenin bir yöntemi olarak belirtilmektedir [5,23].

Ultrases etkisinin aşınmaya bağlı sonuçlarını incelemek için yapılan bir çalışmada, [27], ultrases olmaksızın elde edilen potasyum şapı kristalleri 20°C' de mekanik olarak karıştırılan doymuş çözeltisine konulmuş ve farklı ultrasonik güçler (0, 10, 100 W) 3 saat boyunca uygulanmıştır. Bu süre içinde iletkenlik ölçümleri çözünme ve kristalizasyon olmadığını göstermiştir. Sonuç olarak, ultrasonik güç arttıkça aşınmaya bağlı olarak kristal boyutu küçülmüştür.

#### **2.5.9.3 Uçun daldırma derinliği**

Sıvı içindeki akımlar probun ucundan olan uzaklığa göre değişmektedir. Bu akımlar (karıştırma) da ultrases uygulamasının fiziksel bir etkisi olduğundan uçun daldırma derinliğine bağlı olarak akımda meydana gelen değişimler kristalizasyonu etkiler. Her sistem için deneysel olarak belirlenmesi gereken uygun bir daldırma derinliği vardır. Bu optimum derinliğin belirlenebilmesi için uç çapı ve ultrases şiddeti sabit tutularak (3 mm, 250 W/cm<sup>2</sup>) yapılan bir deneyde, probun üç farklı daldırma derinliği (8, 5, 1 cm) ile çalışılmış, kırmızı boyar madde yardımıyla en iyi karıştırmanın daldırma derinliği 5 cm olduğunda elde edildiği belirlenmiştir. Bu daldırma derinliğinde, çözeltideki kalsiyum konsantrasyonundaki azalma da maksimum olduğundan iyi bir karıştırmanın, kalsiyum karbonat çökmesini hızlandırdığı da belirlenmiştir [30].

#### **2.5.9.4 Ultrases uygulanan sıvının hacmi**

Ortalama kristal boyutu ultrases uygulanan karışımın hacmi arttıkça artar. Belli bir ultrases dalgası büyük bir tankta az etki yapacaktır. Bunun sonucunda da daha az nüklei olduğundan daha büyük kristaller elde edilecektir. Ayrıca, hacim arttığı zaman kristallerin birbiriyle çarpışmaları ve aşınmaları da azalır [5,23]. 25, 100 ve 500 ml'lik hacimlerdeki aynı konsantrasyondaki Spectinomycin hydrochloride örneklerine 9 s boyunca 1000 W'lık ultrasonik güç uygulanmış ve oluşan kristallerin ortalama partikül boyutları karşılaştırılmıştır. Büyük hacimde gerçekleşen

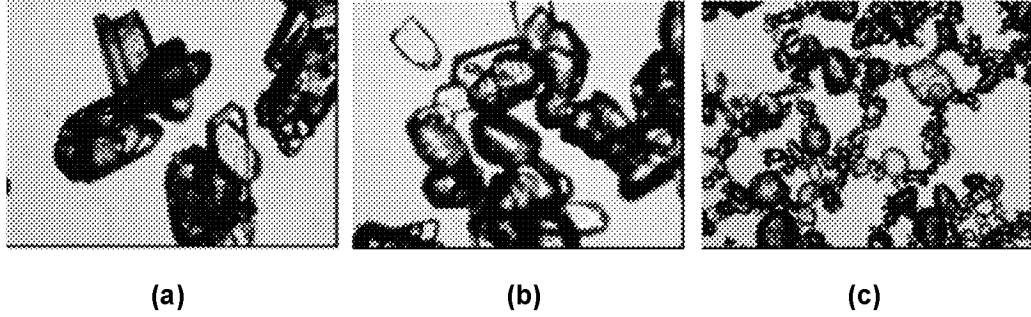
kristalizasyon sonunda ortalama partikül boyutu daha büyük kristaller elde edilmiştir [23].

#### 2.5.9.5 Ultrases uygulama süresi

Ultrasesin kısa uygulama sürelerinde ultrasesin çözeltiyi karıştırmada yetersiz olması sonucu çökmenin az olduğu, uzun uygulama sürelerinde ise kristal boyutunda küçülme gözlenir. Bu da bize uygulama süresini kısa tutup kristallerin büyümesi için zaman tanıyabileceğimizi veya ultrasesin sürekli uygulanmasıyla küçük kristaller elde edebileceğimizi gösterir. Aralıklı olarak verilen ultrases ortalama etkiler yaratır. Her durumda, uygun koşullar deneysel yolla belirlenmelidir [5,20].

Aynı aşırı doygunluktaki Spectinomycin hydrochloride örneklerine, farklı sürelerde uygulanan ultrasonik güç, oluşan kristallerin ortalama partikül boyutunu etkilemiştir. 25 ml'lik bir kaptaki 1, 2, 3, 4, 6, 9, 2x9,3x9 ve 5x9 s süreyle uygulanan 500 W'lık ultrases ile sırasıyla 80.02, 44.10, 41.07, 41.99, 34.23, 26.00, 14.56,16.37 ve 13.11 µm ortalama partikül boyutunda kristaller elde edilmiştir. Ultrases uygulama süresi arttıkça, oluşan kristallerin ortalama partikül boyutu küçülmüştür. Bunun nedeni ultrasesin kısa süreli uygulanmasıyla az sayıda nüklei oluşması ve bunların büyümesidir [23].

Şekil 2.20' de adipik asidin soğutmalı kristalizasyonunda, kısa aralıklarla ve devamlı uygulanan ultrasesin, oluşan kristallerin şekli ve boyutu üzerine etkisi gösterilmiştir. Devamlı ultrases uygulanmasıyla küçük partiküller elde edilirken, aralıklarla uygulanan ultrases ortalama bir etki yaratmıştır [20].

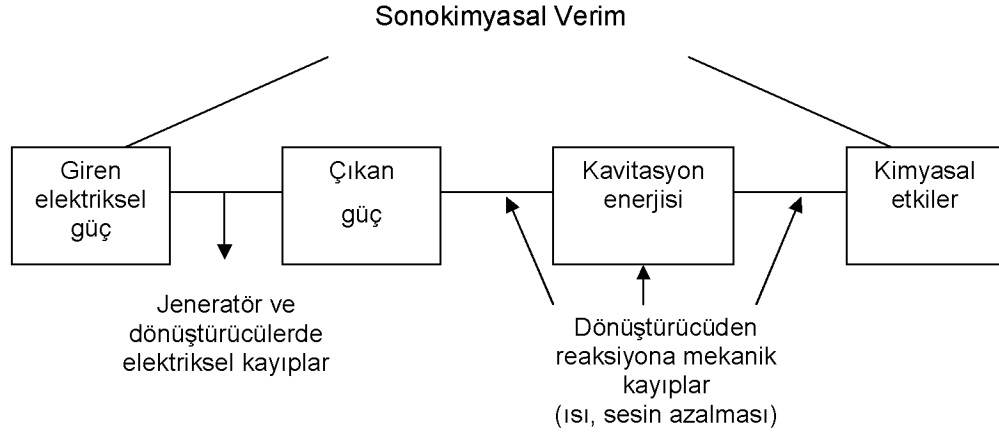


Şekil 2.20: Adipik asidin sudan soğutmalı kristalizasyonunda; (a) ultrases uygulanmadığında, (b) kısa aralıklarla ultrases uygulandığında, (c) devamlı ultrases uygulandığında elde edilen kristal resimleri [20]

#### 2.5.10 Sonokimyasal verim

Bir reaksiyona ultrases uygulandığı zaman verim kaybının olması kaçınılmazdır. Jeneratörde üretilen güçle, kimyasal reaksiyon prosesinin tükettiği güç arasında fark oluşur. Kayıpların bir kısmı ısı bir kısmı da kimyasal ve fiziksel etki yaratmayan

kavitasyon olarak ortaya çıkar. Sistem üzerinde enerji dengesi kurmak kolay olmadığından sonokimyasal verimden söz edilir. Şekil 2.21' de sonokimyasal reaksiyon sırasında oluşabilecek enerji kayıpları gösterilmiştir [4].



**Şekil 2.21:** Sonokimyasal Verim [4]

Enerji verimi hesaplarında genellikle kalorimetrik metot kullanılır. Bu yöntemde, yalıtımı sağlanmış kap içindeki belirli bir miktar suya, belirli bir zaman süresince uygulanan ultrasesin sebep olduğu sıcaklık yükselişi göz önüne alınarak hesaplama yapılır. Bu şekilde sıvıya verilen gerçek enerji şu formülle hesaplanır:

$$\text{Güç(watt)}=mC_p(dT/dt)$$

Burada  $C_p$  sıvının ısı kapasitesi ( $J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $m$  sıvının kütlesi (kg),  $dT$  başlangıç sıcaklığı ile belirli bir zaman sonundaki final sıcaklığının farkı (K),  $dt$  ise zamandır (s).

Enerji verimi ise şu şekilde hesaplanır:

$$\text{Enerji verimi}=\text{sıvıya verilebilen güç} / \text{uygulanan güç} [17]$$

Bu şekilde yapılan hesaplamalarda uygulanan enerjinin tümünün ısıya dönüştüğü varsayılır ve kavitasyon hakkında bir bilgi vermez.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1 Deneylerde Kullanılan Boraks Dekahidratın Hazırlanması

Yapılan tüm deneylerde boraks çözeltilerinin hazırlanmasında iki kez kristallendirilmiş saf boraks dekahidrat kristalleri kullanılmıştır. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilen ham boraks pentahidrat kristalleri paslanmaz çelik reaktörlerde, 90–95°C' de doymun çözelti elde edilecek şekilde distile su ile çözülmüş, çözeltideki ham maddeden kaynaklanan kalsiyum iyonlarının çöktürülmesi için de çözeltiye %2 oranında soda ilave edilmiştir. Kalsiyum iyonlarının CaCO<sub>3</sub> halinde çökmesi için yeterli süre bekletilen çözelti filtrepresten geçirilerek tüm çözünmeyen safsızlıkların çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Filtrepresten geçirilerek elde edilen berrak çözelti 20–25°C' ye soğutularak boraks dekahidrat kristallendirilmiştir. Lapa halindeki kristal-ana çözelti karışımı, vakum filtrasyonu ile süzülerek kristaller ana çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen kristaller, ilk kademede giderilemeyen safsızlıkların uzaklaştırılması için tekrar 90–95°C' de distile su ile çözülmüştür. Bu doymun çözelti yeniden filtrepresten geçirilmiş, 20–25°C' ye soğutularak boraks dekahidrat ikinci kez kristallendirilmiştir. Ana çözeltiden vakum filtrasyonu ile ayrılan saf boraks dekahidrat kristalleri 30°C' de 13 saat etüvde kurutulmuş ve havanda öğütüldükten sonra deneylerde kullanılmıştır.

#### 3.2 Deneylerde Kullanılan Probertitin Hazırlanması

Deneylerde aşı kristali olarak kullanılan probertitin çöktürülmesi işleminde, 95°C' de doymun boraks çözeltilisine, 1000 ppm Ca iyonu olacak şekilde CaCl<sub>2</sub> distile suda çözümlenerek ilave edilmiş ve çözelti 95°C' de probertitin çökmesinin tamamlanması için yeterli süre (5–6 saat) bekletilmiştir. Elde edilen süspansiyon vakumda süzülerek çöken probertit ana çözeltiden ayrılmış, probertit üzerinde kalan ana çözelti de sıcak distile suyla yıkanarak giderilmiştir. Yıkanan probertit etüvde 70–80°C 'de kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Hazırlanan probertit aşı kristallerinin X-ışını kırınımı analizlerinden, kristalin yapıda oldukları belirlenmiş ve sonuçlar Ek A'da verilmiştir.

### 3.3 DeneYlerde Kullanılan CaCl<sub>2</sub> Çözeltisinin Hazırlanması

Başlangıç kalsiyum iyonu konsantrasyonunu 800 ppm olarak sabit tutmak için boraks çözeltisine ilave edilen CaCl<sub>2</sub> çözeltisi, belirli miktardaki CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O'nun distile suda çözülmesiyle elde edilmiştir.

### 3.4 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri

DeneYlerde probertit çökmesi, düzenli aralıklarla alınan numunelerde kalsiyum analizleri yapılarak takip edilmiştir. Boraks çözeltilerinin başlangıç Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> içeriğinin belirlenmesi için çözeltide bor analizleri yapılmıştır. DeneY sonlarında elde edilen probertitin ve aşı kristali olarak kullanılan probertitin karakterizasyonu için sodyum, kalsiyum ve bor analizleri yapılmıştır. Tüm deneY sonuçları Ek B'de verilmiştir. Elde edilen katı numunelerin görüntü analizör cihazı ile çekilen resimlerinden şekilleri ve boyutları karşılaştırılmış, X-ışını kırınım cihazında da kristalin yapıları incelenmiş ve sonuçlar Ek C'de verilmiştir. Analizlerde kullanılan analitik yöntemler aşağıda açıklanmaktadır.

Kalsiyum Analizi: Çözeltilerde kalsiyum analizlerinde titrasyon çözeltisi olarak 0,01 M EDTA çözeltisi, indikatör olarak eriokrom siyahı T ve metil kırmızısı birlikte kullanılmıştır [31].

Bor Analizi: Boraks çözeltilerinin Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> konsantrasyonunun belirlenmesi için çözelti, mannitol ilavesiyle asitlik kuvveti artırılarak 0,1 N NaOH ile titre edilmiştir [32].

Na Analizi: Çözeltilerdeki sodyum miktarı ICP' de ölçülmüştür.

Probertit analizlerinde, 0,5 g numune 1 ml HCl ile çözüldükten sonra analizleri yapılmıştır.

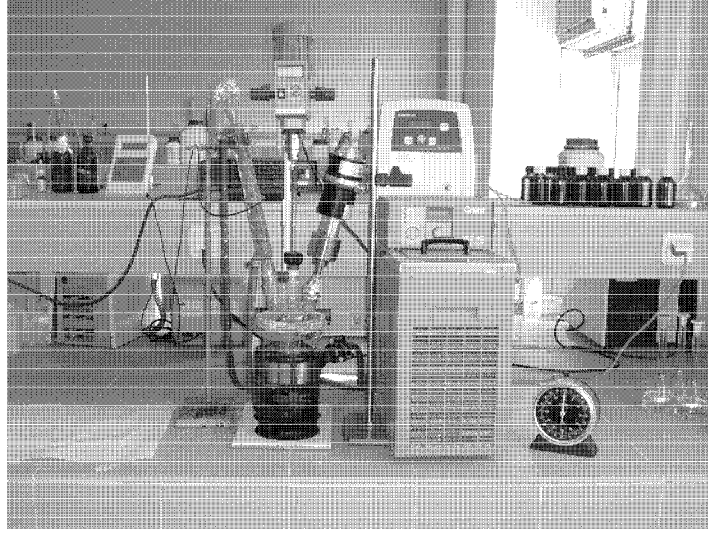
### 3.5 DeneYlerde Kullanılan Ultrasonik Güç Kaynağı

DeneYlerde Bandelin (Almanya) firmasının ultrasonik homojenizatör cihazı kullanılmıştır. Bu sistemin GM 3200 HF jeneratörü, 50 Hz frekanslı gücü 20 kHz' lik yüksek frekanslı hale dönüştürmekte ve piezoelektrik prensibi ile çalışan ultrasonik dönüştürücüye iletmekte ve yüksek frekanslı elektrik enerjisi mekanik enerjiye dönüştürülmektedir. Elde edilen ultrasonik güç bir prob ile çözeltiye iletilmektedir. Cihazın gücü 200 W olup, bu güç, amplitüt veya güç kontrolü ile değiştirilebilmektedir. DeneYlerde %10–100 arası değiştirilebilen amplitüt değişikliği yöntemi kullanılmıştır. Cihaz pulsasyonlu veya sürekli ultrasonik güç

verebilmektedir. Deneylerde 0,5 s açık 1 s kapalı çalışan pulsasyonlu yöntem kullanılmıştır. Cihazda MS 73 titanyum prob kullanılmıştır.

### 3.6 Deney Düzeneği ve Çalışma Yöntemi

Şekil 3.1 'de deneylerde kullanılan düzeneğin resmi verilmektedir.



**Şekil 3.1:** Deney Düzeneği

Deneylerde kullanılan 1 litre hacmindeki ceketli cam reaktör içerisindeki boraks çözeltilerinin, çalışma sıcaklığı olan 95°C' ye ısıtılması için termostatta ısınan etilen glikol reaktör ceketinde devrettirilmişdir. Çözelti içine daldırılan termometre ve termostat yardımıyla deney süresince sıcaklığın 95°C' de sabit kalması sağlanmıştır. Buharlaştırma kayıplarının önlenmesi için bir geri soğutucu kullanılmıştır. Devir sayısı ayarlanabilen mekanik karıştırıcı ile de karıştırma hızı 350 devir/dak olarak sabit tutulmuştur. Ultrasonik güç, sisteme bir ultrasonik prob ile iletilmektedir.

Deneylerde, reaktör içinde saf boraks dekahidrat kristallerinin distile su ile çözülmesiyle hazırlanan 1250 g ve derişimi ağırlıkça %28  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  olan boraks çözeltileri 95°C 'ye ısıtılmıştır. Daha sonra çözeltiye başlangıç kalsiyum iyonu konsantrasyonu yaklaşık olarak 800 ppm olacak şekilde daha önceden hazırlanmış  $\text{CaCl}_2$  çözeltisinden 10 ml ilave edilmiş ve probertit aşısı kristalleri eklenmiştir. Ultrases cihazı da çalıştırıldıktan sonra belli aralıklarla şırınga ile çekilen homojen süspansiyon numuneleri, sıcaklık düşüşü nedeniyle boraks kristalizasyonunun önlenmesi için 95°C'de etüvde bekletilen 0,45 µm por çaplı membran fitrelerden hızlı

bir şekilde 250 ml'lik balonjölere süzölmüştür. Buradan alınan belirli miktardaki numunelerde kalsiyum analizleri yapılmıştır.

Deneylerde, kullanılan aşı kristali miktarı ağırlıkça %0,1 ile %0,7 arasında, uygulanan ultrasonik gücün amplitütü %10–50 arasında, uygulama süresi ise yarım saatle üç saat arasında değiştirilmiştir. Yarım saatten kısa sürelerde uygulanan ultrasenin probertit çökmesine etkisinin belirlenebilmesi için yapılan iki deneyde ise, sisteme 1 dakika ve 30 saniye süreyle ultrases verilmiştir. Tüm deneylerde boraks çözeltisi konsantrasyonu ağırlıkça %28, karıştırma hızı 350 devir/dak ve çalışma sıcaklığı 95°C' de sabit tutulmuştur. Başlangıç kalsiyum konsantrasyonunun probertit çökmesine etkisinin incelendiği deney hariç, çözeltinin başlangıç kalsiyum konsantrasyonu yaklaşık 800 ppm 'dir. Deneyler genel olarak üç saat sürmüştür. Aşı kristalinin olmadığı ve ultrasenin uygulanmadığı deney 6 saat, %0,1 ve %0,3 aşı kristali varlığında ultrases uygulaması olmayan deneyler de 4 saat sürmüştür. Deneylerde her yarım saatte bir numune alınmıştır. %0.7 aşı kristali varlığındaki deneylerde 15. dakikada da numune alınmıştır.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

### 4.1 Probertit Aşı Kristallerinin Karakterizasyonu

Bölüm 3.2' de açıklandığı gibi hazırlanan probertit aşı kristalleri kimyasal analizle karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1' de verilmiştir.

**Tablo 4.1:** Probertit Aşı Kristallerinin Kimyasal Yapıları

	% Ca	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Na
Teorik yapı	11,42	49,56	6,54
1. örnek	10,95	49,34	7,94
2. örnek	10,50	45,49	7,37
3. örnek	11,16	49,63	7,99

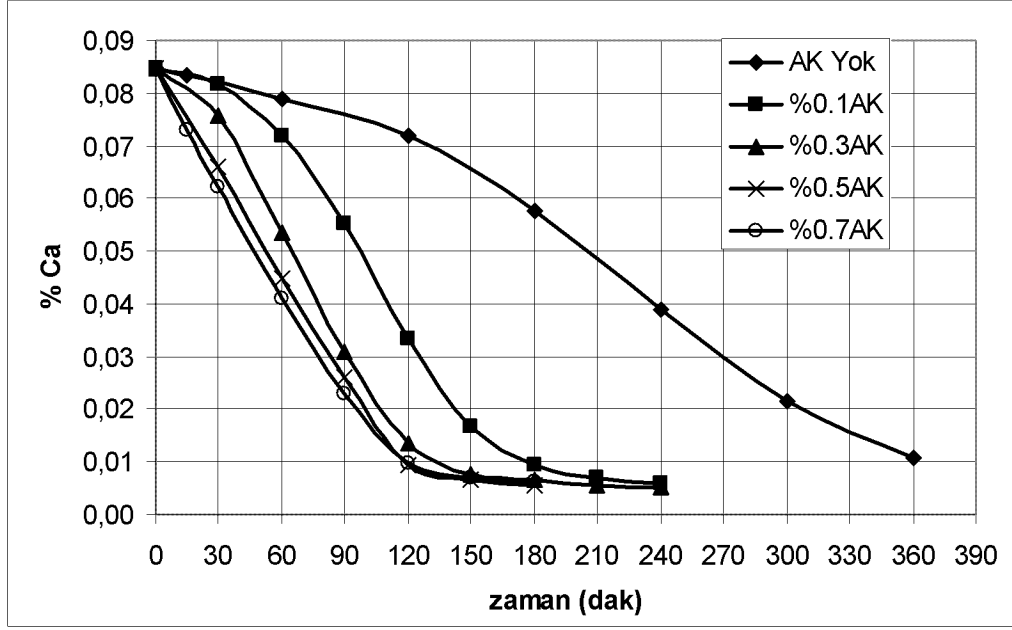
Değişik zamanlarda hazırlanan probertitlerin farklı kimyasal yapıda olması önceki araştırmada da karşılaşılmıştır [13–15]. X-ışınımı kırınımı analizleri yapının probertit ve üleksitten oluştuğunu göstermektedir.

Bu örneklerden 1. si %0,1 ve %0,3 aşı kristalli ortamdaki deneylerde, 2.si %0,5 aşı kristalli ortamdaki deneylerde, 3.sü ise %0,7 aşı kristalli ortamdaki deneylerde kullanılmıştır.

### 4.2 Aşı Kristalinin Probertit Çökmesine Etkisi

Bu deneylerde ultrasonik güç verilmeksizin, yaklaşık 800 ppm kalsiyum aşırı doyunluğu, çözeltiliye ağırlıkça %0,1 ile %0,7 arasında değişen miktarlarda aşı kristali ilave edilerek giderilmiştir. Aşı kristali varlığının etkisinin görülebilmesi için aşı kristalinin kullanılmadığı bir deney de yapılmıştır. Zamana karşı çözeltilide kalan kalsiyum konsantrasyonu grafiği çizilmiş ve deney sonuçları Şekil 4.1' de verilmiştir.

Grafikteki eğrilerden aşı kristali varlığının probertit çökmesini oldukça etkilediği, kullanılan aşı kristali miktarının artmasıyla da çökmenin hızlandığı görülmektedir. %0,1 aşı kristali varlığında kalsiyum konsantrasyonu 100 ppm'in altına 180 dakikada düşerken %0,3 aşı kristali varlığında 130 dakikada, %0,5 ve %0,7 aşı kristalli ortamda ise 120 dakika sonunda bu değere ulaşılmaktadır. Aşı kristali miktarı arttıkça çökme hızı aynı oranda artmamakta ve yüksek miktarda aşı kristalleri varlığında eğriler birbirlerine yaklaşmaktadır.



**Şekil 4.1:** Aşı Kristali Miktarının Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi

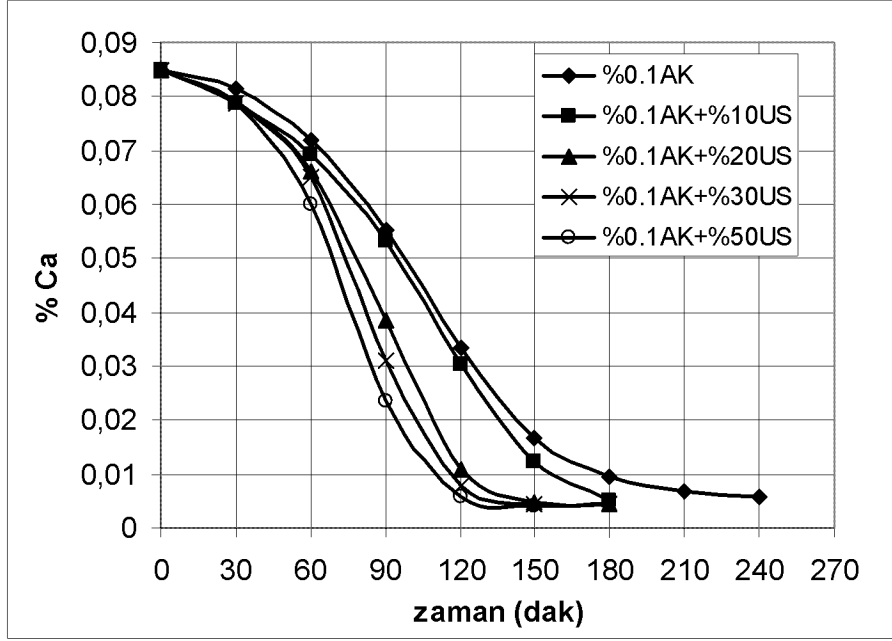
Probertitin, 95°C' deki %28  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  konsantrasyonuna sahip boraks çözeltilerindeki denge çözünürlük değeri, yapılan deneylerde %0,0064 ile %0,0050 arasında değişmektedir. Belirlenen bu değer % 30  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  içeren boraks çözeltilerinde, 95°C'de probertitin kalsiyum iyonu cinsinden belirlenen çözünürlüğü %0,0027 değerinden bir miktar yüksektir [10]. Bu durum  $\text{CaCl}_2$  varlığında probertitin çözünürlüğünün yükseldiği verilerine uymaktadır [33]. Bu değer daha önce Eroğlu tarafından 95°C' deki %28  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  konsantrasyonuna sahip boraks çözeltilerindeki çökme kinetiğinin incelendiği çalışmada belirlenen %0,0060 değerine uymaktadır [13].

#### 4.3 Ultrases Dalgalarının Probertit Çökmesine Etkisi

Ultrases uygulamasının probertit çökmesine etkilerinin incelendiği deneylerde, farklı aşı kristali miktarlarında, kullanılan ultrases kaynağının amplitütünün %10–50 arasında değiştirilmesiyle ultrasesin etkisi incelenmiştir.

##### 4.3.1 %0,1 Aşı kristali varlığında ultrasesin probertit çökmesine etkisi

Kullanılan aşı kristali miktarının % 0,1 olduğu bu deneylerde, zamana karşı çözeltilerde kalan kalsiyum konsantrasyonu grafiği Şekil 4.2' de verilmektedir.



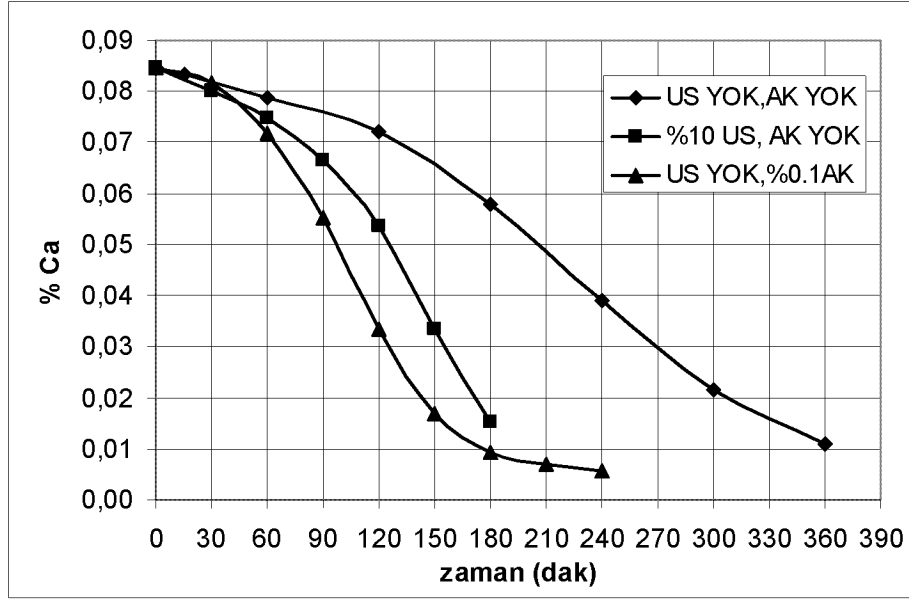
**Şekil 4.2:** %0,1 Aşı Kristali Varlığında Farklı Amplitütlerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi

Şekil 4.2' deki eğrilerden, uygulanan ultrasesin probertit çökmesini oldukça etkilediği, ultrases gücün amplitütünün artmasıyla da çökmenin hızlandığı görülmektedir. Sadece aşı kristali kullanımıyla 180 dakikada ulaşılan kalsiyum konsantrasyonuna, %20 amplitütlü ultrases uygulamasıyla 120 dakikada ulaşıldığı görülmektedir.

Şekil 4.2' den görüleceği gibi çökme hızındaki en yüksek değişim amplitütün %20 olduğu durumda olup artan amplitütde çökme eğrilerindeki değişim daha düşüktür.

Aşı kristalinin ve ultrasonik gücün ayrı ayrı etkilerini görebilmek için aşı kristali olmaksızın reaksiyon ortamına %10 amplitütlü ultrasonik güç vererek deney yürütülmüş ve sonuçlar Şekil 4.3' de verilmiştir.

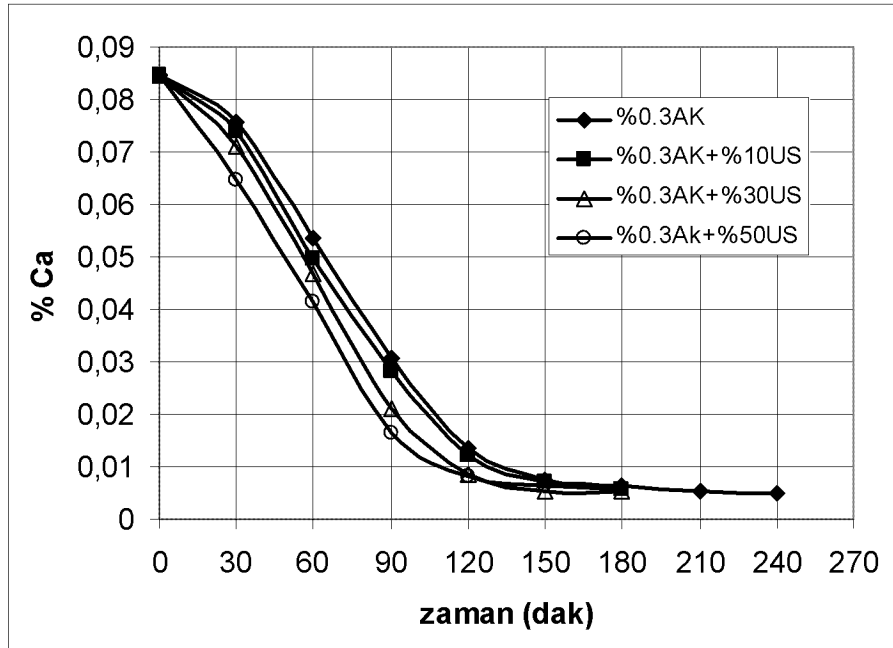
Şekil 4.3' e göre aşı kristali olmadan da ultrasonik gücün çökmeyi hızlandırdığı, ancak çökmedeki ana etkinin aşı kristali varlığından kaynaklandığı ortaya çıkmaktadır.



**Şekil 4.3:** Aşı Kristali ve Ultrasonik Güç Etkilerinin Ayrı Ayrı İncelenmesi

#### 4.3.2 %0,3 Aşı kristali varlığında ultrasesin probertit çökmesine etkisi

Bu deney serisinde kullanılan aşı kristali miktarı % 0,3' dür. Zamana karşı çözeltide kalan kalsiyum konsantrasyonu grafiği Şekil 4.4' de verilmektedir.

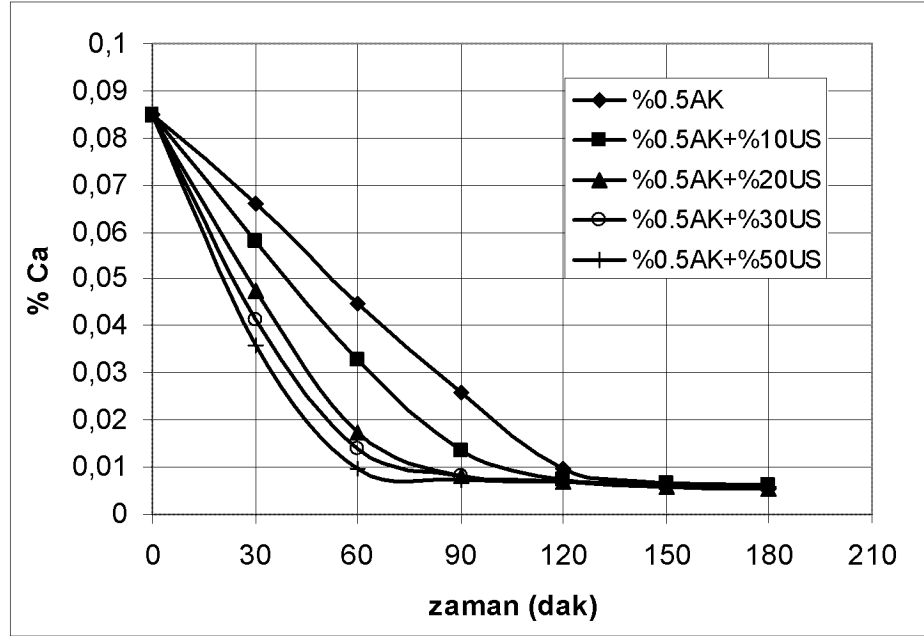


**Şekil 4.4:** %0,3 Aşı Kristali Varlığında Farklı Amplitütlerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi

%0,3 aşı kristali varlığında ultrasonik güç kullanmaksızın elde edilen çökme hızı yeterince yüksektir. Bu nedenle ultrasonik güç çökme hızını artırmasına rağmen bu artış %0,1' lik aşı kristali varlığında elde edilen gibi yüksek olmamıştır.

#### 4.3.3 %0,5 Aşı kristali varlığında ultrasenin probertit çökmesine etkisi

Kullanılan aşı kristali miktarının % 0,5 olduğu bu deneylerde, zamana karşı çözeltide kalan kalsiyum konsantrasyonu grafiği Şekil 4.5' de verilmektedir.



Şekil 4.5: %0,5 Aşı Kristali Varlığında Farklı Amplitütlerde Uygulanan Ultrasenin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi

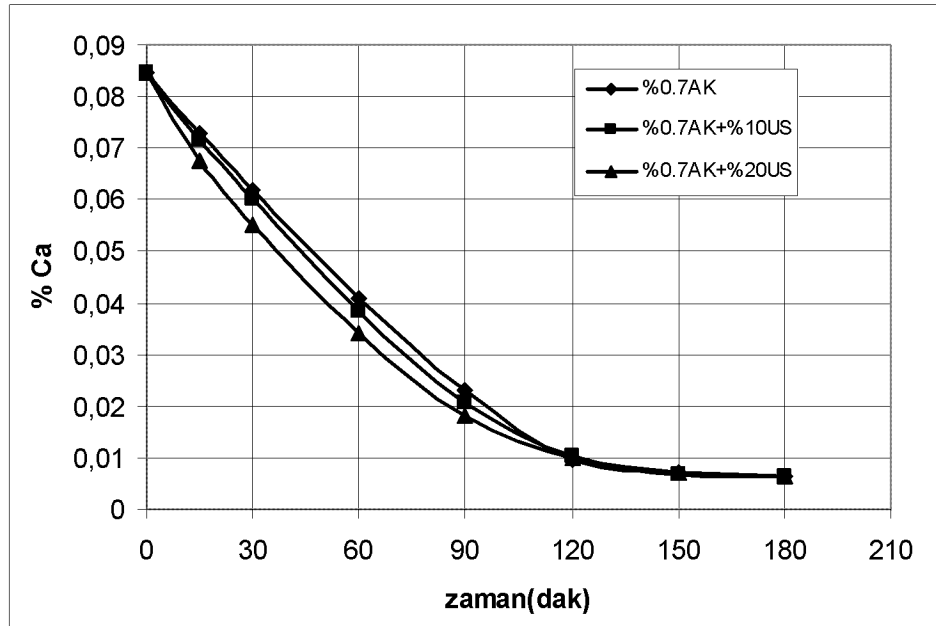
%0,5 aşı kristali varlığında elde edilen çökme hızları eğilim olarak %0,1 aşı kristali ortamda elde edilene benzemektedir. Çökme hızındaki en yüksek değişim, %0,1 aşı kristali ortamdakine benzer olarak amplitütün %20 olduğu durumda olup artan amplitütte çökme eğrilerindeki değişim daha düşük seviyedir.

%0,5 aşı kristali varlığı, tinal cevherinden boraks pentahidrat üretim prosesinin koşullarına çok benzemektedir. Zira derişik çözeltide 800 ppm civarında kalsiyum çözünmekte ve sürekli proseste bu kalsiyum çöktürüldüğünde ortamda %0,5 seviyesinde probertit oluşmaktadır. Şekil 4.5' e göre sadece aşı kristali ortamda, çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunun 100 ppm seviyesine çekilebilmesi için 120 dakika süre gerekirken, %20 amplitütlü ultrasonik güç varlığı bu süreyi yaklaşık 75 dakikaya, %50 amplitütlü ultrasonik güç varlığı ise 60 dakikaya düşürmektedir.

Yüksek amplitütlü ultrasonik güç kullanımı daha yararlı gözükmesine rağmen ortamdaki gürültü seviyesini çok yükseltmekte ve çalışma zorluğu getirmektedir. Buna ek olarak yüksek amplitüt gücün iletiği propların ömrünü de kısaltmaktadır. Şekil 4.5' de görüldüğü gibi, %20'den daha yüksek amplitütlü ultrasonik güç kullanımının probertit çökme hızında yarattığı etkinin düşük olduğu göz önüne alındığında, en uygun ultrasonik güç kullanımının %20 amplitütlü güç kullanımı olduğu ortaya çıkmaktadır.

#### 4.3.4 %0,7 Aşı kristali varlığında ultrasenin probertit çökmesine etkisi

Çözeltiye %0,7 oranında aşı kristali ilavesiyle ultrasenin etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.6' da gösterilmiştir.



**Şekil 4.6:** %0.7 Aşı Kristali Varlığında Farklı Amplitütlerde Uygulanan Ultrasenin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi

%0,7 aşı kristali varlığında elde edilen değerlere göre ultrasonik güç çökme hızını artırmaya rağmen bu etki çok yüksek değildir. Ancak bu etki, daha önceki bir çalışmada da belirtildiği gibi, hazırlanan aşı kristallerinin farklı kimyasal yapısından da kaynaklanabilir.

%0,7 aşı kristali oranını endüstriyel olarak uygulayabilmek için çökme reaktörüne probertit eklenmesi gerekir. %0,5 ve %0,7 aşı kristal oranlarındaki çökme hızlarının, hem sadece aşı kristalli hem de %20 amplitütlü ultrasonik güç varlığında birbirlerine

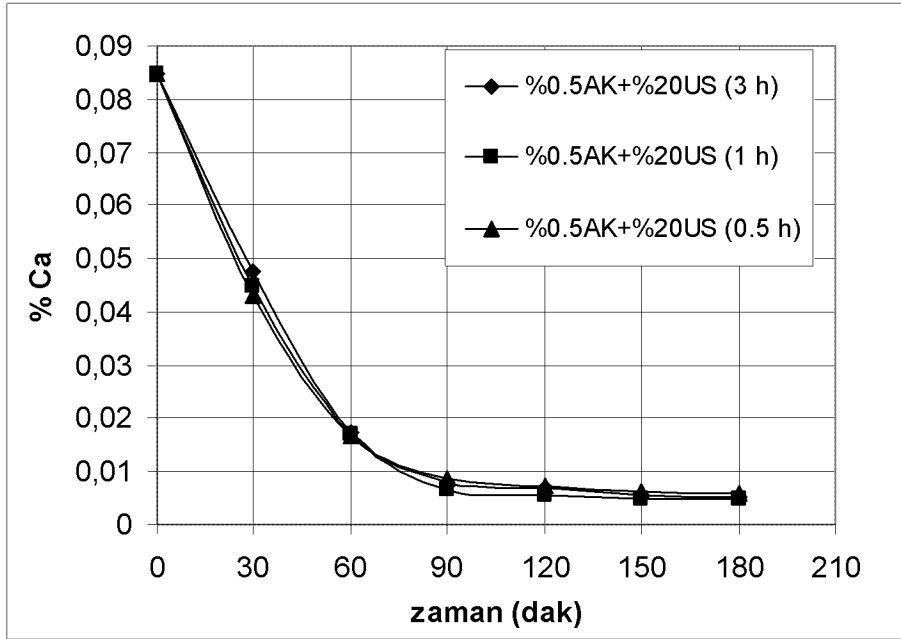
çok yakın olması, aşı kristal oranının artırılmasının pratik yarar sağlamadığını göstermektedir.

#### 4.3.5 Aşı kristali varlığında ultrasesin uygulama süresinin probertit çökmesine etkisi

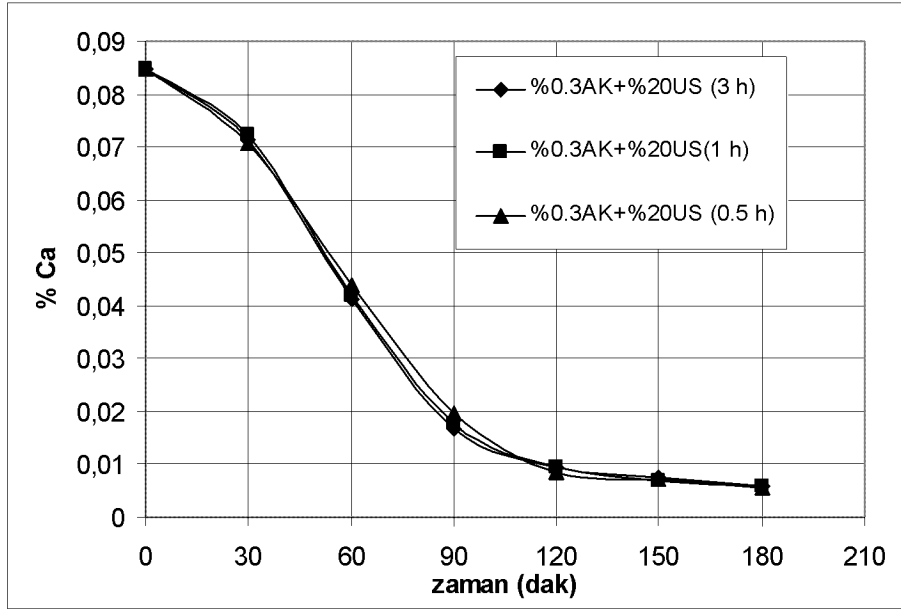
Reaksiyon koşullarının tüm deneylerde olduğu gibi sabit tutularak ultrasonik gücün uygulama süreleri değiştirilmiş ve ultrasonik gücün etkisinin uygulanan süre ile nasıl değiştiği araştırılmıştır. Bunun için Tablo 4.1' deki 2. örnek kullanılarak %0,5 aşı kristalli ortamda toplam reaksiyon süresi aynı olacak şekilde 3 paralel deney yürütülmüştür. 1. deneyde güç uygulaması 3 saatlik reaksiyon boyunca devam ettirilmiştir. 2. deneyde 1 saat ultrasonik güç uygulandıktan sonra güç kesilerek deney 3 saate kadar devam ettirilirken benzer 3. deneyde güç uygulama süresi 0.5 saate düşürülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.7' de verilmiştir.

Benzer deneyler %0,3 oranlı aşı kristalleri için tekrarlanmış ve sonuçlar Şekil 4.8' de verilmiştir.

Şekil 4.7 ve 4.8' e göre ultrasonik gücün etkisi uygulama süresinden en azından 0,5 saatten sonra bağımsızdır. Bu sonuç ultrasonik gücün etkisinin çökmenin başlangıcında olduğunu göstermektedir.

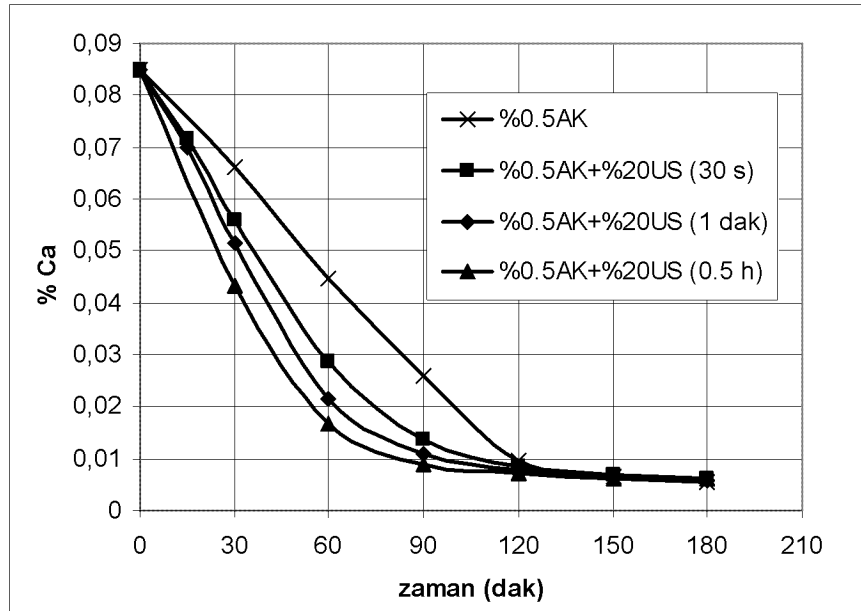


Şekil 4.7: %0,5 Aşı Kristali Varlığında %20 Amplitütte Değişen Sürelerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi



**Şekil 4.8:** %0,3 Aşı Kristali Varlığında %20 Amplitütte Değişen Sürelerde Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi

Ultrasonik gücün etkisinin çökmenin başlangıcında olduğunun belirlenmesinin ardından, yarım saatten daha kısa ultrases uygulama süreli deneyler de yapılarak bu etki daha ayrıntılı bir biçimde belirlenmiştir. Ultrases gücünün uygulama süresinin 1 dakika ve 30 saniye olduğu deneylerin sonuçları Şekil 4.9' da verilmiştir.

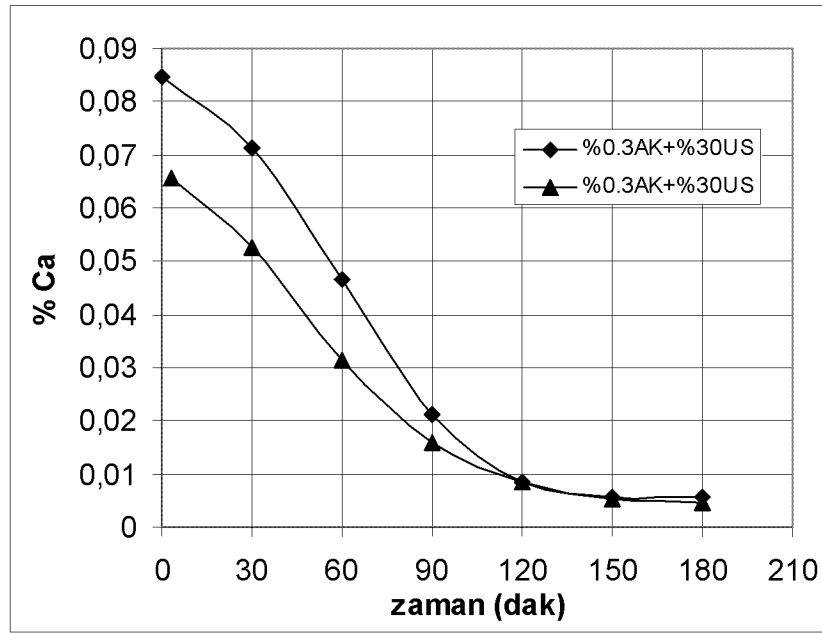


**Şekil 4.9:** %0,5 Aşı Kristali Varlığında %20 Amplitütte 1 dakika ve 30 saniye Sürelerle Uygulanan Ultrasesin Çözeltinin Kalsiyum İyon Konsantrasyonuna Etkisi

Şekil 4.9' dan görüldüğü gibi, uygulama süresi kısaltıldıkça ultrasesin probertit çökmesine etkisi azalmakta, ancak bu çok kısa süreli ultrases uygulamaları bile probertit çökmesini önemli ölçüde hızlandırmaktadır.

#### 4.4 Başlangıç Kalsiyum Konsantrasyonunun Çökme Hızına Etkisi

Çözeltideki başlangıç kalsiyum konsantrasyonunun çökme hızına etkisini görebilmek için 2 farklı başlangıç konsantrasyonlu çözelti hazırlanmış, tüm deney koşulları sabit tutularak %0,3 aşırı kristalli ortamda %30 amplitütlü ultrasonik güç vererek deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.10 sonuçları göstermektedir.



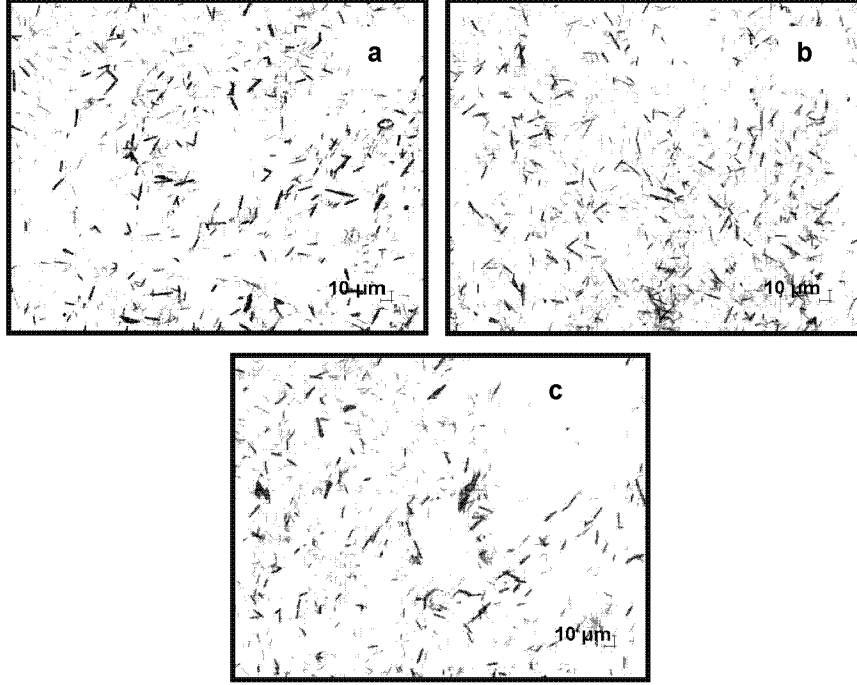
Şekil 4.10: Çözeltideki Başlangıç Kalsiyum Konsantrasyonunun Çökme Hızına Etkisi

Şekil 4.10, başlangıçtaki kalsiyum konsantrasyonunun daha düşük olmasının çökmeden sonraki sonuç konsantrasyonu etkilemediğini göstermektedir. Bu sonuç yüksek kalsiyum içerikli çözeltilerde probertit çökme hızının daha hızlı olmasını gerektirir ki bu eğilim eğrilerin eğimlerinden açıkça görülmektedir.

#### 4.5 Kristal Şekli ve Boyutu Üzerine Ultrases Uygulama Süresinin Etkisi

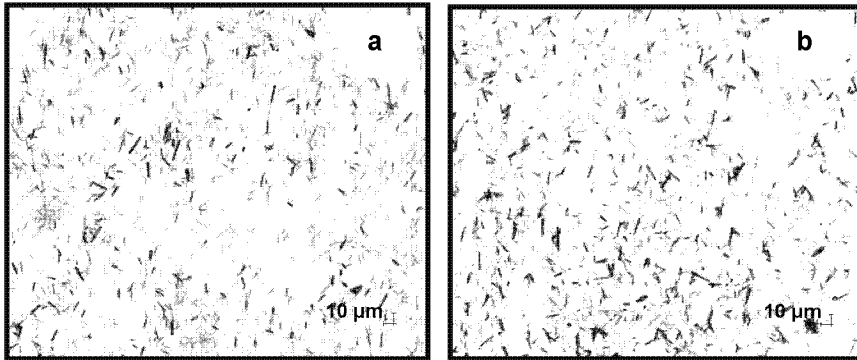
Uygulanan ultrasesin kristal boyutu ve şekli üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla, deneyler sonunda alınan katı numunenin görüntü analizörde çekilen resimleri karşılaştırılmıştır.

Farklı sürelerde uygulanan ultrasesin, kristal şekli ve boyutu üzerine etkisini belirleyebilmek için %0,5 aşılı kristalli ortamda 3, 1 ve 0,5 saat ultrasonik güç uygulanan deneyler sonunda elde edilen kristal resimleri, Şekil 4.11' de karşılaştırılmıştır.



**Şekil 4.11:** 3 Saatlik (a), 1 Saatlik (b) ve 0,5 Saatlik (c) Ultrases Uygulamasıyla Elde Edilen Kristallerin Görüntü Analizörde Çekilen Resimleri

Farklı amplitütlerde uygulanan ultrasesin kristal şekli ve boyutu üzerine etkisini belirleyebilmek için %0,5 aşılı kristalli ortamda ultrases uygulanmadığında ve deneylerde kullanılan en yüksek amplitüt olan %50 amplitüt uygulandığında elde edilen kristal resimleri Şekil 4.12' de verilmiştir.



**Şekil 4.12:** Ultrases Uygulanmadığında (a) ve %50 Amplitütte Ultrases Uygulandığında (b) Elde Edilen Kristallerin Görüntü Analizörde Çekilen Resimleri

Şekil 4.11 ve 4.12' den görüldüğü gibi ultrases uygulama süresinin ve amplitütünün, oluşan kristallerin şekli ve boyutu üzerine bir etkisi gözlenmemiştir.

## 5. TOPLU SONUÇLAR

1. Farklı miktarlarda aşı kristali kullanılarak ultrasonik güç uygulanmaksızın yürütülen deneylerde, aşı kristali varlığının probertit çökmesini oldukça etkilediği, kullanılan aşı kristali miktarının artmasıyla da çökmenin hızlandığı görülmektedir.

%0,1 aşı kristali varlığında kalsiyum konsantrasyonu 100 ppm'in altına 180 dakikada düşerken %0,3 aşı kristali varlığında 130 dakikada, %0,5 ve %0,7 aşı kristali ortamda ise 120 dakika sonunda bu değere ulaşmaktadır. Aşı kristali miktarı arttıkça çökme hızı aynı oranda artmamakta ve yüksek miktarda aşı kristalleri varlığında eğriler birbirlerine yaklaşmaktadır.

2. Uygulanan ultrasases, tüm değişen aşı kristali miktarlarında probertit çökmesini oldukça etkilemekte, ultrasases gücün amplitütünün artmasıyla da çökme hızlanmaktadır.

Sadece %0,1 aşı kristali kullanımıyla 180 dakikada ulaşılan kalsiyum konsantrasyonuna, %20 amplitüt ultrasases uygulamasıyla 120 dakikada ulaşıldığı görülmektedir.

Sadece %0,5 aşı kristali ortamda, çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunun 100 ppm seviyesine çekilebilmesi için 120 dakika süre gerekirken, %20 amplitütlü ultrasonik güç varlığı bu süreyi yaklaşık 75 dakikaya, %50 amplitütlü ultrasonik güç varlığı ise 60 dakikaya düşürmektedir.

3. Çökme hızındaki en yüksek değişim amplitütün %20 olduğu durumda gözlenmektedir ve artan amplitütde çökme eğrilerindeki değişim daha düşüktür.
4. Aşı kristali olmadan da ultrasonik gücün çökmeyi hızlandığı, ancak çökmedeki ana etkinin aşı kristali varlığından kaynaklandığı ortaya çıkmıştır.
5. %0,5 ve %0,7 aşı kristal oranlarındaki çökme hızlarının, hem sadece aşı kristali hem de %20 amplitütlü ultrasonik güç varlığında birbirlerine çok yakın olması, aşı kristal oranının artırılmasının pratik yarar sağlamadığını göstermektedir.

6. Ultrasonik gücün uygulama süresinin probertit çökmesi üzerine etkilerinin belirlenmesi için yürütülen deneylerde, ultrasonik gücün etkisinin uygulama süresinden en azından 0,5 saatten sonra bağımsız olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç ultrasonik gücün etkisinin çökmenin başlangıcında olduğunu göstermektedir.
7. Ultrasonik gücün etkisinin çökmenin başlangıcında olduğunun belirlenmesinin ardından yapılan 1 dakika ve 30 saniye ultrases uygulama süreli deneylerde, uygulama süresi kısaltıkça ultrasesin probertit çökmesine etkisinin azaldığı belirlenmiştir. Ancak bu çok kısa süreli ultrases uygulamaları bile probertit çökmesini önemli ölçüde hızlandırmaktadır.  
  
%0.5 aşı kristali varlığında 1 dakika süreyle uygulanacak %20 amplitütteki ultrases ile 800 ppm başlangıç kalsiyum konsantrasyonu 90 dakikada 100 ppm seviyesine düşmektedir.
8. Çözeltinin başlangıçtaki kalsiyum konsantrasyonunun daha düşük olmasının, çökmeden sonraki sonuç konsantrasyonunun etkilenmediği belirlenmiştir. Bu sonuç yüksek kalsiyum içerikli çözeltilerde probertit çökme hızının daha hızlı olmasını gerektirir ki bu eğilim eğrilerin eğimlerinden açıkça görülmektedir.
9. Ultrases uygulama süresinin ve amplitütünün, oluşan kristallerin şekli ve boyutu üzerine bir etkisi gözlenmemiştir.
10. Ultrases dalgalarının, oluşan probertit kristallerin boyut dağılımları üzerindeki etkisi incelenmelidir.

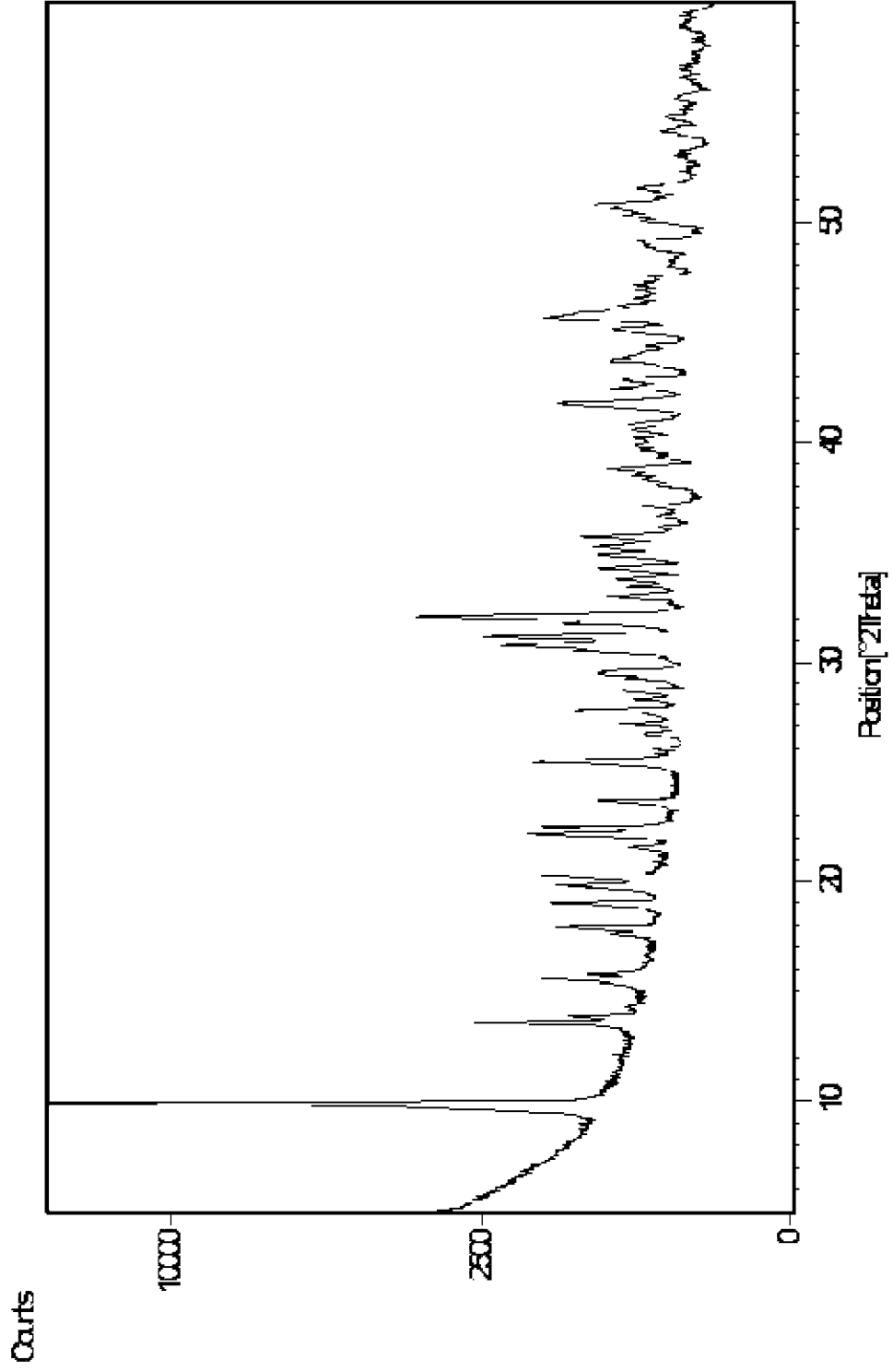
## KAYNAKLAR

- [1] **Yavaşoğlu, N.**, 1993. Tinkal minarelerinden boraks tuzları üretiminde safsızlık davranışları ve giderilmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] **Nelson, P. N.**, 1961. Production of sodium borates, *U.S. Patent*, 3,00,701.
- [3] **Nelson, P. N.**, 1962. Production of sodium borates, *U.S. Patent*, 3,069,229.
- [4] **Mason, T. J.**, 1999. Sonochemistry, Oxford University Pres.
- [5] **Luque de Castro, M. D., Priego-Capote, F.**, 2007. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization), *Ultrasonic Sonochemistry*.
- [6] Kirk-Othmer's Encyclopedia of chemical technology Vol. 4, pp 365–413, (4th Ed.) Inter Science Publishers (1992).
- [7] **Bulutcu, A.N.**, 1992. Tuvenan tinkalden tek kademede boraks pentahidrat üretimi, *Araştırma Projesi*, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [8] **Tolun, R., Bulutcu, A.N., Türkay, S.**, 1987. Tinkal konsantresinden boraks pentahidrat üretimi için filtre yerine alternatif yöntemler geliştirilmesi, *Araştırma Projesi*, No:199, İ.T.Ü. Malzeme Bilimleri, İstanbul.
- [9] **Türkay, S., Bulutcu, A.N., Tolun, R.**,1986. Tinkal konsantresinden boraks dekahidrat üretiminde killerin pelet flokülasyonu ile ayrılması, *Özel Araştırma Projesi*, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [10] **Eren, B.**, 1996. Kalsiyum bazlı minerallerin boraks çözeltilerindeki çözünme mekanizması ve kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Wolf, J.J.**, 1983. Ion exchange purification of feed brine for chlor-alkali electrolysis cell- The role of Dualite ES 467, Diamond Shamrock, ASP 8101 A.
- [12] **Yavaşoğlu, N., Özcan, Ö., Bulutcu, A. N.**, 1995. Acceleration of probertite precipitation in borax solutions by polyelectrolites, *Seperation Science and Technology*, Vol.30 (18), 3535-3544.
- [13] **Eroğlu, M., O.**, 1996. Boraks çözeltilerinde probertit çökme kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Gürbüz, H., Eroğlu, O., Yavaşoğlu, N., Sayan, P., Bulutcu, A.N.**, 2000. Growth kinetics of probertite in borax solutions in the presence of crystalline seeds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 372-377.
- [15] **Gürbüz, H., Eroğlu, O., Yavaşoğlu, N., Bulutcu, A.N.**, 1997. Precipitation kinetics of probertite in borax solutions in presence of amorphous seed crystals, *Acta Polytechnica Scandinavia, Chemical Technology series*, No:244, Proceedings of the Symposium on Crystallization and Precipitation, p. 99, Helsinki.
- [16] **Mason, T. J.**, 2003. Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future, *Ultrasonics Sonochemistry*, **10**, 175-179.
- [17] **Gogate, P. R., Tayal, R.K. , Pandit, A.B.** ,2006. Cavitation: A technology on the horizon *Current Science*, Vol. 91, No. 1.

- [18] **Suslick, K., S.**, 1989. The chemical effect of ultrasound, *Scientific American*, pp 80-86.
- [19] **Teipel, U., Mikonsaari, I., Ulrich, J.**, 2002. Ultrasonic crystallization of potassium alum, *Chemical Engineering Transactions*, **1**, 239-243.
- [20] **Ruecroft, G., Hipkiss, D., Ly, T., Maxted, N., Cains, P. W.**, 2005. Sonocrystallization: The Use of Ultrasound for Improved Industrial Crystallization, *Organic Process Research & Development*, **9**, 923-932.
- [21] **Guo, Z., Zhang, M., Li, H., Wang, J., Kougoulos, E.**, 2005. Effect of ultrasound on anti-solvent crystallization process, *Journal of Crystal Growth*, **273**, 555-563.
- [22] **Li, H., Li, H., Guo, Z., Liu, Y.**, 2006. The application of power ultrasound to reaction crystallization, *Ultrasonics Sonochemistry*, **13**, 359-363.
- [23] **Li, H., Wang, J., Bao, Y., Guo, Z., Zhang, M.**, 2002. Rapid sonocrystallization in the salting-out process, *Journal of Crystal Growth*, **247**, 192-198.
- [24] **Lyczko, N., Hassoun, M., Espitalier, F., Louisnard, O., David, R.**, 2002. Crystallization of potassium sulphate assisted by ultrasound, *Chemical Engineering Transactions*, Volume **1**, 209-214.
- [25] **Lyczko, N., Espitalier, F., Louisnard O., Schwartzenruber, J.**, 2002. Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate, *Chemical Engineering Journal*, **86**, 233-241.
- [26] **Guo, Z., Jones, A.G., Li, N.**, 2006. The effect of ultrasound on the homogeneous nucleation of BaSO<sub>4</sub> during reactive crystallization, *Chemical Engineering Science*, **61**, 1617 - 1626.
- [27] **Amara, N., Ratsimba, B., Wilhelm, A. M., Delmas, H.**, 2001. Crystallization of potash alum: effect of power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, **8**, 265-270.
- [28] **Li-yun, C., Chuan-bo, Z., Jian-feng, H.**, 2005. Influence of temperature, [Ca<sup>2+</sup>], Ca/P ratio and ultrasonic power on the crystallinity and morphology of hydroxyapatite nanoparticles prepared with a novel ultrasonic precipitation method, *Materials Letters*, **59**, 1902-1906.
- [29] **Abbas, A., Srour, M., Tang, P., Chiou, H., Chan, H., Romagnoli, J. A.**, 2007. Sonocrystallisation of sodium chloride particles for inhalation, *Chemical Engineering Science*, **62**, 2445 - 2453.
- [30] **Nishida, I.**, 2004. Precipitation of calcium carbonate by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, **11**, 423-428.
- [31] **Greenberg, A. E., Clesceri, L. S., Eaton, D. A.**, 1992. Standard methods for the examination of water and waste water, 18th Ed., *American Health Association*, 2-35, 38; 3-93, 95, Washington.
- [32] **Braman, R. S.**, 1968. Boron determination, Encyclopedia of industrial chemical analysis, F. D. Snell, L. C. Hilton (Eds), *Interscience Publishers*, Vol. 7, pp 384-423, New York.
- [33] **Nies, N. P., Campbell, G. W.**, 1964. Inorganic boron-oxygen chemistry, Boron, Metallo-boron compounds and borates, R. M. Adams (Ed.), *Interscience Publishers*, New York.

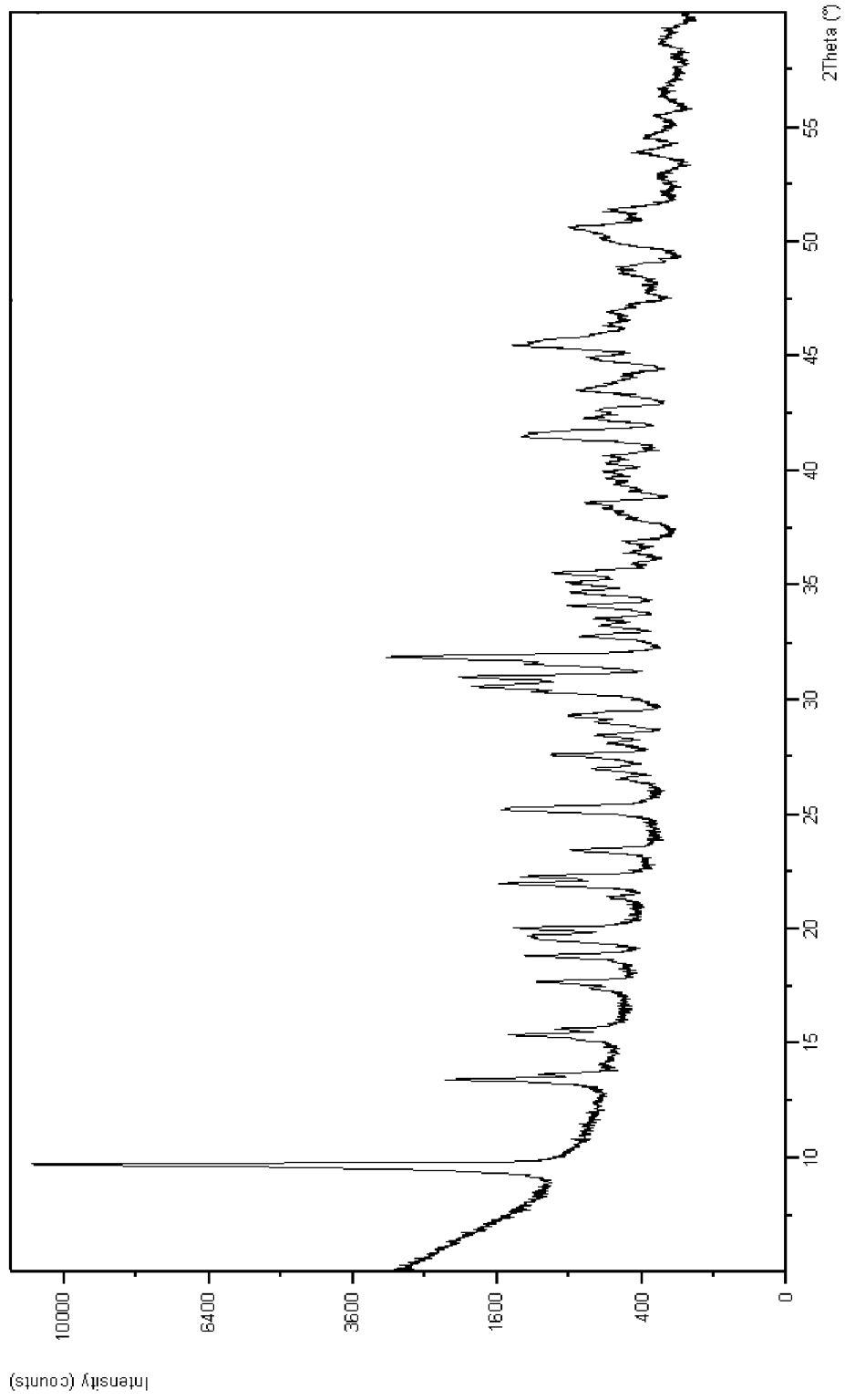
## EKLER

EK A

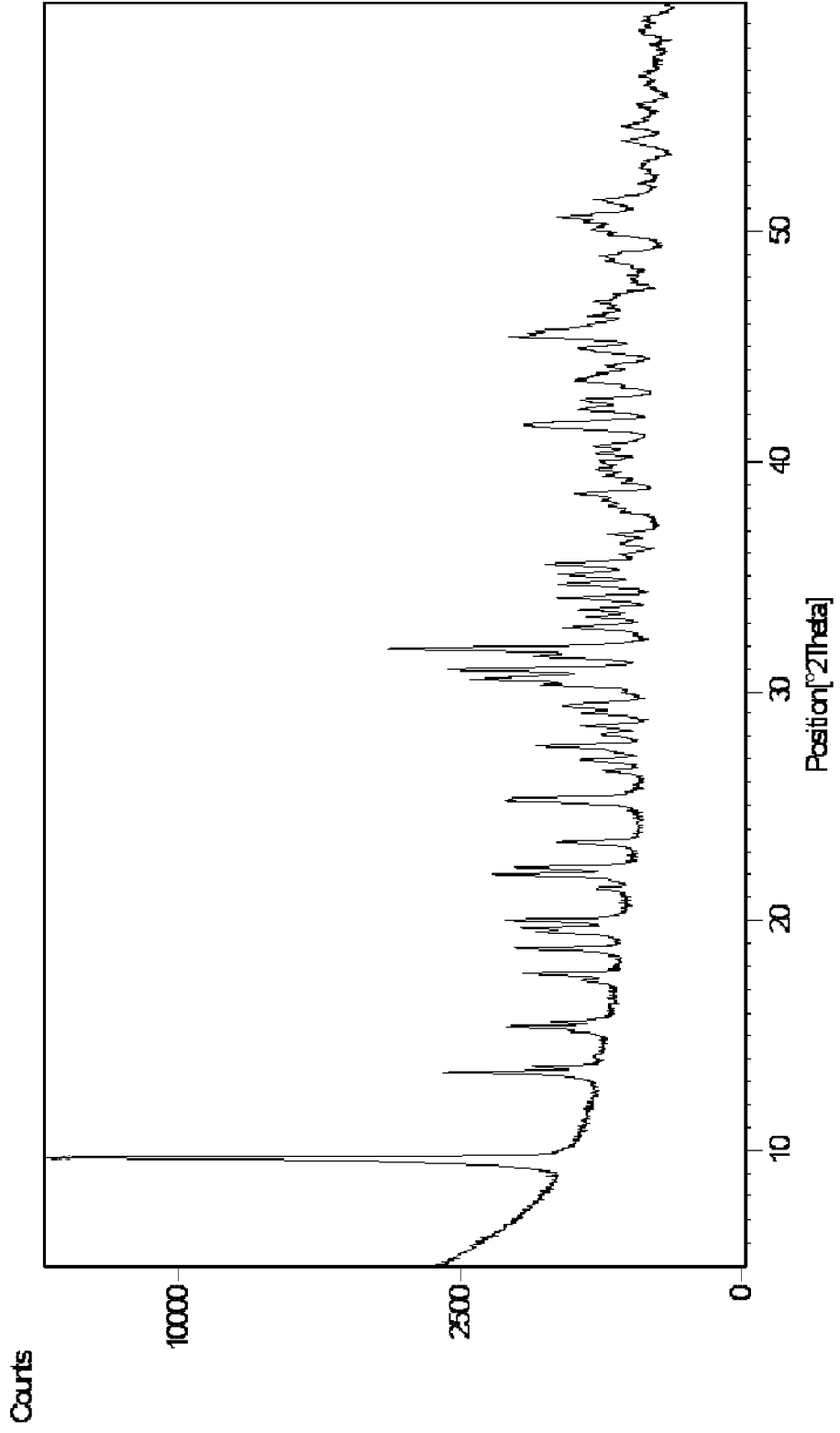


Şekil A.1: Deneylerde Kullanılan 1 Numaralı Aşı Kristali

Ek A.2



Şekil A.2: Deneylerde Kullanılan 2 Numaralı Aşı Kristali



Şekil A.3: Deneylerde Kullanılan 3 Numaralı Aşı Kristali

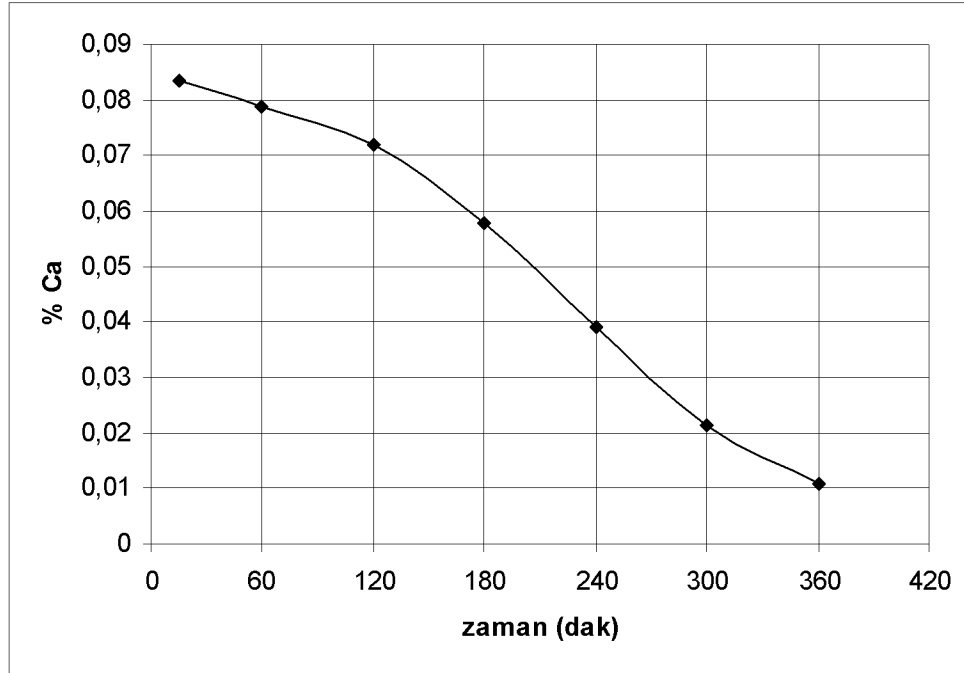
**EK B**

## Ek B.1

Deney No: 1

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : Yok  
Aşı Kristali : Yok  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,49

Zaman(dak)	%Ca
15	0,0835
60	0,0788
120	0,0720
180	0,0578
240	0,0389
300	0,0215
360	0,0109



Şekil B.1: 1. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

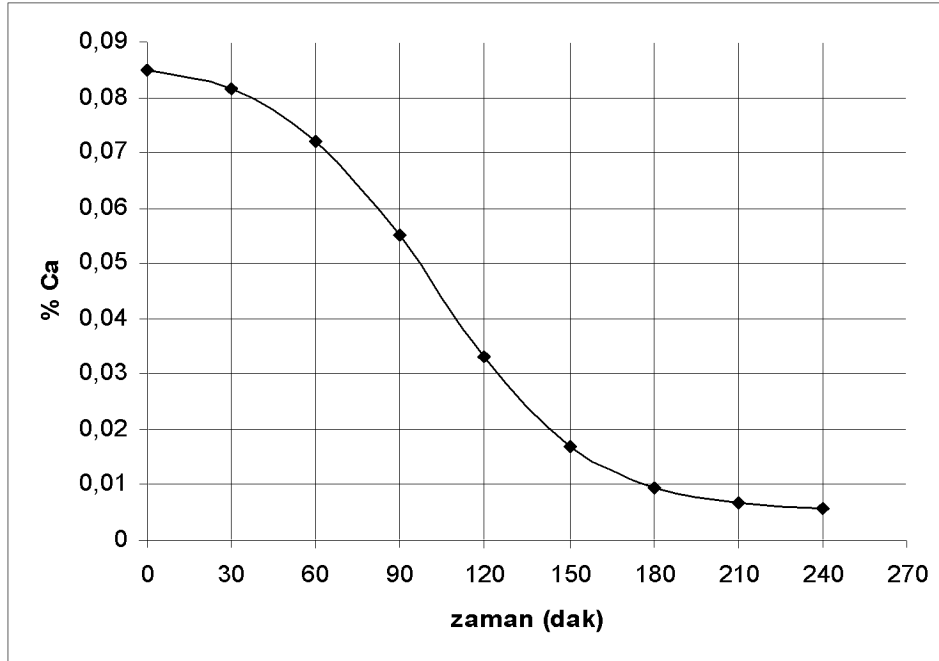
% 11,10 Ca  
% 49,03 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,05 Na

## Ek B.2

Deney No: 2

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : Yok  
Aşı Kristali : %0,1 (1.1250 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,21

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0816
60	0,0719
90	0,0553
120	0,0333
150	0,0168
180	0,0094
210	0,0069
240	0,0058



Şekil B.2: 2. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

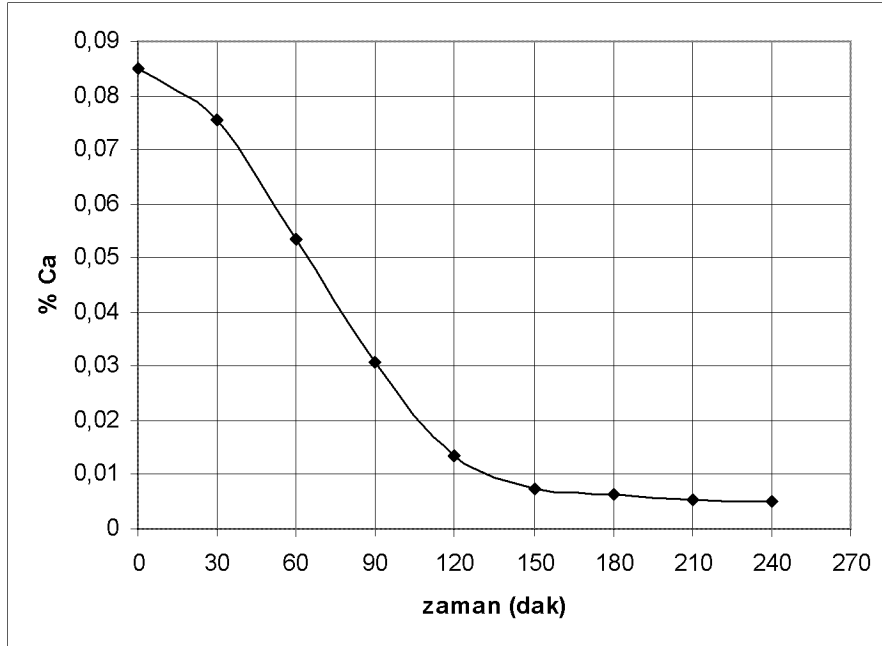
% 10,99 Ca  
% 48,83 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 6,95 Na

### Ek B.3

Deney No: 3

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : Yok  
Aşı Kristali : %0,3 (3.3751 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,38

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0756
60	0,0534
90	0,0309
120	0,0135
150	0,0075
180	0,0065
210	0,0054
240	0,0050



Şekil B.3: 3. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

% 11,13 Ca

% 48,90 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

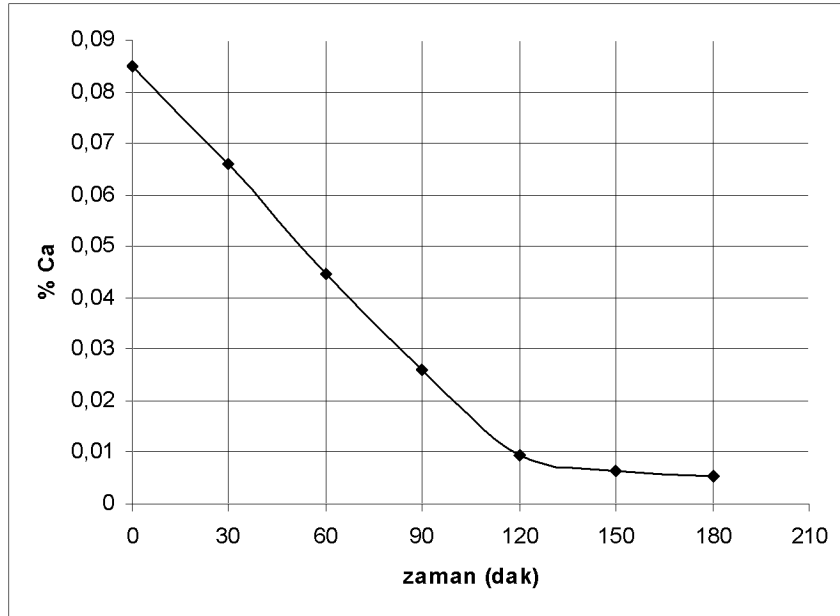
% 7,1 Na

## Ek B.4

Deney No: 4

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : Yok  
Aşı Kristali : %0,5 (5,6253 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,53

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0661
60	0,0448
90	0,0259
120	0,0095
150	0,0065
180	0,0055



Şekil B.4: 4. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

% 11,00 Ca  
% 48,02 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,61 Na

## Ek B.5

Deney No: 5

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : Yok  
Aşı Kristali : %0,7 (7,8749 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,38

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
15	0,0730
30	0,0620
60	0,0410
90	0,0230
120	0,0096
150	0,0070
180	0,0064



Şekil B.5: 5. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

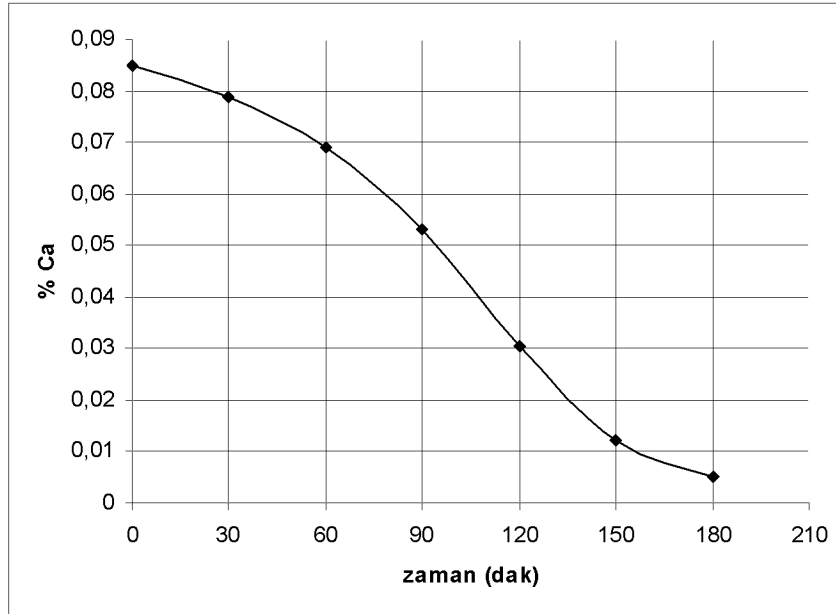
% 11,07 Ca  
% 49,48 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,72 Na

## Ek B.6

Deney No: 6

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %10 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,1 (1.1251 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,41

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0787
60	0,0691
90	0,0533
120	0,0304
150	0,0123
180	0,0050



Şekil B.6: 6. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

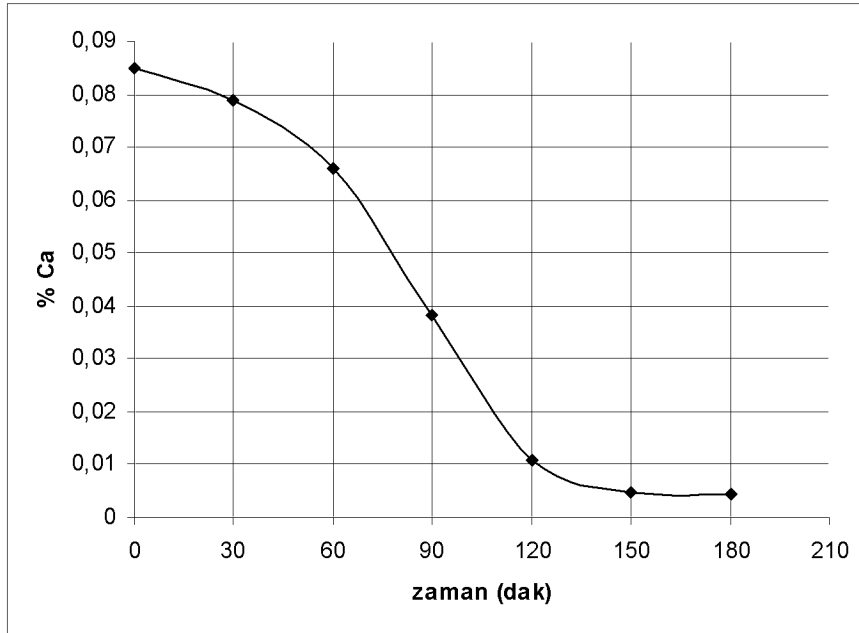
% 11,08 Ca  
% 48,73 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,1 Na

## Ek B.7

Deney No: 7

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %20 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,1 (1.1250 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,45

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0790
60	0,0661
90	0,0384
120	0,0109
150	0,0047
180	0,0045



**Şekil B.7:** 7. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

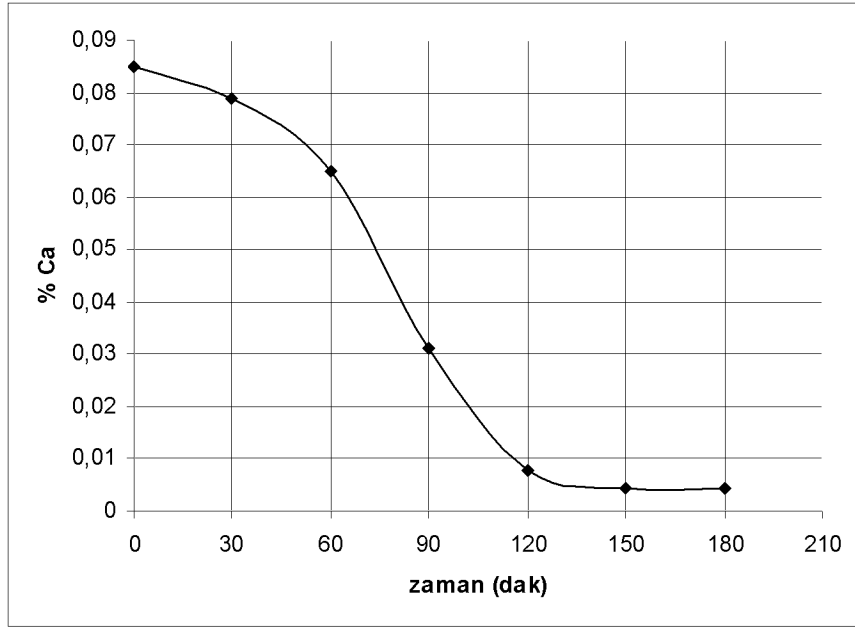
Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:  
% 11,07 Ca  
% 49,02 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,06 Na

## Ek B.8

Deney No: 8

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %30 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,1 (1.1249 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,25

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0788
60	0,0651
90	0,0312
120	0,0077
150	0,0045
180	0,0044



**Şekil B.8:** 8. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

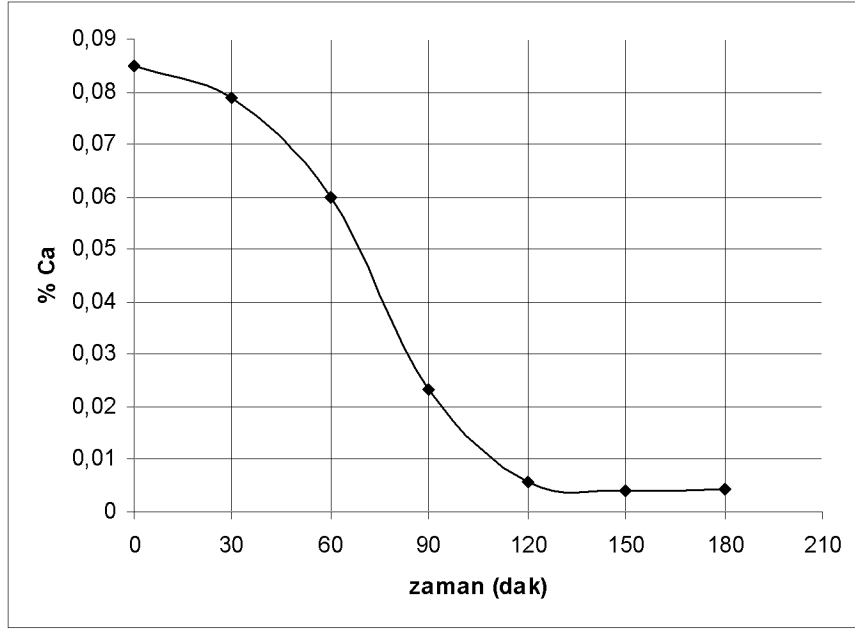
% 10,09 Ca  
% 47,71 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,56 Na

## Ek B.9

Deney No: 9

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %50 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,1 (1.1250 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,42

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0789
60	0,0600
90	0,0234
120	0,0057
150	0,0042
180	0,0044



Şekil B.9: 9. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

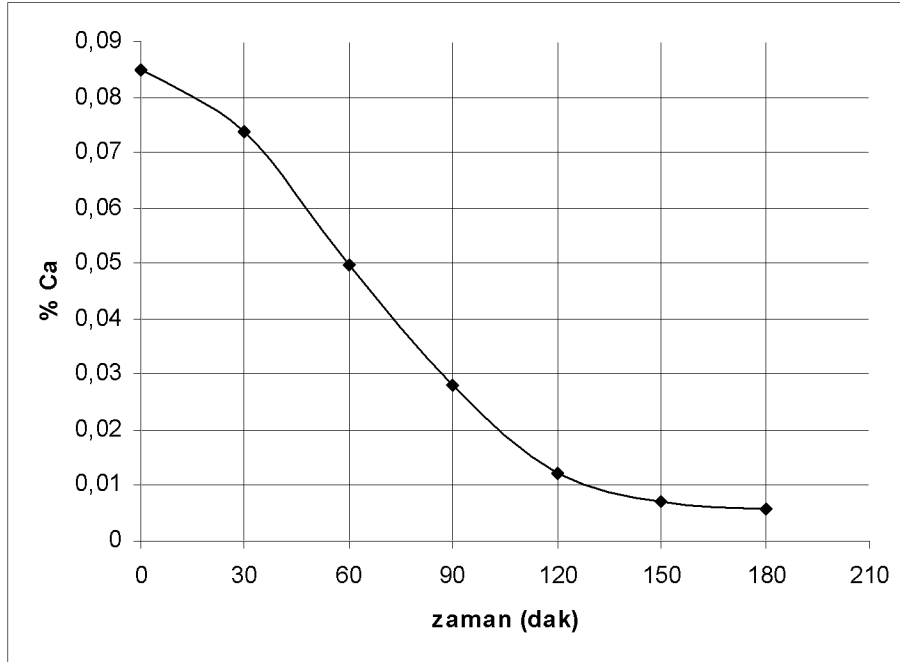
% 10,41 Ca  
% 48,49 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,57 Na

## Ek B.10

Deney No: 10

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %10 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,3 (3.3751 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,32

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0740
60	0,0498
90	0,0282
120	0,0120
150	0,0070
180	0,0057



Şekil B.10: 10. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

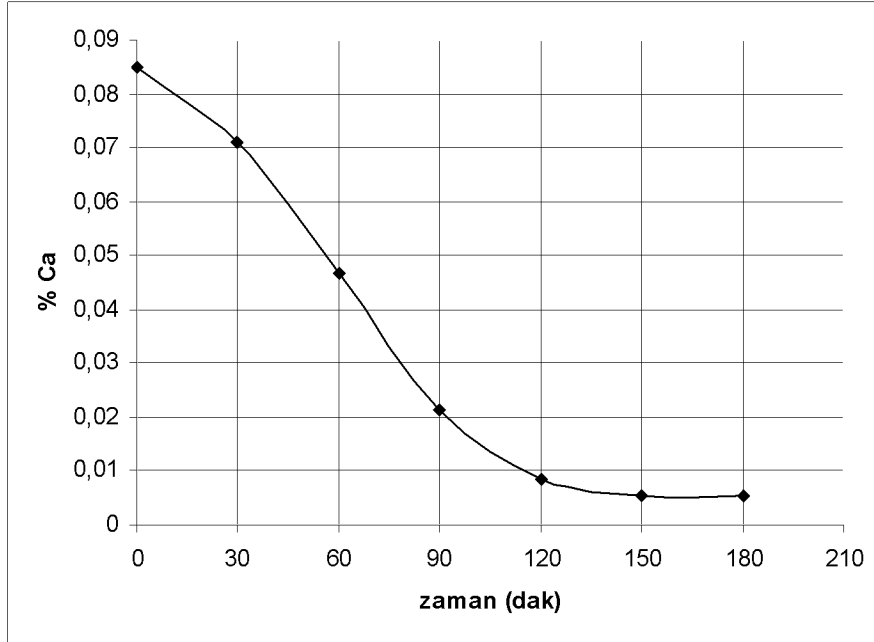
% 10,81 Ca  
% 48,90 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,06 Na

## Ek B.11

Deney No: 11

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %30 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,3 (3.3748 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 20,34

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0712
60	0,0466
90	0,0211
120	0,0086
150	0,0055
180	0,0055



Şekil B.11: 11. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

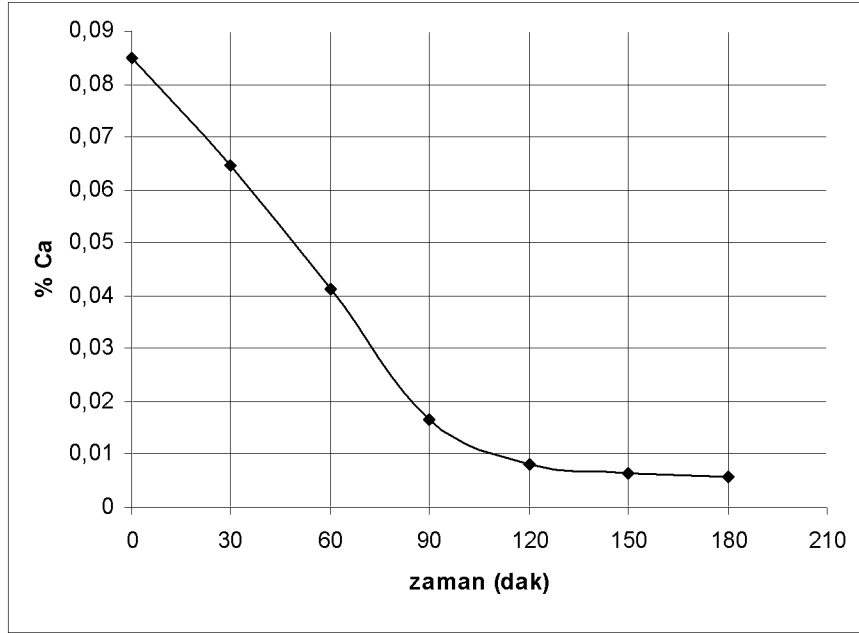
% 11,07 Ca  
% 49,14 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,75 Na

## Ek B.12

Deney No: 12

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %50 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,3 (3.3748 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,55

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0645
60	0,0414
90	0,0166
120	0,0082
150	0,0063
180	0,0057



Şekil B.12: 12. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

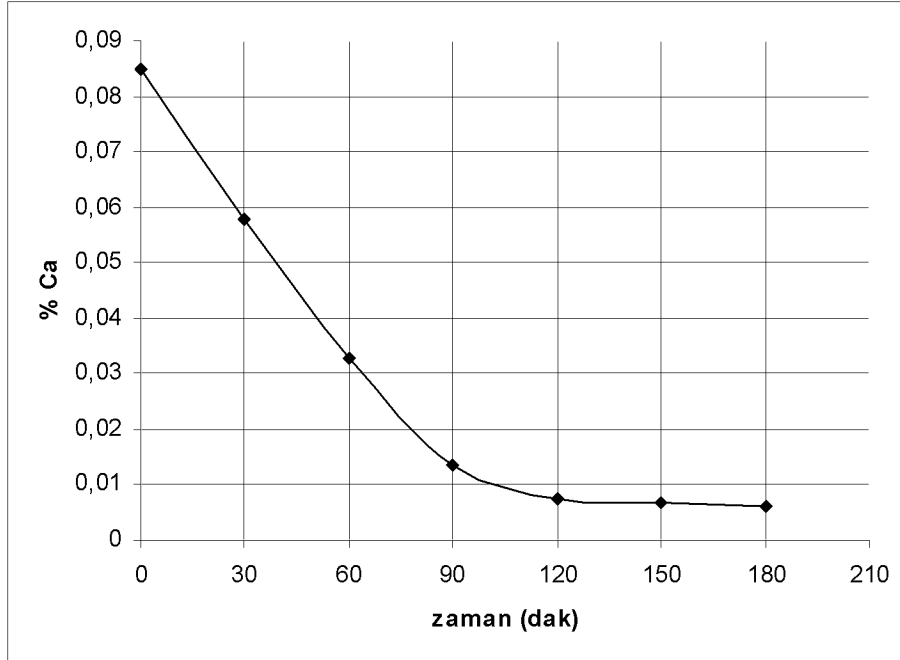
% 10,86 Ca  
% 48,50 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,51 Na

## Ek B.13

Deney No: 13

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %10 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,5 (5,6252 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,65

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0578
60	0,0328
90	0,0134
120	0,0073
150	0,0067
180	0,0061



Şekil B.13: 13. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

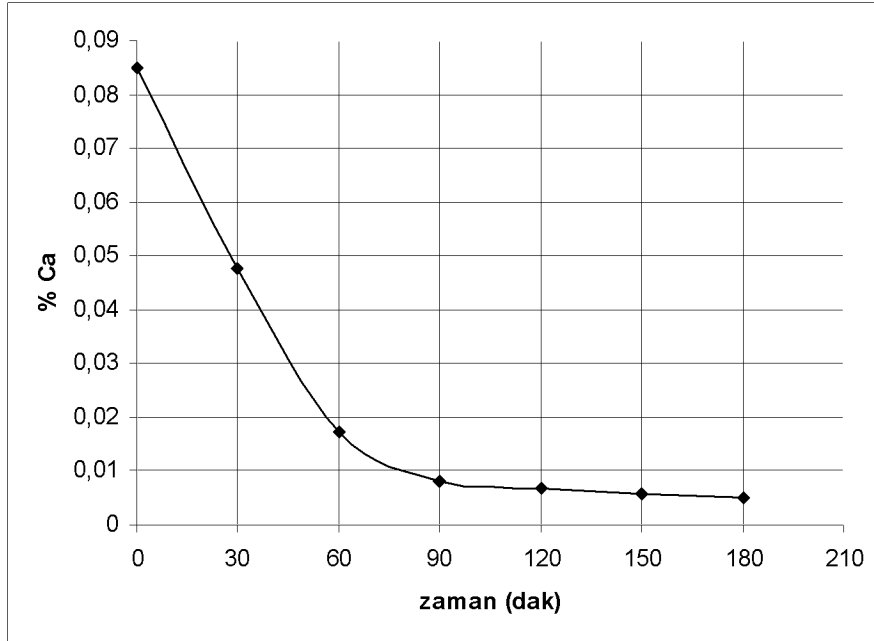
% 11,01Ca  
% 49,25 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,62 Na

## Ek B.14

Deney No: 14

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %20 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,5 (5,6250 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,94

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0476
60	0,0172
90	0,0081
120	0,0069
150	0,0057
180	0,0052



Şekil B.14: 14. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

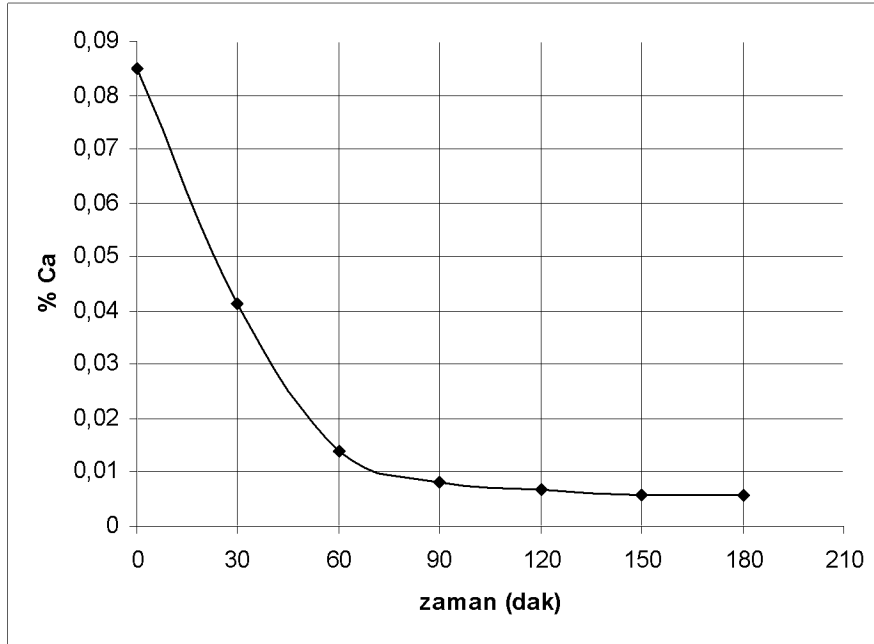
% 10,71 Ca  
% 47,60 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,74 Na

## Ek B.15

Deney No: 15

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %30 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,5 (5,6250 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,85

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0412
60	0,0140
90	0,0081
120	0,0068
150	0,0059
180	0,0057



Şekil B.15: 15. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

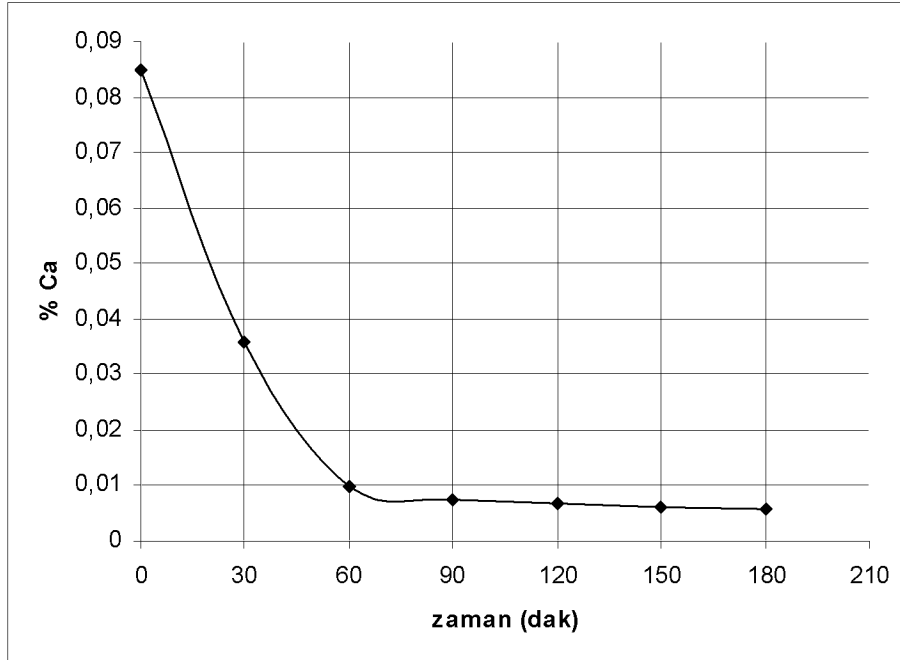
% 10,85 Ca  
% 48,42 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,41 Na

## Ek B.16

Deney No: 16

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %50 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,5 (5,6250 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,46

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0359
60	0,0098
90	0,0074
120	0,0068
150	0,0062
180	0,0058



Şekil B.16: 16. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

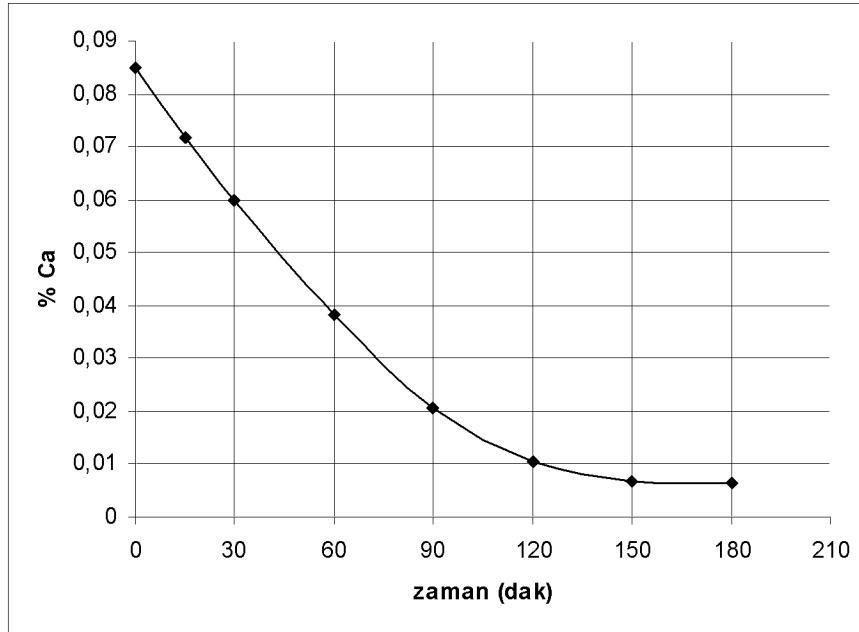
% 10,97 Ca  
% 49,15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,55 Na

## Ek B.17

Deney No: 17

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %10 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,7 (7,875 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,36

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
15	0,0718
30	0,0599
60	0,0383
90	0,0208
120	0,0103
150	0,0068
180	0,0064



Şekil B.17: 17. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

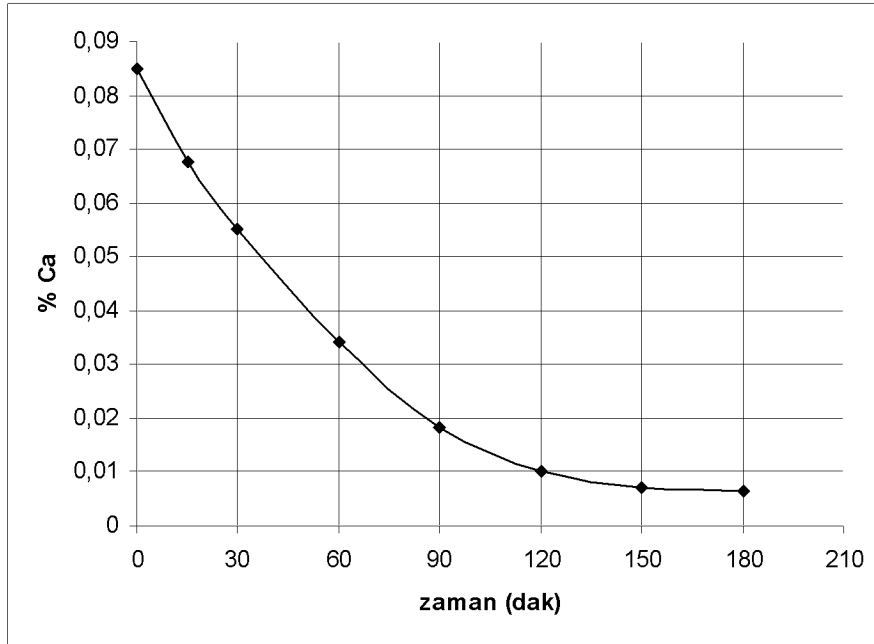
% 11,09 Ca  
% 49,51 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,68 Na

## Ek B.18

Deney No: 18

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %20 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,7 (7,875 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,47

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
15	0,0675
30	0,0552
60	0,0340
90	0,0183
120	0,0100
150	0,0070
180	0,0064



Şekil B.18: 18. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

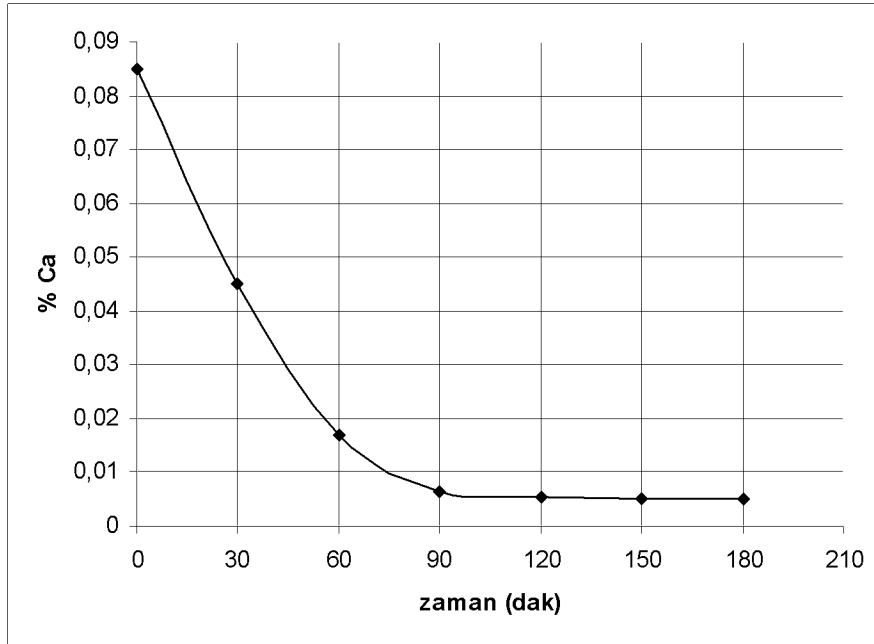
% 11,06 Ca  
% 49,62 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,84 Na

## Ek B.19

Deney No: 19

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %20 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 1 saat  
Aşı Kristali : %0,5 (5,625 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,84

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0450
60	0,0169
90	0,0066
120	0,0056
150	0,0050
180	0,0049



Şekil B.19: 19. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

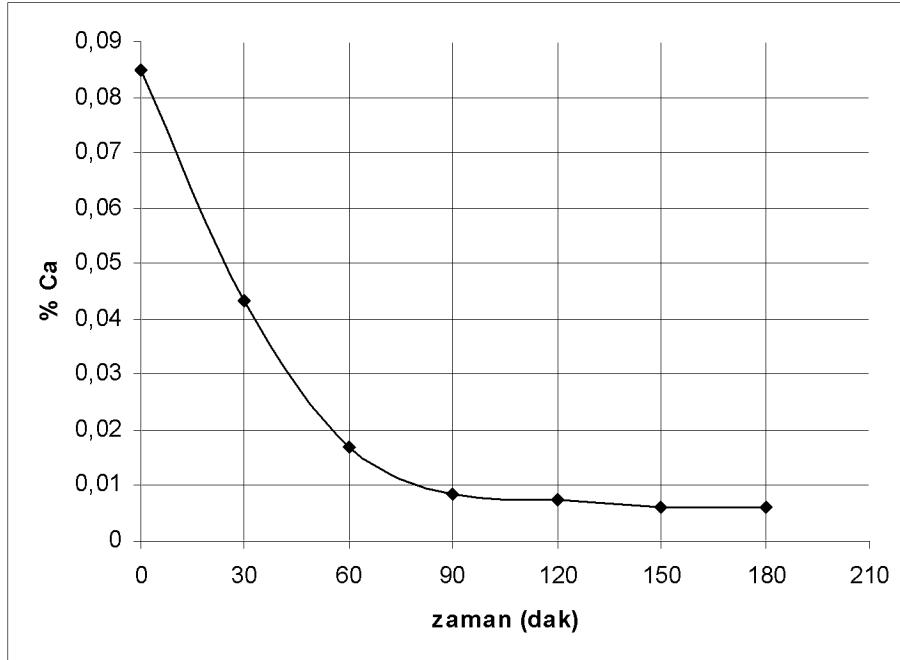
% 10,83 Ca  
% 48,43 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,41 Na

## Ek B.20

Deney No: 20

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %20 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 0,5 saat  
Aşı Kristali : %0,5 (5,625 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,36

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0432
60	0,0168
90	0,0073
150	0,0062
180	0,0060



Şekil B.20: 20. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

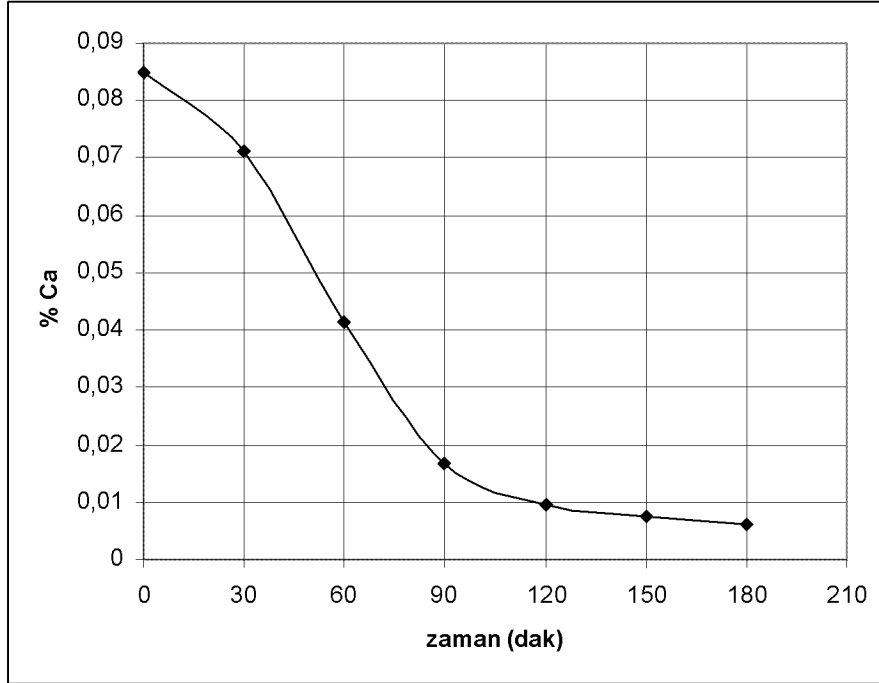
% 10,88 Ca  
% 48,49 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,78 Na

## Ek B.21

Deney No: 21

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %20 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,3 (3,3748 g) (2. örnek)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,96

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0713
60	0,0413
90	0,0168
120	0,0095
150	0,0077
180	0,0060



Şekil B.21: 21. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

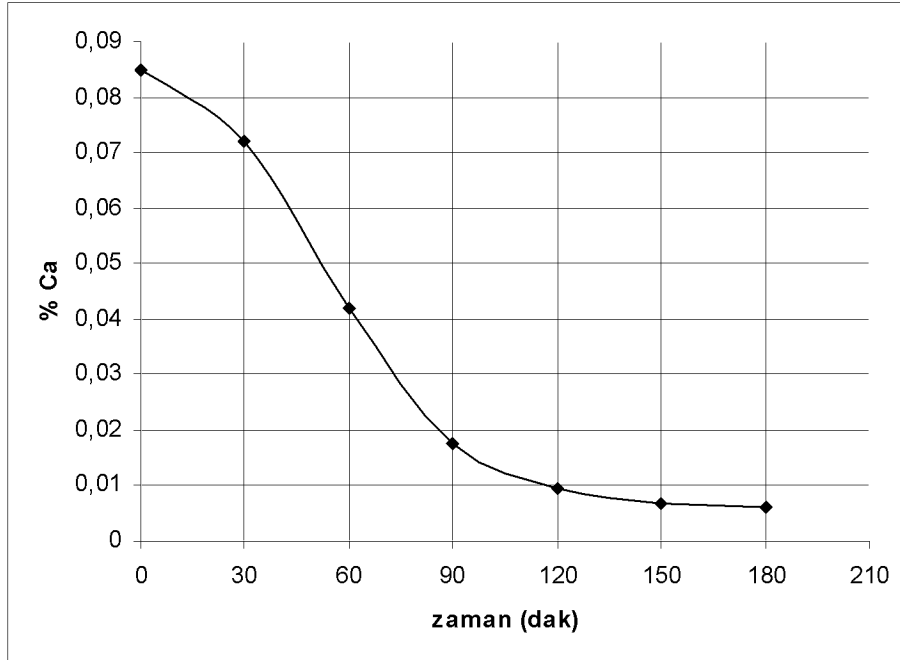
% 10,99 Ca  
% 49,41 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,83 Na

## Ek B.22

Deney No: 22

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %20 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 1 saat  
Aşı Kristali : %0,3 (3,3749 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,88

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0722
60	0,0419
90	0,0176
120	0,0096
150	0,0069
180	0,0060



Şekil B.22: 22. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

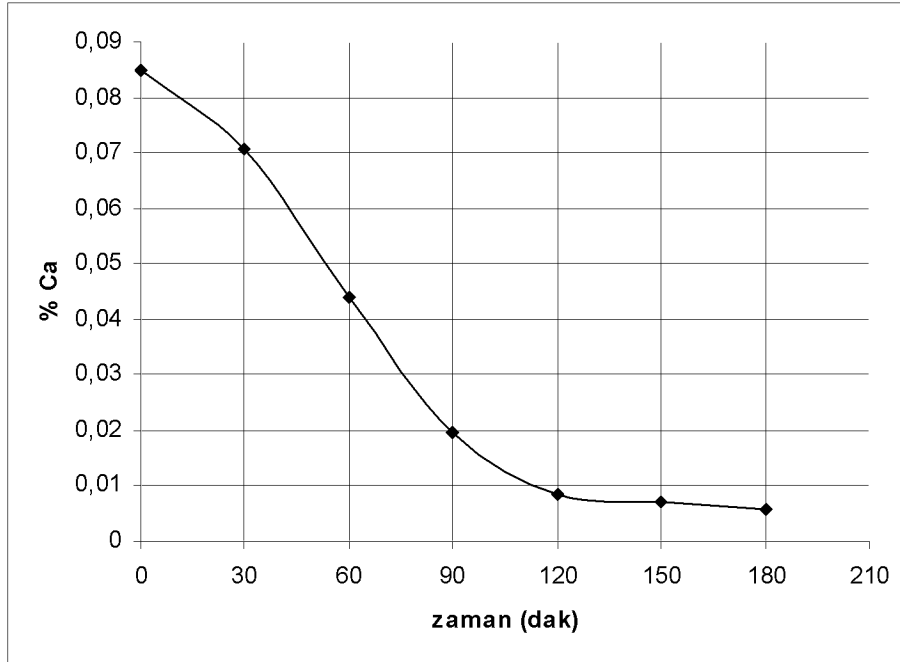
% 10,90 Ca  
% 49,30 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,84 Na

## Ek B.23

Deney No: 23

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %20 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 0,5 saat  
Aşı Kristali : %0,3 (3,3749 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,71

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0708
60	0,0438
90	0,0195
120	0,0084
150	0,0071
180	0,0056



Şekil B.23: 23. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

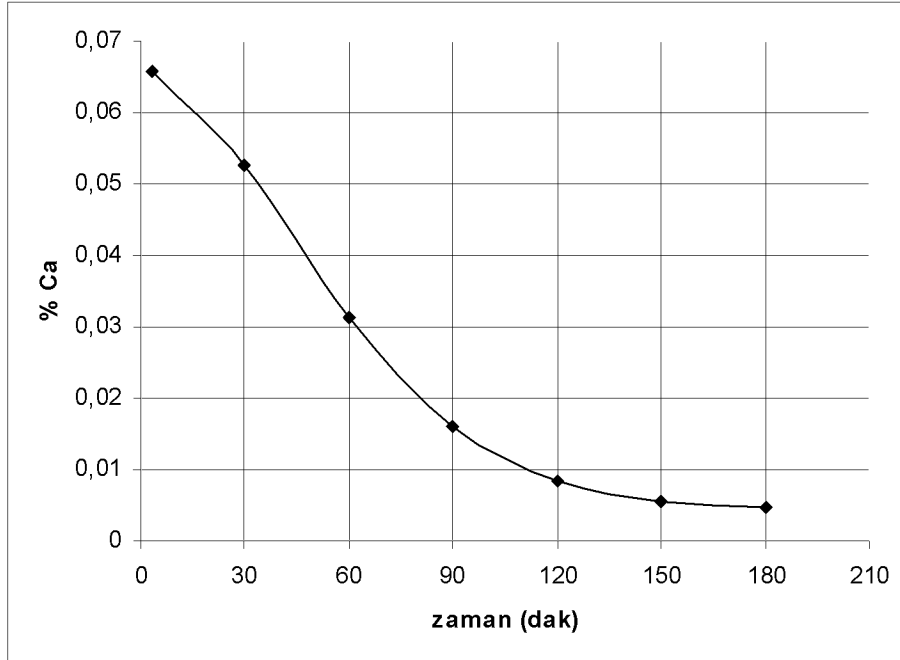
% 11,05 Ca  
% 49,65 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,76 Na

## Ek B.24

Deney No: 24

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %30 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : %0,3 (3,3752 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 7 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 20,48

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
3	0,0658
30	0,0526
60	0,0313
90	0,0159
120	0,0085
150	0,0054
180	0,0047



Şekil B.24: 24. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

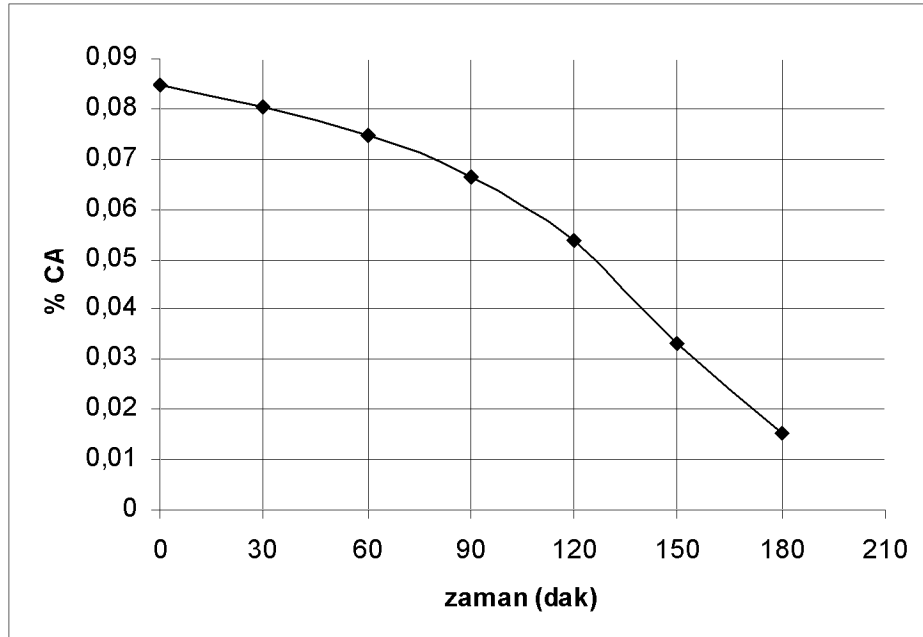
% 11,02 Ca  
% 48,81 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,56 Na

## Ek B.25

Deney No: 25

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %10 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 3 saat  
Aşı Kristali : Yok  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,24

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
30	0,0802
60	0,0749
90	0,0664
120	0,0537
150	0,0334
180	0,0151



Şekil B.25: 25. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

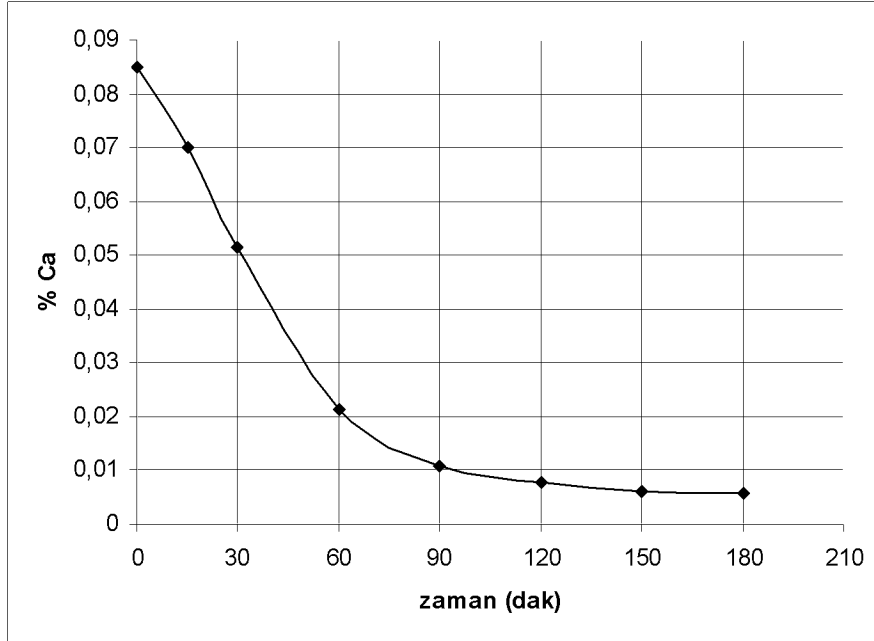
% 11,13 Ca  
% 48,86 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,07 Na

## Ek B.26

Deney No: 26

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %10 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 1 dakika  
Aşı Kristali : %0.5 (5,6249 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 20,08

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
15	0,0700
30	0,0515
60	0,0213
90	0,0108
120	0,0079
150	0,0061
180	0,0058



Şekil B.26: 26. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

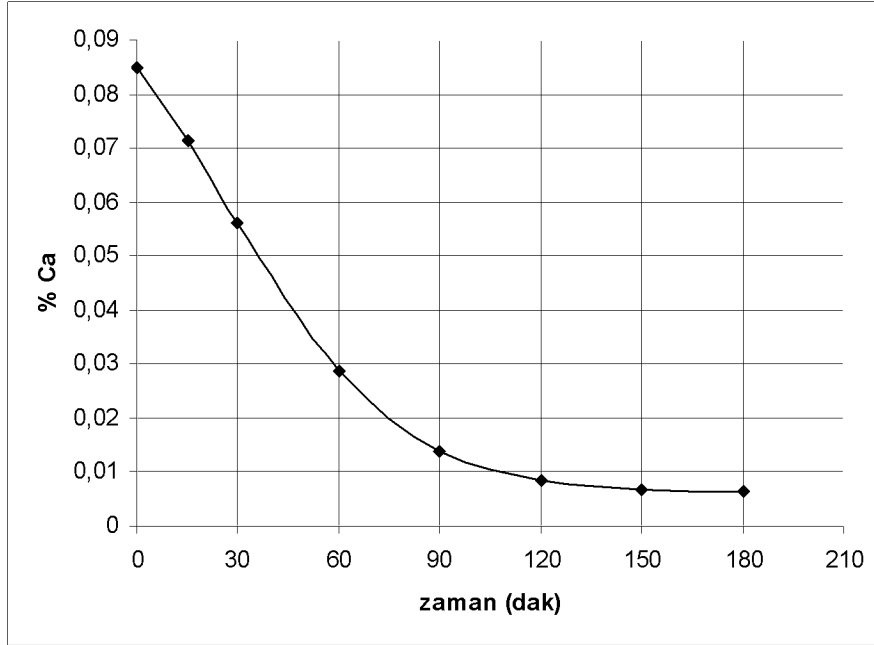
Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:  
% 10,93 Ca  
% 49,37 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,84 Na

## Ek B.27

Deney No: 27

Sıcaklık : 95°C  
Karıştırma Hızı : 350 dev/dak  
Ultrasonik güç : %10 amplitüt  
Ultrasonik Güç Uygulama Süresi : 30 saniye  
Aşı Kristali : %0.5 (5,6251 g)  
Su : 515 g  
Boraks dekahidrat : 597 g  
CaCl<sub>2</sub> çözeltisi : 10 ml  
% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 19,73

Zaman(dak)	%Ca (ağ)
0	0,0848
15	0,0714
30	0,0561
60	0,0286
90	0,0138
120	0,0084
150	0,0068
180	0,0063



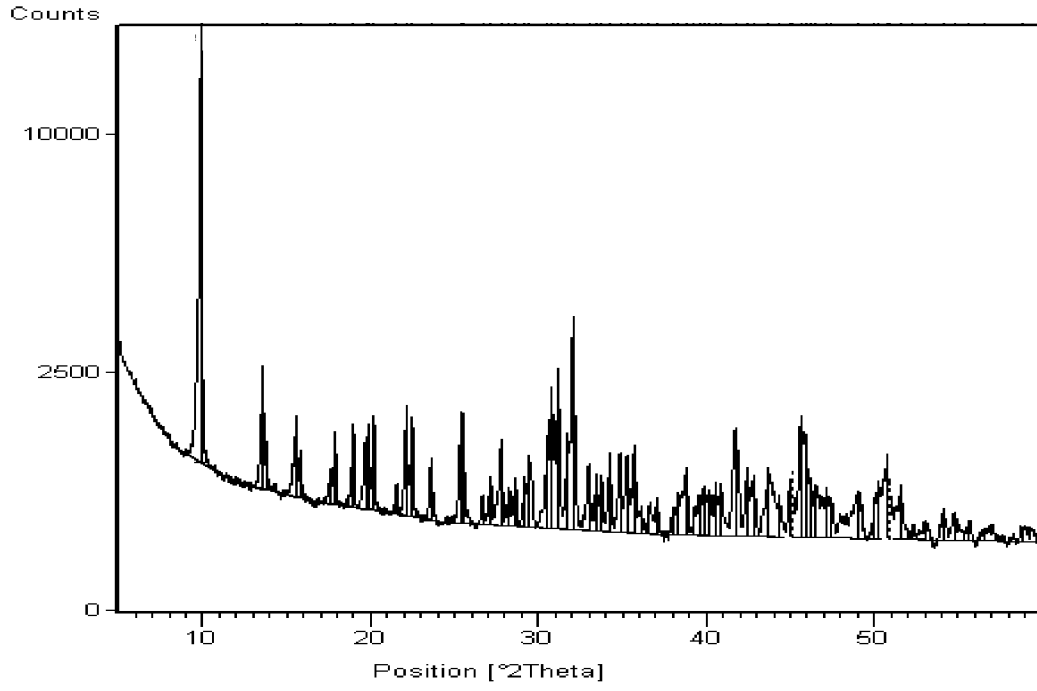
Şekil B.27: 27. Deney Zamana Karşı Çözeltide Kalan Kalsiyum İyon Grafiği

Deney Sonunda Çöken Probertitin Analiz Sonuçları:

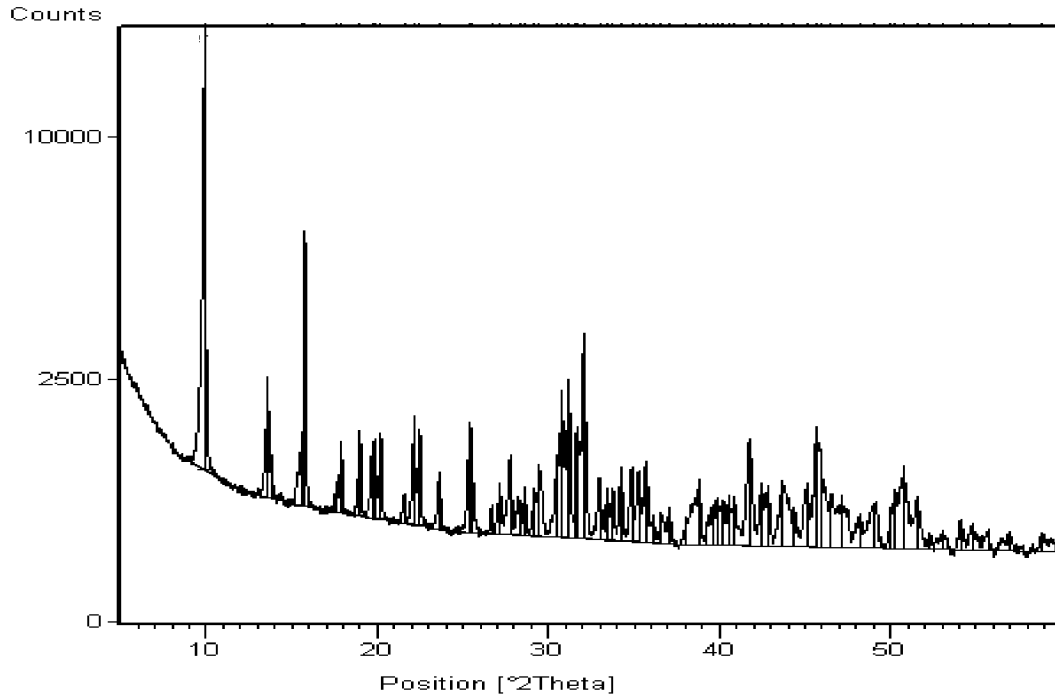
% 11,03 Ca  
% 49,44 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
% 7,73 Na

EK C

Ek C.1

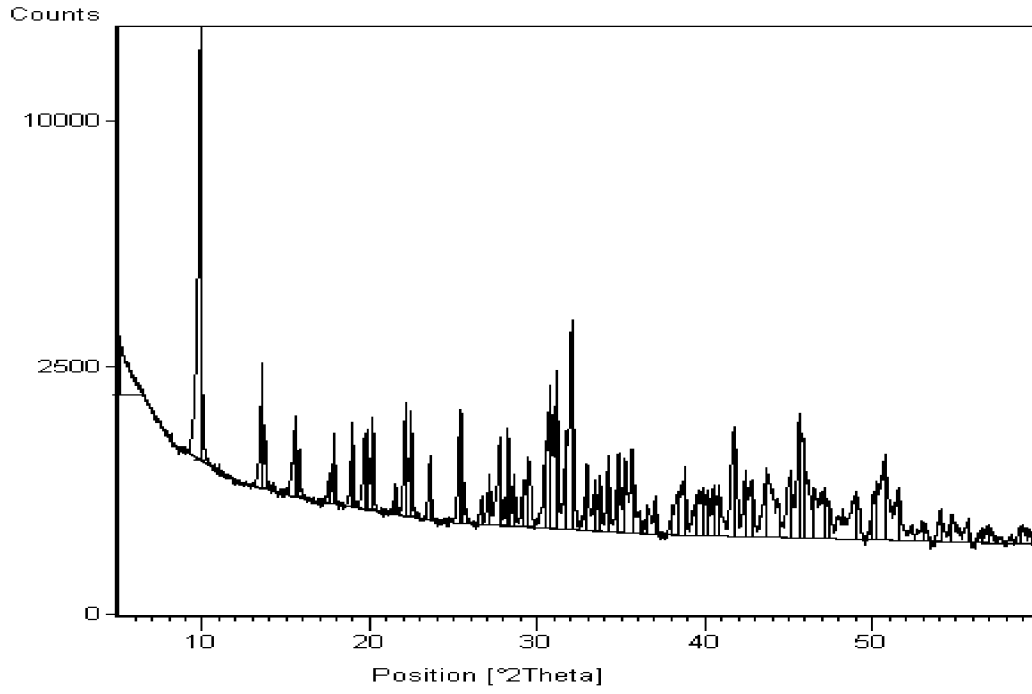


Şekil C.1: 1. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

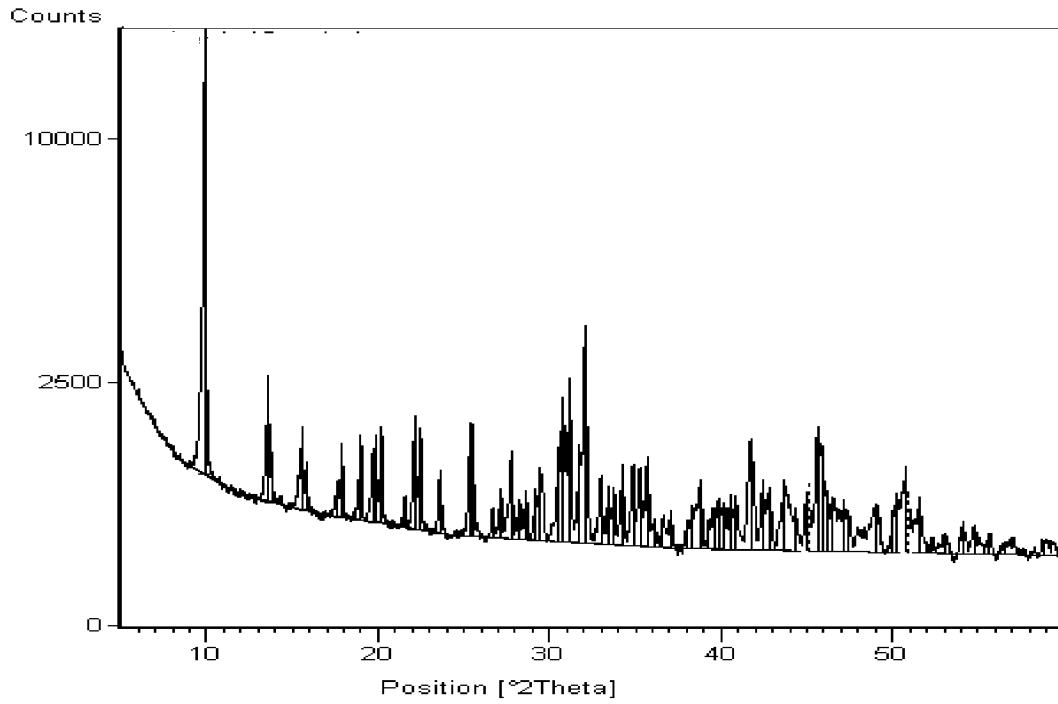


Şekil C.2: 2. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

## Ek C.2

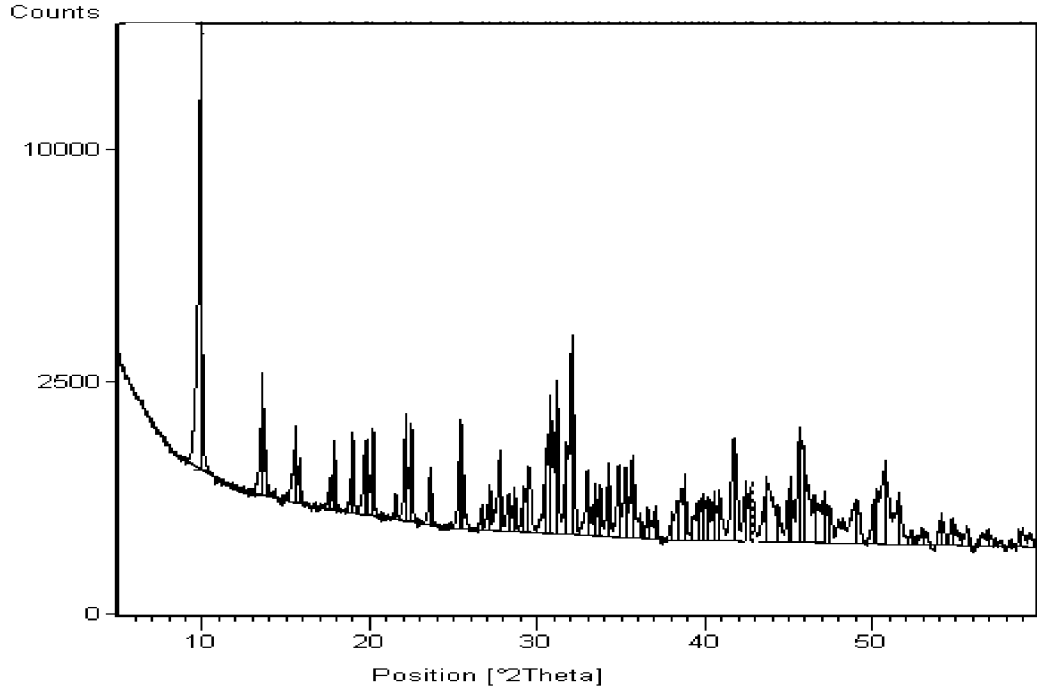


**Şekil C.3:** 3. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

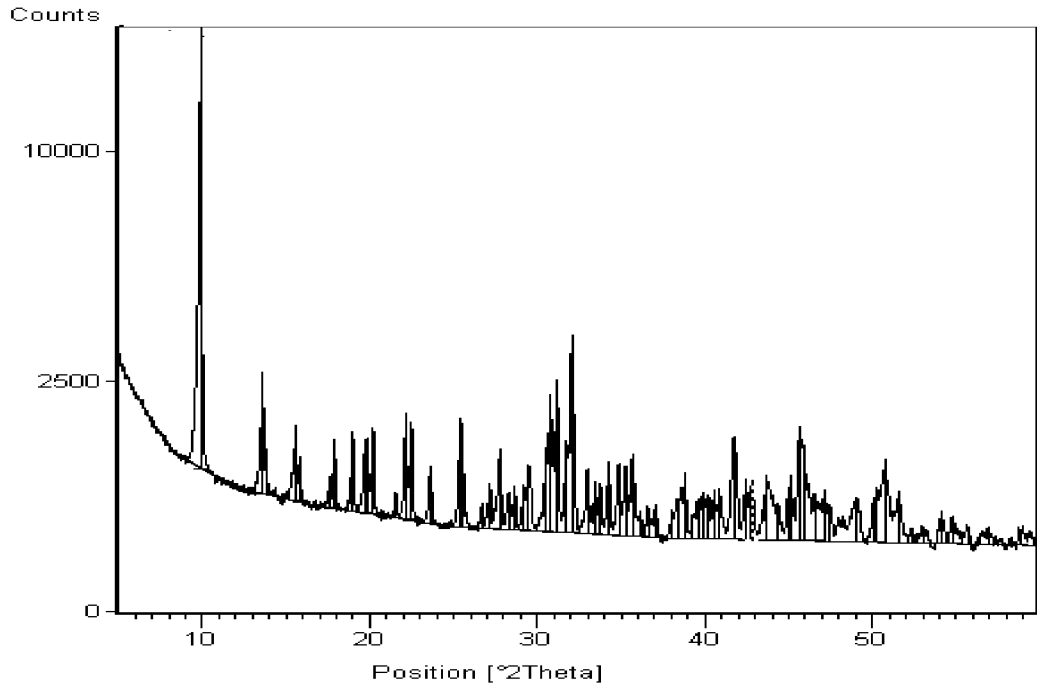


**Şekil C.4:** 4. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

### Ek C.3

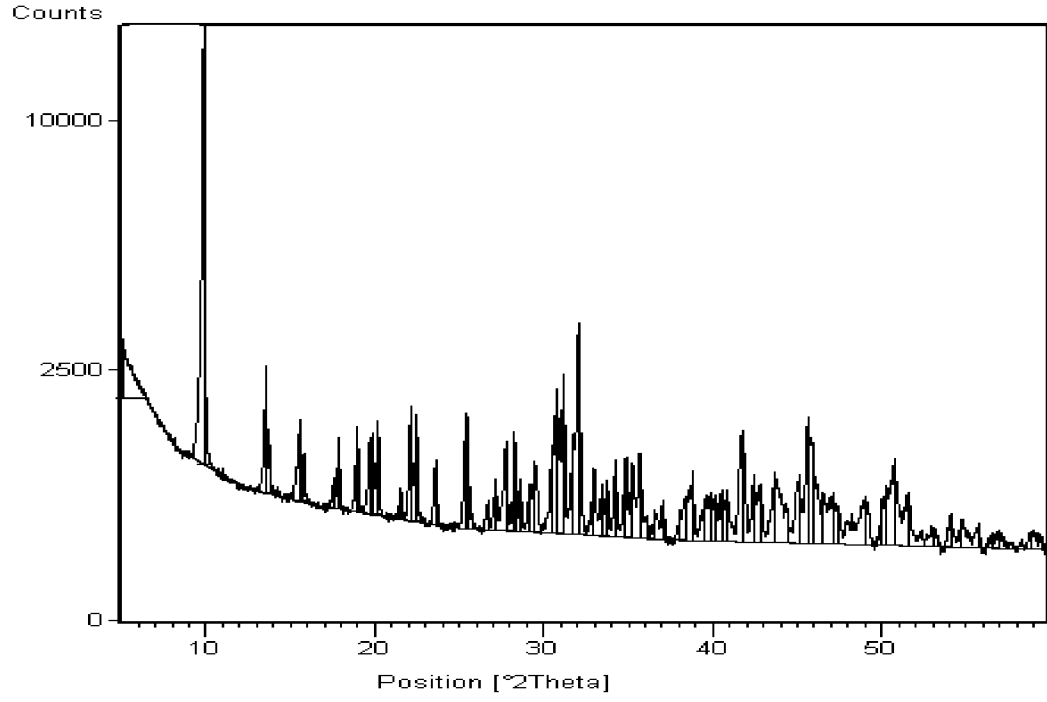


**Şekil C.5:** 5. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

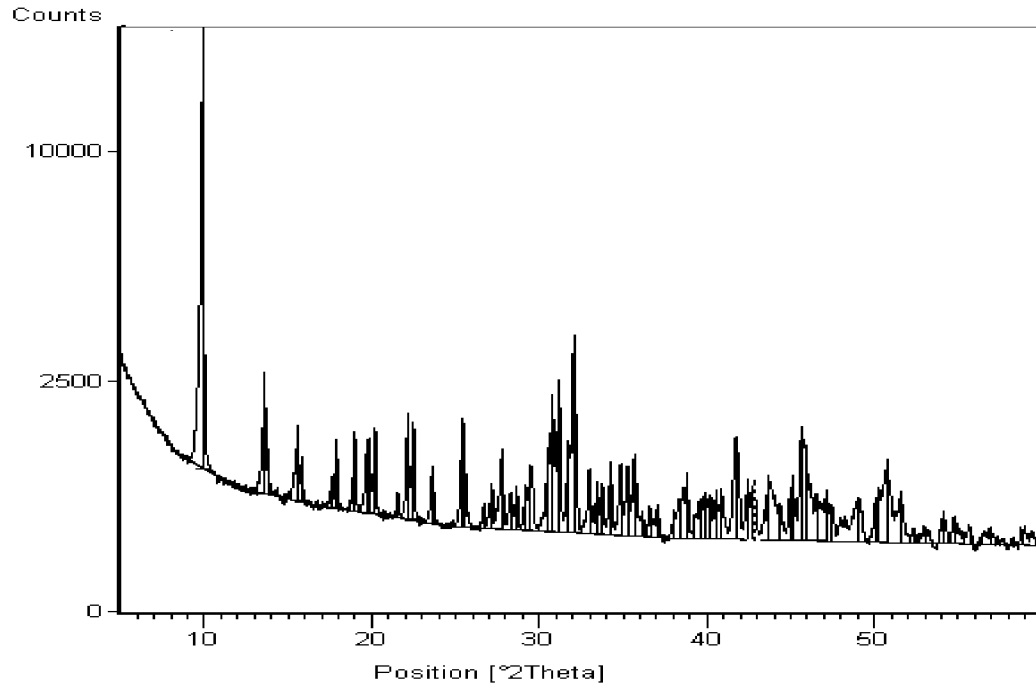


**Şekil C.6:** 6. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

#### Ek C.4

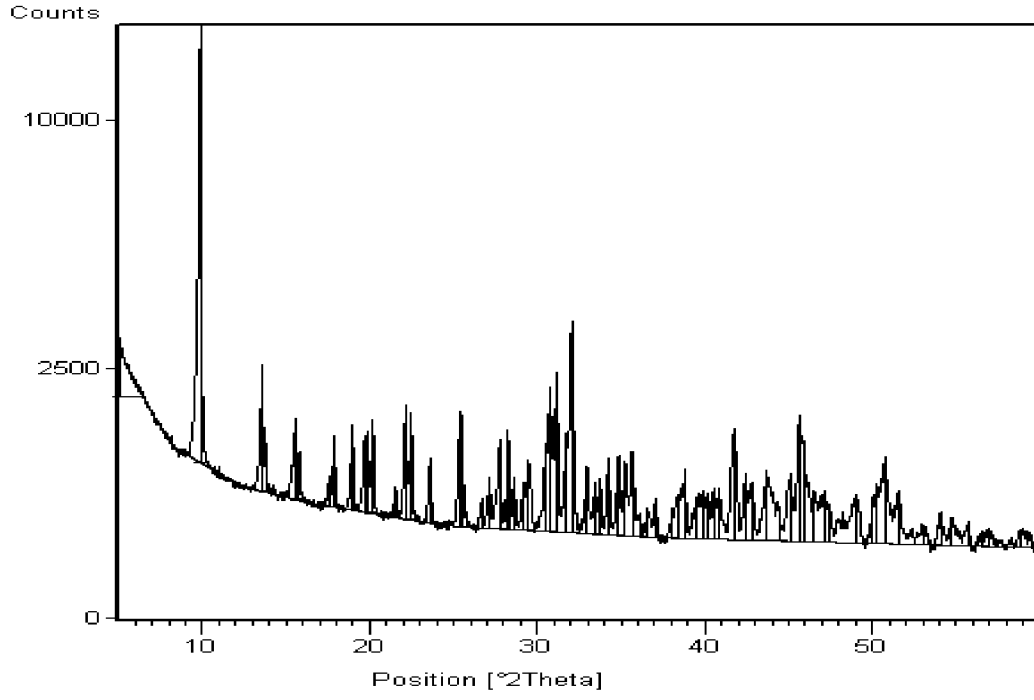


**Şekil C.7:** 7. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

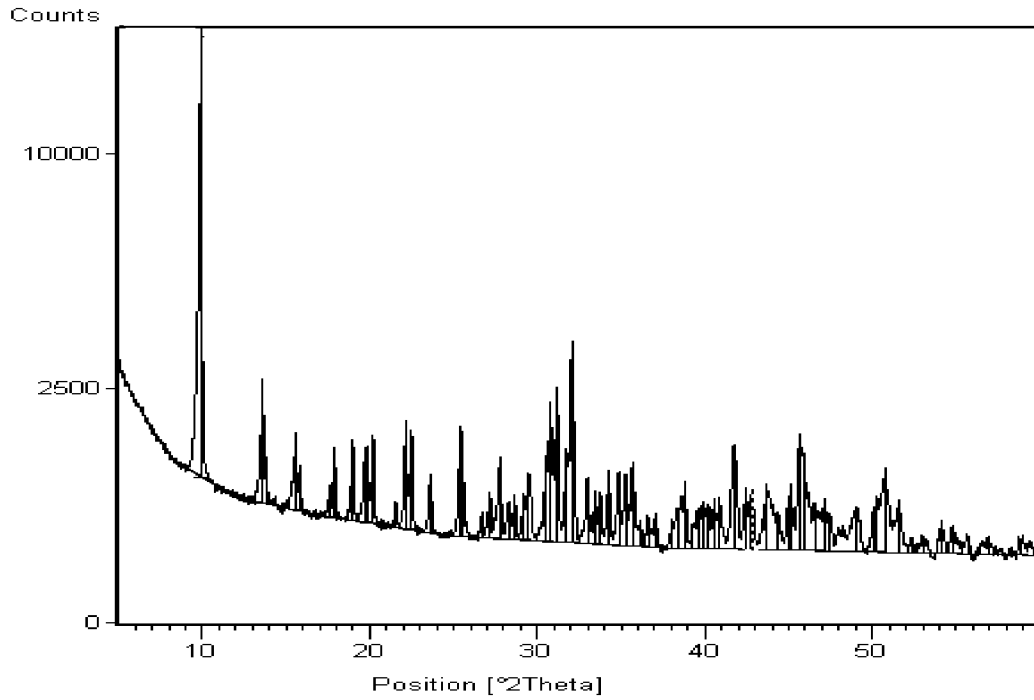


**Şekil C.8:** 8. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

### Ek C.5

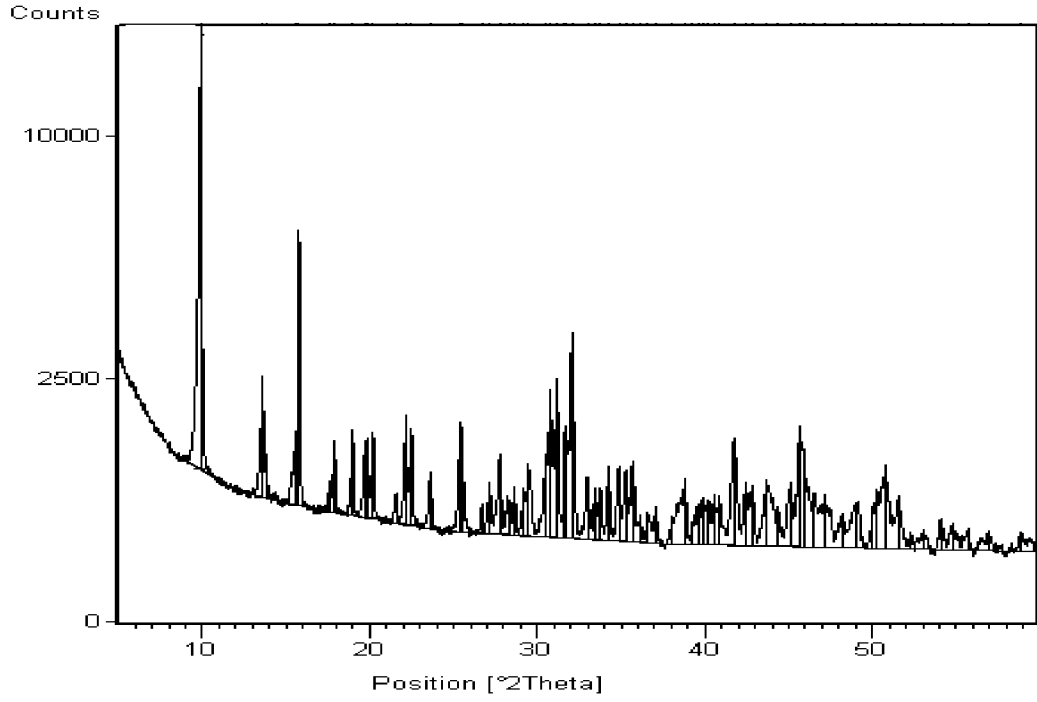


**Şekil C.9:** 9. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

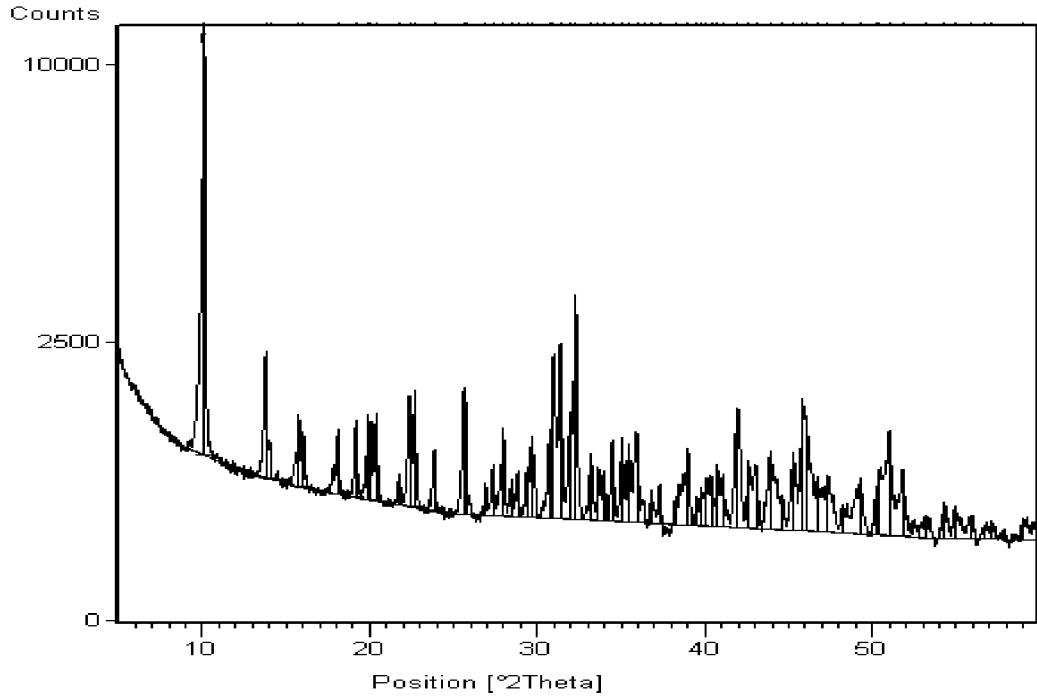


**Şekil C.10:** 10. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

Ek C.6

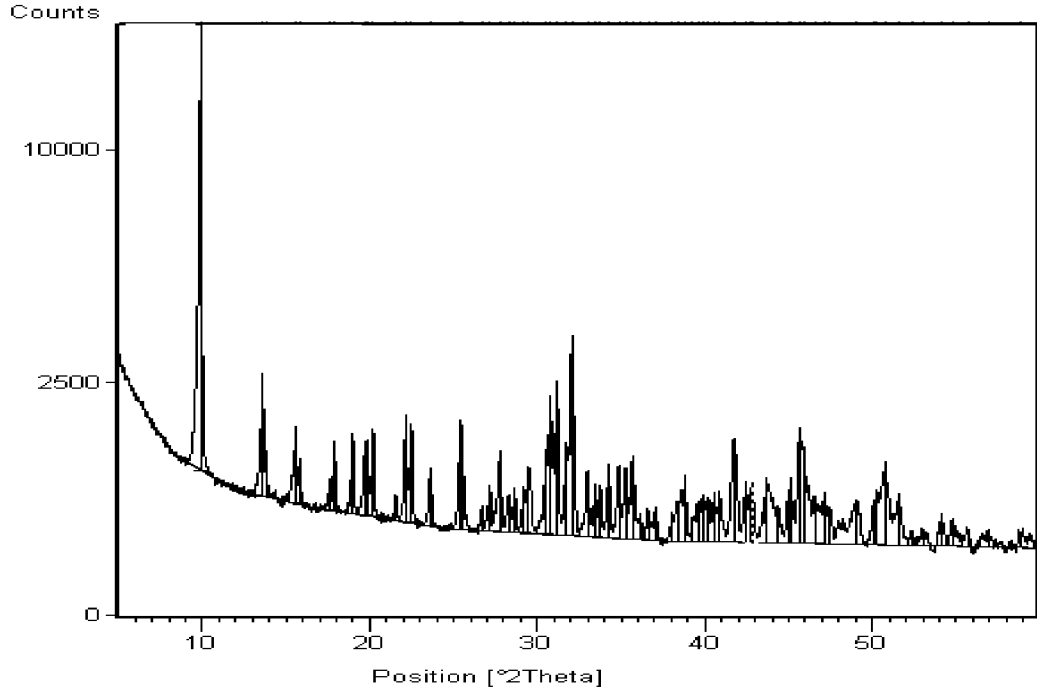


Şekil C.11: 11. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

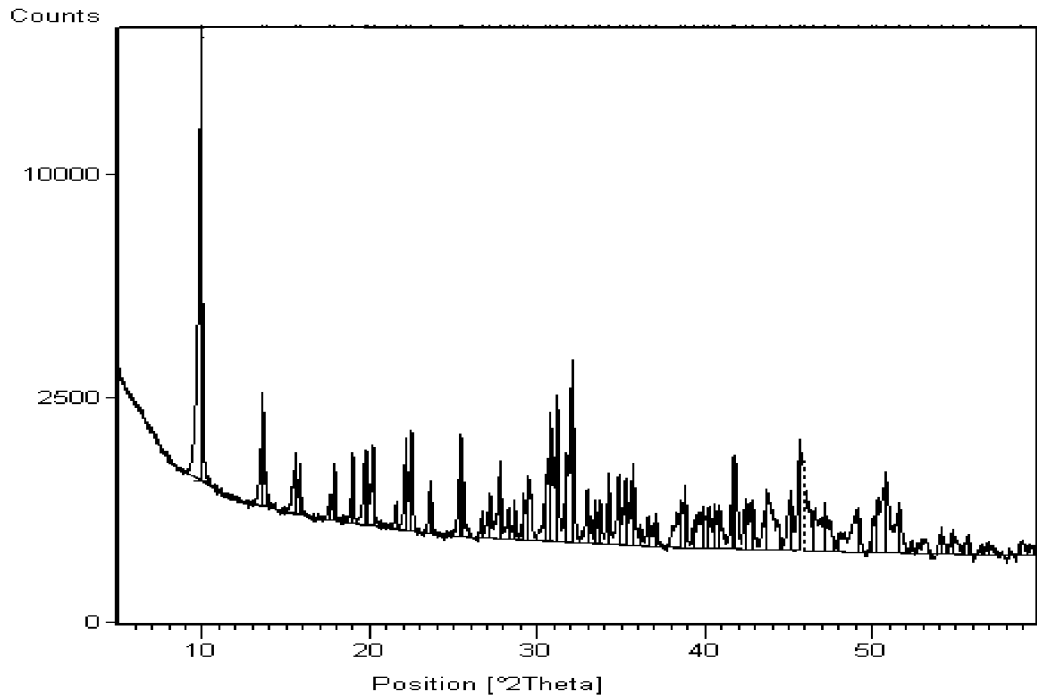


Şekil C.12: 12. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

Ek C.7

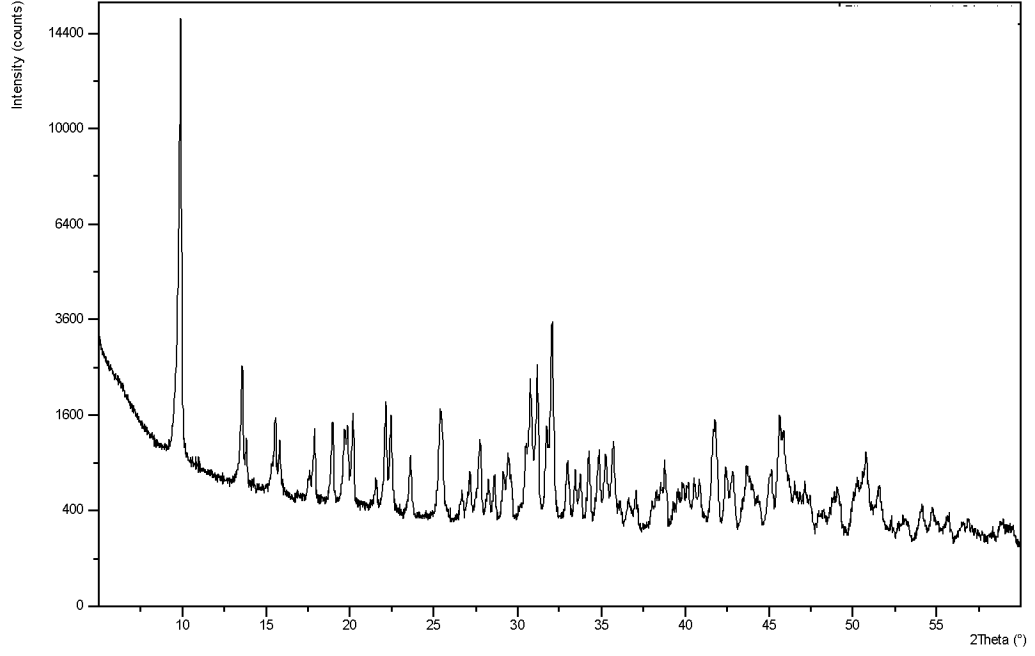


Şekil C.13: 13. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-ışınları Kırınım Analizi Sonucu

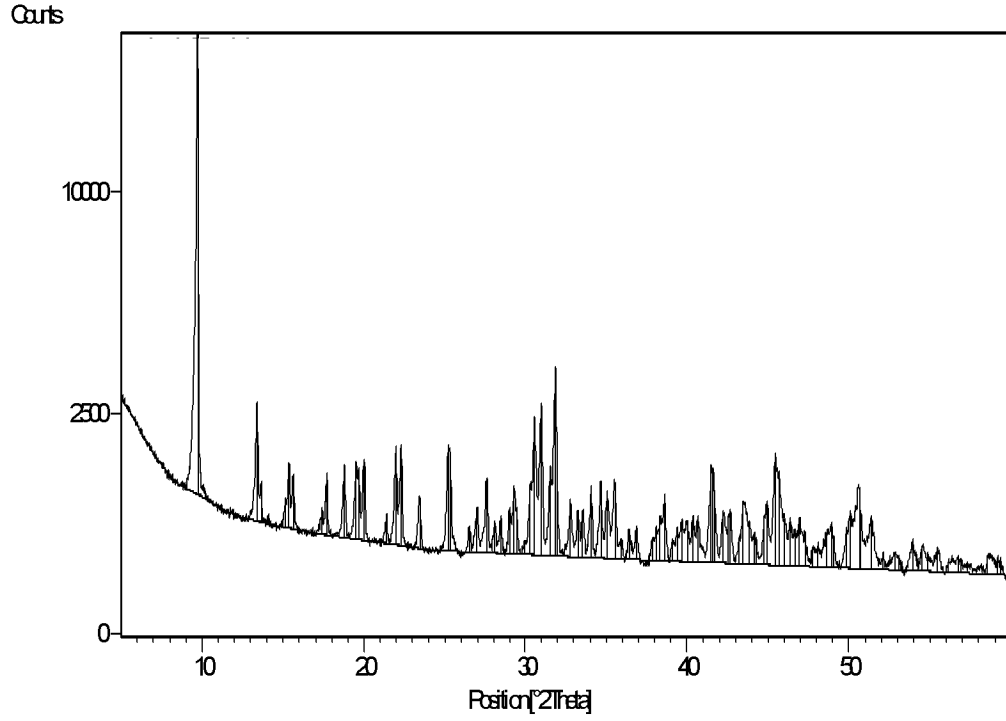


Şekil C.14: 14. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-ışınları Kırınım Analizi Sonucu

## Ek C.8

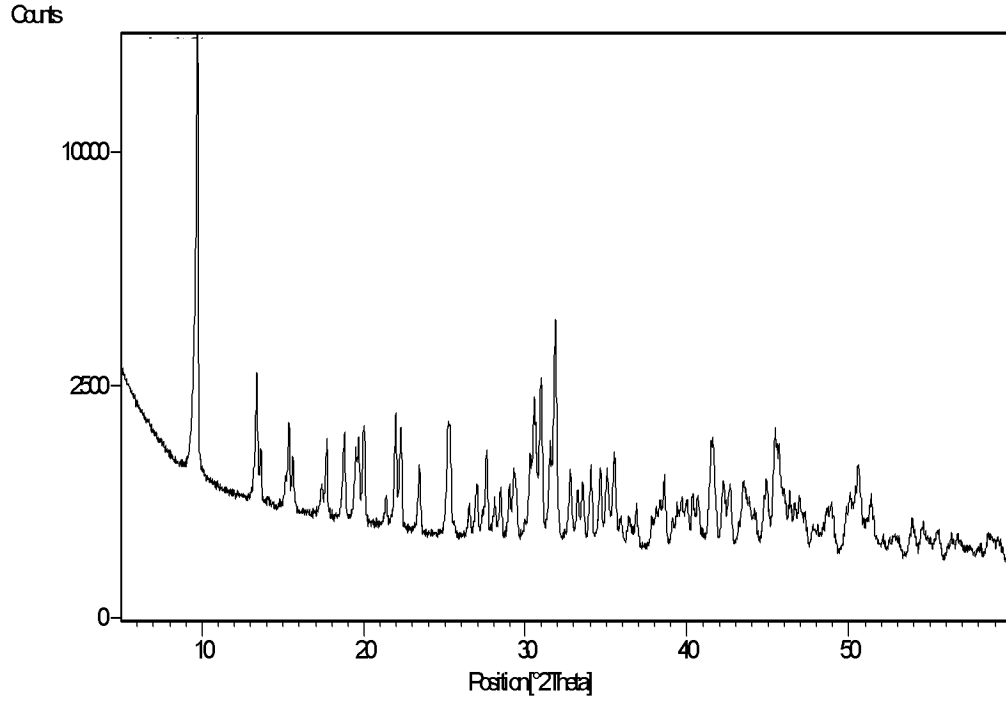


**Şekil C.15:** 15. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

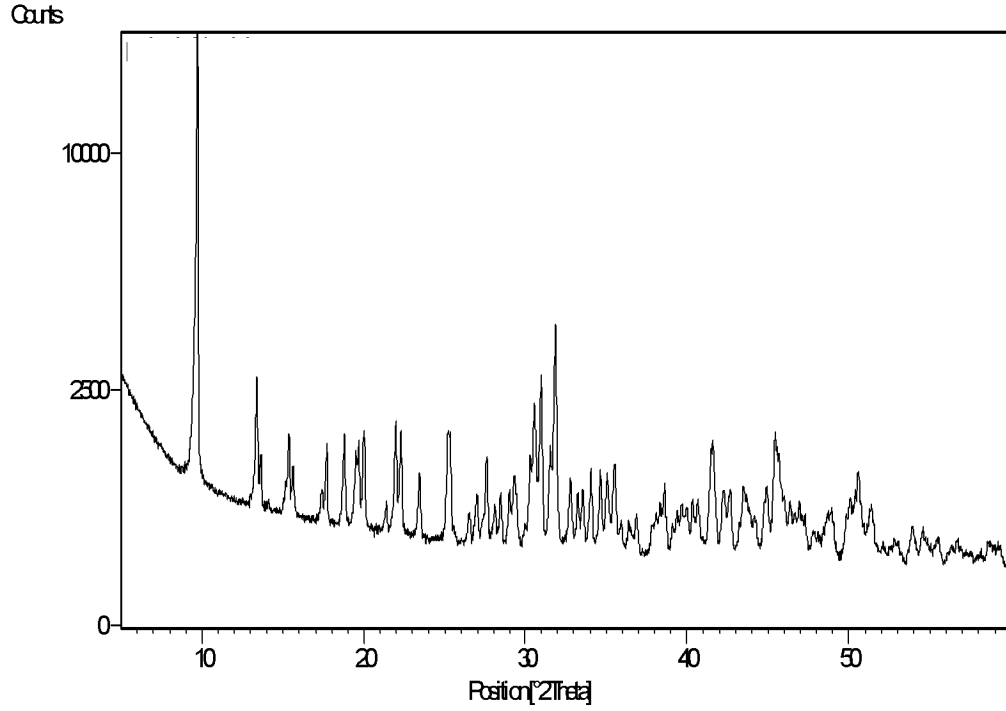


**Şekil C.16:** 16. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

Ek C.9

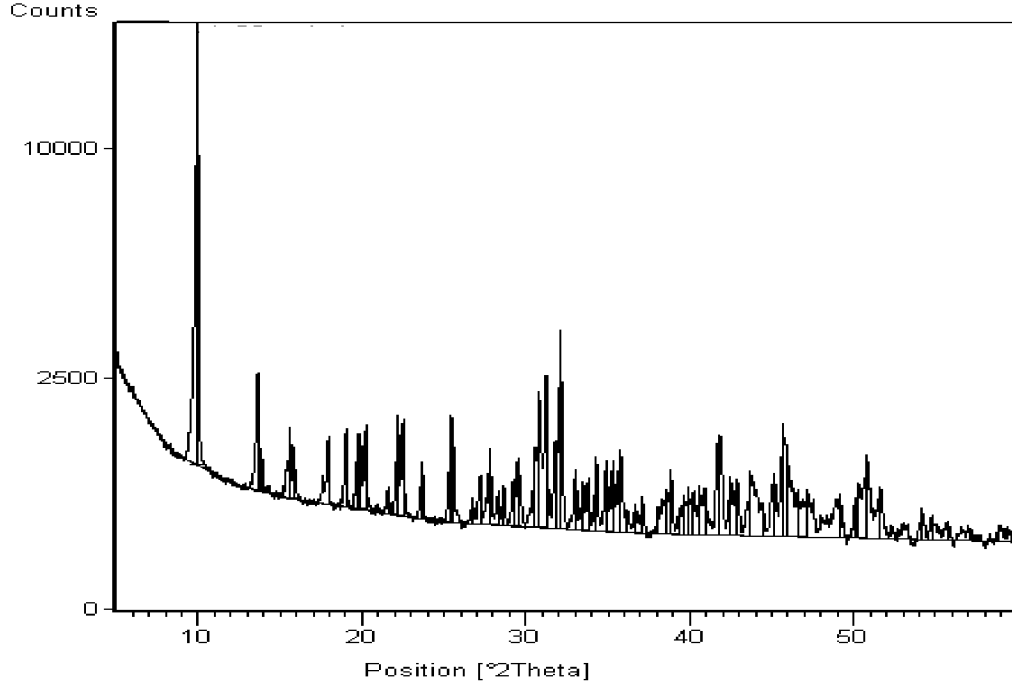


Şekil C.17: 17. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

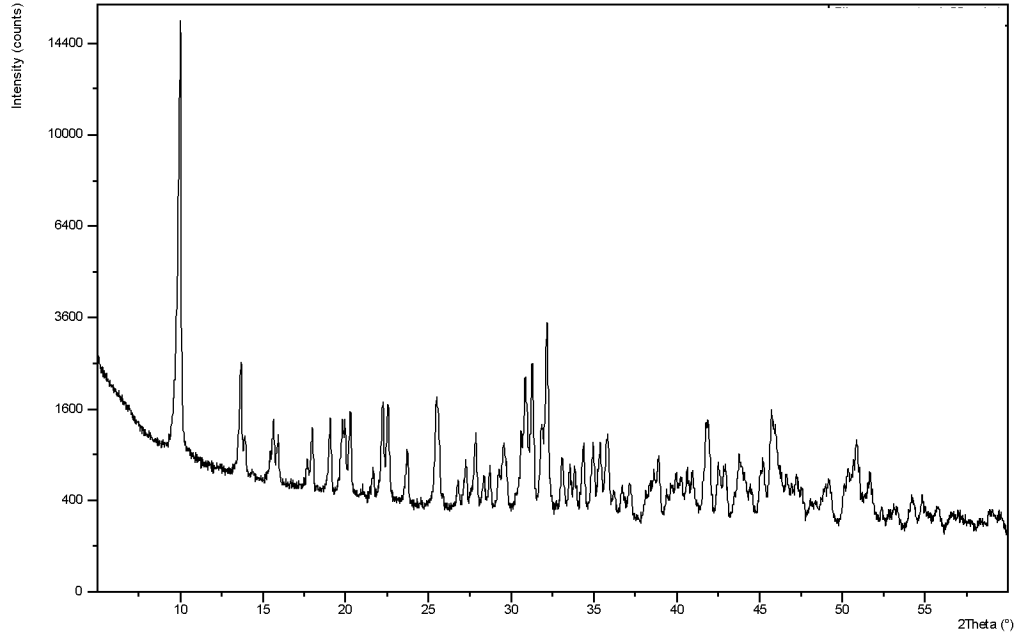


Şekil C.18: 18. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

## Ek C.10

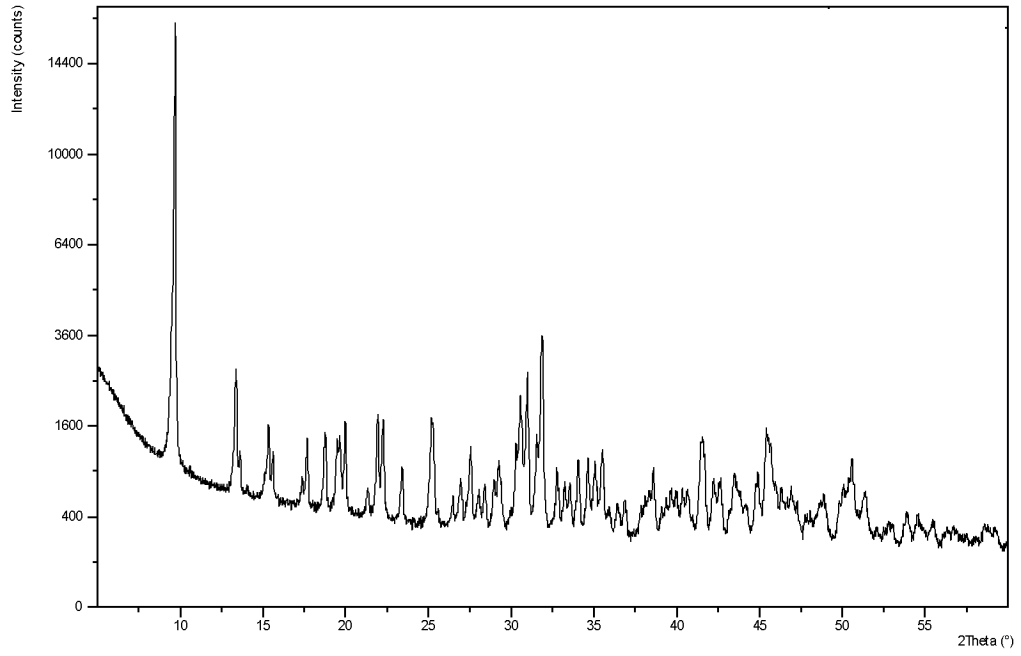


**Şekil C.19:** 19. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

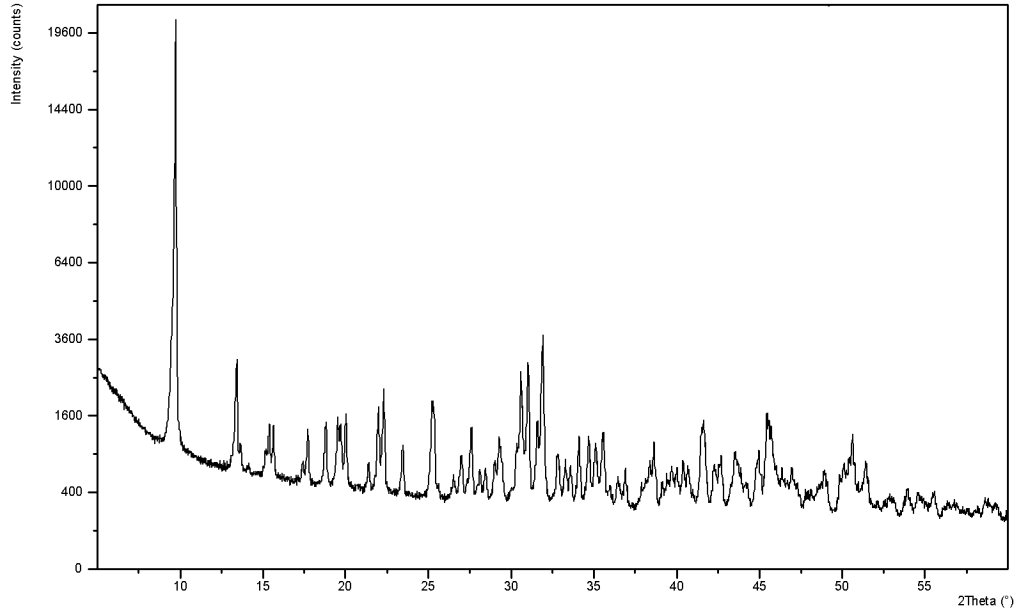


**Şekil C.20:** 20. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

## Ek C.11

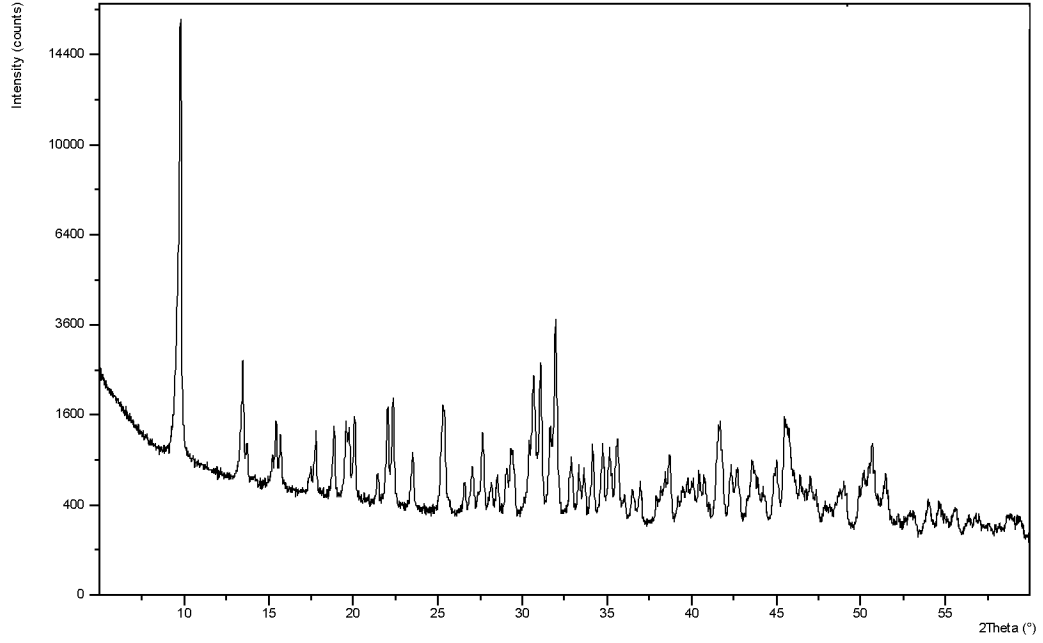


**Şekil C.21:** 21. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

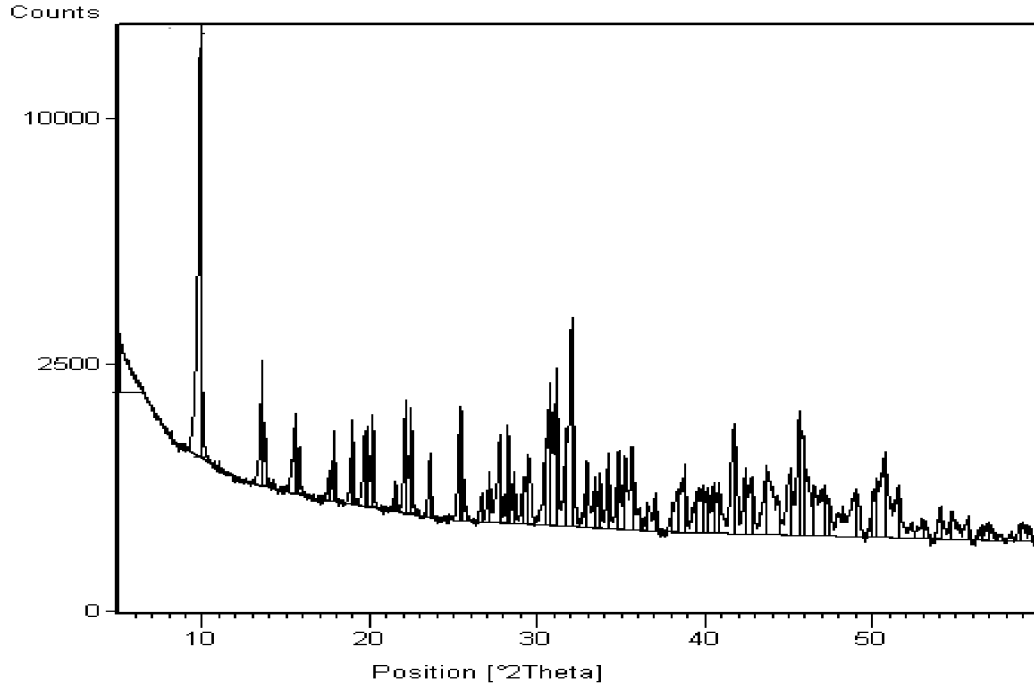


**Şekil C.22:** 22. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

## Ek C.12

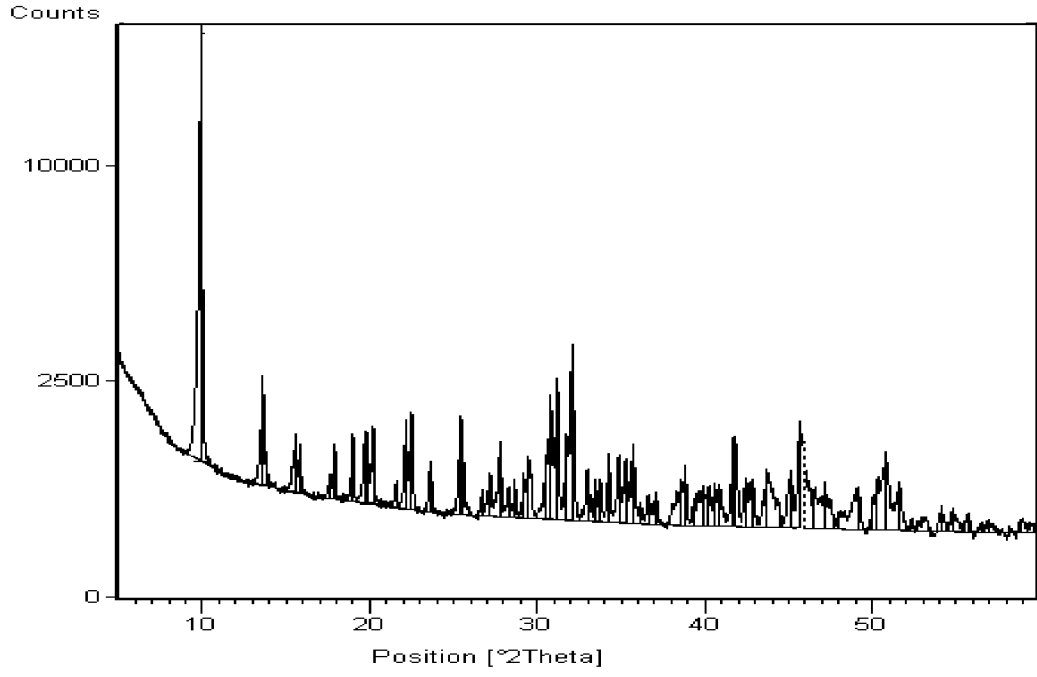


**Şekil C.23:** 23. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

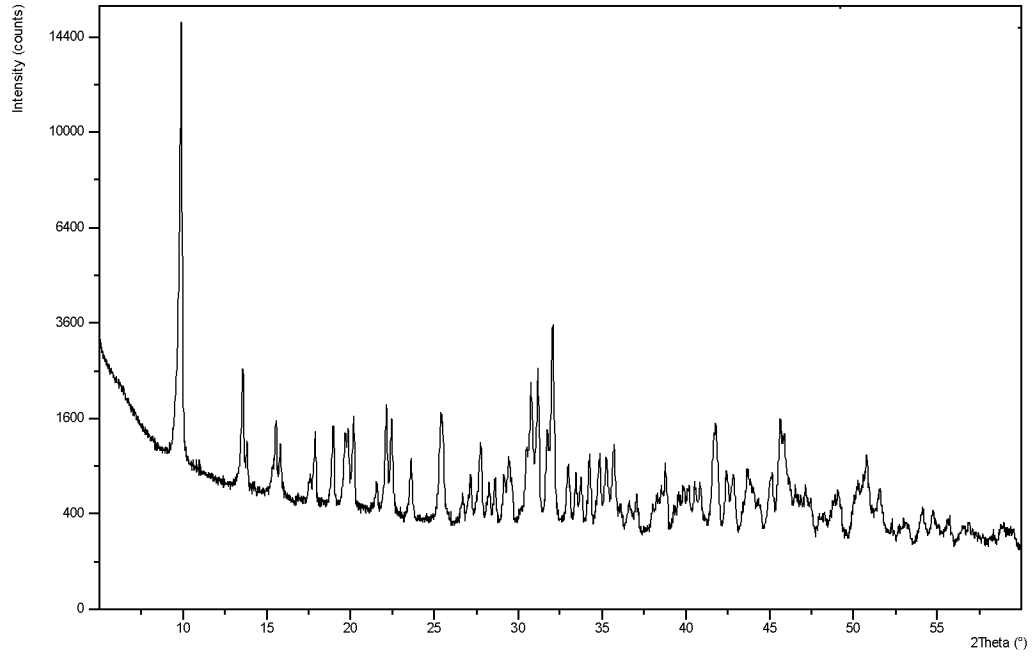


**Şekil C.24:** 24. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

### Ek C.13

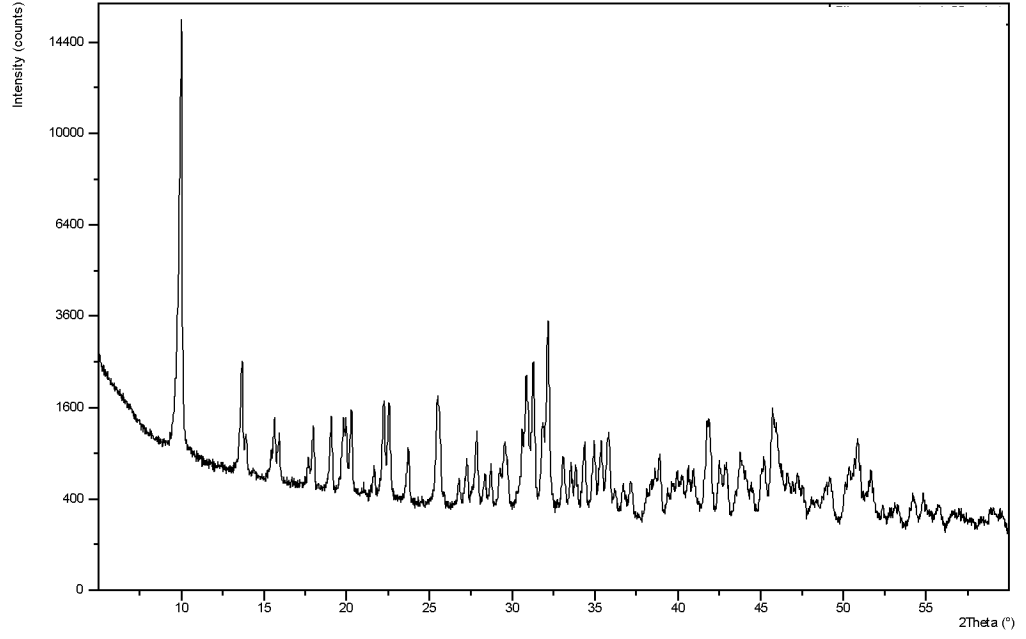


**Şekil C.25:** 25. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu



**Şekil C.26:** 26. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-Işınları Kırınım Analizi Sonucu

## Ek C.14



**Şekil C.27:** 27. Deney Sonunda Elde Edilen Katının X-ışınları Kırınım Analizi Sonucu

## **ÖZGEÇMİŞ**

Özsev TURAN, 1982'de İzmir'de doğdu. İlk öğrenimini Zübeyde Hanım İlkokulu'nda, ortaöğrenimi ise Bornova Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2000 senesinde YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek öğrenime başladı. 2005 senesinde aynı fakülteden kimya mühendisi olarak mezun oldu. Aynı sene İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programı, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.