



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**HİDROMETALURJİK YÖNTEM KULLANILARAK
STRONSIYUM SÜLFATİ STRONSIYUM KARBONATA VE
STRONSIYUM OKZALATA DÖNÜŞTÜRME
KİNETİĞİ**

MERT ZORAĞA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU

II. Danışman

Yard. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN

Haziran, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 02/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliğı Anabilim Dalı Doktora Programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



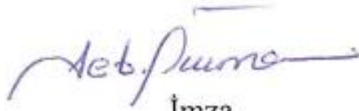
İmza
Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



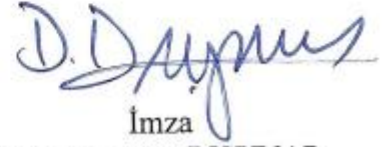
İmza
Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza
Prof. Dr. İ. Servet TİMUR
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



İmza
Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



İmza
Doç. Dr. Derya DIŞPINAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 17344 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim süresince ilgi, destek, hoşgörü ve sabrını esirgemeyen, ilkeli bir bilim insanı olma felsefesinin önemini aşıl原因, bilimsel yönlendirmeleri ile her zaman yanımda olan sayın hocam Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU'na,

Akademik hayata adım attığım günden beri ilgi her türlü destek ve yardımını esirgemeyen ve hep yanımda olan sayın Yard. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN'a ve üzerimde emeği olan tüm öğretim üyelerine,

Doktora çalışmalarım sırasında yardımları ile hep yanımda olan sayın Yard. Doç. Dr. Ahmet Orkun KALPAKLI' ya ve sayın Yard. Doç. Dr. Sedat İLHAN' a,

Çalışma hayatımın ilk gününden itibaren destek olan ve beraber olmaktan mutluluk duyduğum tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,

2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında çalışmama destek sağlayan TÜBİTAK-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na (BİDEB) şükranlarımı sunarım.

Hiç bir fedakarlıktan kaçınmadan daima yanımda olarak bugünlere gelmemi sağlayan, haklarını asla ödeyemeyeceğim aileme ve her zaman yanımda olan, beni destekleyen sevgili eşim Tuğba ZORAĞA' ya şükran ve minnetlerimi sunarım.

Haziran, 2015

Mert ZORAĞA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	xii
SİMGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. DÜNYADA SELESTİT MİNERALİ REZERVLERİ VE CEVHER ÜRETİMİ ...	3
2.2. STRONSIYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ	4
2.2.1. Karbonla İndirgeme Yöntemi (Siyah Kül Yöntemi)	4
2.2.2. Sodyum Karbonat Çözeltisiyle Dönüşüm Yöntemi (Doğrudan Dönüşüm Yöntemi).....	4
2.2.3. Diğer Üretim Yöntemleri	5
2.3. ÖNEMLİ STRONSIYUM BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI.....	5
2.4. STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM KARBONATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ÇALIŞMALAR	6
2.5. STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM OKZALATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ÇALIŞMALAR	13
3. MALZEME VE YÖNTEM	18
3.1. DENEY DÜZENEGİ.....	18
3.2. DENEYLERİN YAPILIŞI	20
3.3. SELESTİT KONSANTRESİNİN FRAKSİYONLANDIRILMASI.....	21
3.4. AC'NİN SUDA HİDROLİZLENEREK ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM KARBONATA DÖNÜŞÜMÜ	21
3.4.1. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Çözeltilerin Hazırlanması.....	21

3.4.2. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerdeki NH_3 , CO_3^{2-} ve HCO_3^- Miktarlarının Belirlenmesi	22
3.4.3. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a Dönüşüm Reaksiyonunun Gerçekleşmesinde Reaktif Bileşenin Belirlenmesi	23
3.4.4. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, Reaktif Bileşen Konsantrasyonunun ve Selestit Konsantrasyonunun Tane Boyutunun Etkilerinin Belirlenmesi.....	23
3.5. DİAMONYUM OKZALAT MONOHİDRATIN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM OKZALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ	24
3.5.1. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Çözelti Hazırlanması	24
3.5.2. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerdeki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in Toplam Miktarının Belirlenmesi.....	24
3.5.3. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, Çözeltideki Reaktif Bileşenin Konsantrasyonunun ve Selestit Konsantrasyonunun Tane Boyutunun Etkilerinin Belirlenmesi.....	25
3.5.4. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine Çözeltideki Reaktif Bileşenin Konsantrasyonunun ve Selestit Konsantrasyonunun Tane Boyutunun Azaltılmasının Etkilerinin Belirlenmesi	25
3.5.5. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine SrSO_4 : $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Mol Oranının Etkisinin Belirlenmesi.....	26
3.5.6. SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilere NH_3 İlavesinin Etkisinin Belirlenmesi	26
3.6. OKZALİT ASİTİN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN ASİT STRONSIYUM OKZALATA DÖNÜŞÜMÜ.....	27
3.6.1. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Çözelti Hazırlanması	27
3.6.2. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerdeki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Bileşenlerinin Toplam Miktarının Belirlenmesi.....	27
3.6.3. $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Sentezi.....	27
3.6.4. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Çözünme Davranışının Belirlenmesi	28
3.6.5. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Çözünme Miktarının ve Katı Reaktan Tanelerinin Yüzeyinde Koruyucu Tabaka Oluşturmasının Etkilerinin Belirlenmesi.....	28

3.6.6. $H_2C_2O_4$ 'in Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde $SrSO_4$ 'ın $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, Çözeltilerin Hazırlanması Sırasında Çözündürülen $H_2C_2O_4$ Miktarının ve Selestit Konsantresinin Tane Boyutunun Etkilerinin Belirlenmesi	29
3.7. X – IŞINLARI FLUORESANS SPEKTROSKOPİSİ (XRF) ANALİZLERİ	30
3.8. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP – OES) ANALİZLERİ	30
3.9. X –IŞINLARI DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZLERİ	30
3.10. SİMÜLTANE TERMOGRAVİMETRİ – DİFERANSİYEL TERMAL – KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (TGA – DTA – MS) ANALİZLERİ.....	31
3.11. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) ANALİZLERİ.....	31
4. BULGULAR	32
4.1. SELESTİT KONSANTRESİ.....	32
4.2. AC'NİN SUDA HİDROLİZLENEREK ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM KARBONATA DÖNÜŞÜMÜ	34
4.2.1. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşümü Üzerine Reaktif Bileşenin Etkisi	34
4.2.2. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşüm Kinetiği	51
4.2.2.1. AC'nin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşümü Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	52
4.2.2.2. AC'nin Suda hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşümü Üzerine Sıcaklığın ve CO_3^{2-} İyonlarının Konsantrasyonunun Etkisi.....	54
4.2.2.3. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşümü Üzerine Selestit Konsantresinin Tane Boyutunun Etkisi.....	60
4.3. DİAMONYUM OKZALAT MONOHİDRATIN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM OKZALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ	61
4.3.1. Diamonyum Okzalit Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşümü Üzerine Çözeltideki Bileşenlerin Etkisi.....	61
4.3.2. Diamonyum Okzalit Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşüm Kinetiği.....	71

4.3.2.1. Diamonyum Okzalit Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşümü Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi.....	73
4.3.2.2. Diamonyum Okzalit Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşümü Üzerine Sıcaklığın ve Okzalit İyonlarının Konsantrasyonunun Etkisi.....	74
4.3.2.3. Diamonyum Okzalit Monohidrat Çözeltilerinde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşümü Üzerine Selestit Konsantrasyonunun Tane Boyutunun Etkisi	83
4.3.2.4. Diamonyum Okzalit Monohidrat Çözeltilerinde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşümü Üzerine Amonyum Okzalit Monohidrat Çözeltilerinin Oda Sıcaklığındaki Çözünürlüğünün Üzerindeki Konsantrasyonlarının Etkisi	84
4.4. OKZALİK ASİTİN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN ASİT STRONSIYUM OKZALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ	87
4.4.1. Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşümü Üzerine Çözelti Bileşenlerinin Etkisi	87
4.4.2. Asit Stronsiyum Okzalit Monohidratın Karakterizasyonu, Okzalik Asitli ve Sulu Çözeltilerde Çözünme Davranışı	90
4.4.3. Stronsiyum Sülfatın Okzalik Asitin Suda Çözündürülerek Hazırlanan Çözeltiler İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Reaksiyon Ürünlerinin İrdelenmesi .	94
4.4.4. Asit Stronsiyum Okzalit Hidratın Okzalik asit ve Sulu Çözeltilerdeki Davranışı	96
4.4.5. Stronsiyum Sülfatın Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Reaksiyon Mekanizması	109
4.4.6. Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşüm Kinetiği	117
4.4.6.1. Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşümü Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	118
4.4.6.2. Okzalik Asitin Suda çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşümü Üzerine Sıcaklığın ve 1 L Çözeltide Çözündürülen Okzalik Asit Miktarının Etkisi	119
4.4.6.3. Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalit Monohidrata Dönüşümü Üzerine Selestit Konsantrasyonunun Tane Boyutunun Etkisi	128

4.5. AC, DİAMONYUM OKZALAT MONOHİDRAT VE OKZALİK ASİTİN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARININ KİNETİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ	130
4.5.1. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşüm Reaksiyonunun Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi.....	130
4.5.2. Diamonyum Okzalat Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşüm Reaksiyonunun Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi	144
4.5.3. Okzalik Asidin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asidik Stronsiyum Okzalata Dönüşüm Reaksiyonunun Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi	145
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	165
5.1. SELESTİT KONSANTRESİ İLE İLGİLİ SONUÇLAR.....	165
5.2. AC'NİN SUDA HİDROLİZLENEREK ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM KARBONATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ SONUÇLAR.....	165
5.3. DİAMONYUM OKZALAT MONOHİDRATIN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM OKZALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ SONUÇLAR.....	169
5.4. OKZALİK ASİTİN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN ASİT STRONSIYUM OKZALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ SONUÇLAR.....	172
KAYNAKLAR	178
ÖZGEÇMİŞ.....	184

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 3.1:** Deney düzeneği (1-termostat 2-cam reaktör 3-sıcaklık ölçer 4-mekanik karıştırıcı 5-teflon kaplı karıştırma kolu 6-bullu soğutucu 7-numune alma aparatı 8-sıcaklık sensörü) [54, 55]. 19
- Şekil 3.2:** Karıştırıcı kolun şekli ve boyutları (10^{-3} m) [54, 55]. 20
- Şekil 4.1:** Selestit konsantrasyonunun - 125 + 90 μ m tane boyut aralığındaki fraksiyonunun XRD diyagramı. 33
- Şekil 4.2:** Selestit konsantrasyonu fraksiyonlarının SEM fotoğrafları. (Tane boyutu aralığı (μ m) a: - 315 + 250, b: - 180 + 150, c: - 125 + 90, d: - 45 + 38).....34
- Şekil 4.3:** AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine çözelti bileşenlerinin etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 57.58 g (SrSO_4 : 0.30 mol), Tane boyutu: - 125 + 90 μ m, Sıcaklık: 323 K, Karıştırma hızı: 500 rpm) 41
- Şekil 4.4:** AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine çözelti bileşenlerinin etkisinin belirlendiği deneylerde elde edilen katı maddelerin XRD diyagramları. (Selestit: 57.58 g(SrSO_4 : 0.3 mol), Tane boyutu: -125 + 90 μ m, AC çözeltisi: 1 L, a: 0.15 mol AC, b: 0.30 mol AC + 0.30 mol NH_3 , Sıcaklık: 323 K, Karıştırma hızı: 500 rpm). 45
- Şekil 4.5:** AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümüne çözelti bileşenlerinin etkisinin belirlendiği deneylerde elde edilen katı maddelerin havada çekilen TGA/DTA diyagramları. (Selestit: 57.58 g(SrSO_4 : 0.3 mol), Tane boyutu: -125 + 90 μ m AC çözeltisi: 1 L, a: 0.15 mol AC, b: 0.30 mol AC + 0.30 mol NH_3 , Sıcaklık: 323 K, Karıştırma hızı: 500 rpm). 45
- Şekil 4.6:** AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları.(Selestit: 2 g (0.01 mol SrSO_4), Tane boyutu: - 125 + 90 μ m, Sıcaklık: 323 K, AC: 0.3 mol, AC çözeltisi: 1 L). 53
- Şekil 4.7:** AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine sıcaklığın ve CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun etkilerinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.0104 mol SrSO_4), Tane boyutu: - 125 + 90 μ m, AC çözeltisi: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm, AC Konsantrasyonu: a: 0.1, b: 0.15, c: 0.20, d: 0.30, e: 0.40, f: 0.50 mol, g: 0.75 ve h: 1 mol).....55
- Şekil 4.8:** AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine sabit sıcaklıkta CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun etkilerinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları.(Selestit: 2 g (0.0104 mol SrSO_4), Tane boyutu: -125 + 90 μ m, AC çözeltisi: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm) 58

- Şekil 4.9:** AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine selestit konsantrasyonunun tane boyutunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.01 mol SrSO_4), AC: 0.3 mol, AC çözeltisi: 1 L, Sıcaklık: 323 K, Karıştırma hızı: 500 rpm).....61
- Şekil 4.10:** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi hazırlanan çözeltide SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine çözeltideki bileşenlerin etkisinin belirlendiği deneyeye ait $X_s - t$ diyagramı. (Selestit: 95.928 g (SrSO_4 : 0.50 mol), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.50 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 328 K, Karıştırma hızı: 500 rpm). 67
- Şekil 4.11:** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi hazırlanan çözeltide SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine çözeltideki bileşenlerin etkisinin belirlendiği deneyde elde edilen çökeltinin XRD diyagramı. (Selestit: 95.928 g (SrSO_4 : 0.50 mol), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.50 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 328 K, Karıştırma hızı: 500 rpm) 68
- Şekil 4.12:** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi hazırlanan çözeltide SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine çözeltideki bileşenlerin etkisinin belirlendiği deneyde elde edilen çökeltinin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları. (Selestit: 95.928 g (SrSO_4 : 0.50 mol), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.50 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 328 K, Karıştırma hızı: 500 rpm). 69
- Şekil 4.13:** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümüne karıştırma hızının etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.0104 mol), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.40 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K). 73
- Şekil 4.14:** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine yaklaşık sabit okzalat iyonu konsantrasyonunda sıcaklığın etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.0104 mol SrSO_4), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: a- 0.08, b- 0.16, c- 0.24, d- 0.32, e- 0.40 mol, Çözelti: 1 L). 76
- Şekil 4.15:** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine sabit sıcaklıkta okzalat iyonu konsantrasyonunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.01 mol SrSO_4), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: a- 298, b- 313, c- 328, d- 343, e- 358 K). 78
- Şekil 4.16:** Deney sonrası çözeltiden süzülerek ayrılan çökeltilerin etüvde 303 K'de kurutulduktan sonra çekilen XRD diyagramları. (SrSO_4 : 0.0104 mol, Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.40 mol, Çözelti: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık: a- 358, b- 328, c- 298). 80
- Şekil 4.17:** Deney sonrası çözeltiden süzülerek ayrılan çökeltilerin etüvde 303 K'de kurutulduktan sonra Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları. (SrSO_4 : 0.0104 mol, Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.40 mol, Çözelti: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm, a- TG, b- DTA). 81
- Şekil 4.18:** $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine selestit konsantrasyonunun tane boyutunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (SrSO_4 : 0.0104 mol), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.40 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)....83

Şekil 4.19: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın oda sıcaklığındaki çözünürlük değerinden daha yüksek miktarlarının çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları (Selestit: 2 g (SrSO_4 : 0.0104 mol), Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 328 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)	85
Şekil 4.20: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın oda sıcaklığındaki çözünürlük değerinden daha yüksek miktarlarının çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin ve selestit konsantresinin tane boyutunun SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine etkilerinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (SrSO_4 : 0.01 mol), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1.2 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 343 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)	86
Şekil 4.21: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın XRD diyagramı.....	91
Şekil 4.22: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları.	91
Şekil 4.23: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Ar gazında ısısal bozunması sırasında oluşan gazların MS diyagramları.	92
Şekil 4.24: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın sudaki ve 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerdeki konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi.	96
Şekil 4.25: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1L çözeltilerde çözündürülmesi ile elde edilen çökeltinin XRD diyagramı.	97
Şekil 4.26: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerde çözündürülmesi ile elde edilen çökeltinin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları.....	98
Şekil 4.27: 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerde $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile çözeltilere geçen ve çökeltinin kurutulması ile elde edilen maddenin XRD diyagramı.....	99
Şekil 4.28: 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerde $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile çözeltilere geçen ve çökeltinin kurutulması ile elde edilen maddenin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları.	100
Şekil 4.29: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çökeltini XRD diyagramı.	102
Şekil 4.30: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çökeltinin Ar gazında çekilen TGA / DTA diyagramları.	103
Şekil 4.31: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi sırasında oluşan çökeltinin süzülerek ayrılmasından sonra elde edilen süzütünün kurutulması ile elde edilen maddenin XRD diyagramı.	104
Şekil 4.32: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi sırasında oluşan çökeltinin süzülerek ayrılmasından sonra elde edilen süzütünün kurutulması ile elde edilen maddenin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları.....	105
Şekil 4.33: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi sırasında oluşan çökeltinin süzülerek ayrılmasından sonra elde edilen süzütünün kurutulması ile elde edilen maddenin Ar gazında ısısal analizi sırasında oluşan gazların MS diyagramları.....	106

- Şekil 4.34:** SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile reaksiyonu sırasında çözeltiliye geçen SO_4^{2-} iyonlarındaki kükürdün konsantrasyonunun süre ile değişimi. ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.8 M, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm) 109
- Şekil 4.35:** SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile reaksiyonu sırasında çözeltiliye geçen Sr'un konsantrasyonunun süre ile değişimi. ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.8 M, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm) 110
- Şekil 4.36:** SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile reaksiyonu sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları. ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.8 M, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm) 110
- Şekil 4.37:** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözelti kullanılarak SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü sırasında oluşan çökeltinin XRD diyagramı. (Selestit: 5 g, Tane boyutu: $-45 + 38 \mu\text{m}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.80 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm) 113
- Şekil 4.38:** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözelti kullanılarak SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü sırasında oluşan çökeltinin TGA/DTA diyagramları (Selestit: 5 g, Tane boyutu: $-45 + 38 \mu\text{m}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.8 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm) 113
- Şekil 4.39:** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g, Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358K).....119
- Şekil 4.40:** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine sıcaklığın ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları.....120
- Şekil 4.41:** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine sabit sıcaklıkta $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları.....122
- Şekil 4.42:** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu tamamlanıp oda sıcaklığına soğutulan çözeltide çöken maddenin XRD diyagramı. 126
- Şekil 4.43:** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu tamamlanıp oda sıcaklığına soğutulan çözeltide çöken maddenin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları.....127
- Şekil 4.44:** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine selestit konsantrasyonunun tane boyutunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları.(Selestit: 2 g, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1.2 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm) 129
- Şekil 4.45:** AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerle SrSO_4 'ın reaksiyonu sonucu elde edilen katı maddelerin SEM fotoğrafları.....131
- Şekil 4.46:** AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonlarına ait $1-(1-X_s)^{1/3}$ ile t arasında çizilen diyagramlar. 132

Şekil 4.47: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonlarına ait $\ln B - \ln C_{\text{CO}_3}$ diyagramları.....	133
Şekil 4.48: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonlarına ait $\ln k_i - 1/T$ diyagramları. (a: sıfıncı; b: - 0.70'nci mertebeden dönüşüm reaksiyonları).....	135
Şekil 4.49: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln \psi - \ln C_{\text{ox}}$ diyagramları.....	147
Şekil 4.50: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln k_1 - 1/T$ diyagramı.....	148
Şekil 4.51: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $I - t$ diyagramları.....	153
Şekil 4.52: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln \xi - \ln(C_{\text{ox},0})$ diyagramları.....	155
Şekil 4.53: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln k_2 - 1/T$ diyagramı.....	156
Şekil 4.54: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln k'_2 - 1/T$ diyagramı.....	159
Şekil 4.55: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $-\ln K_2 - 1/T$ diyagramı. ...	160
Şekil 4.56: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $(1-X_{\text{Sr}})^{-2/3} - 1$ ile t arasında çizilen diyagramlar.(Selestit: 2 g (0.0104 mol SrSO_4), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1.20 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm).....	161
Şekil 4.57: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\chi - 1/R_s$ diyagramı.(Selestit: 2 g (0.0104 mol SrSO_4), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1.20 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)	162
Şekil 4.58: SEM fotoğrafları	164

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Ülkelerin yıllara göre selestit üretim miktarları (ton).	3
Tablo 4.1: Selestit konsantresinin tane boyut aralığındaki fraksiyonlarının bileşimi (ağ. %). ...	32
Tablo 4.2: Deney sıcaklıkları için hesaplanmış K_8 ve K_9 denge sabiti değerleri.	36
Tablo 4.3: Deney sıcaklıklarında ve AC'nin değişik mol miktarları kullanılarak hazırlanan 1 L çözeltilerde CO_3^{2-} , NH_3 , HCO_3^- , NH_4^+ ve H_2CO_3^* 'ın konsantrasyonları.	37
Tablo 4.4: NH_4HCO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın sudaki çözünürlükleri [63].	51
Tablo 4.5: Deney sıcaklıkları için hesaplanmış K_{35} ve K_{36} denge sabiti değerleri.	63
Tablo 4.6: Deney sıcaklıklarında ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın değişik mol miktarları kullanılarak hazırlanan 1 L çözeltilerde $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_3 , HC_2O_4^- , NH_4^+ ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın konsantrasyonları.	64
Tablo 4.7: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın sudaki çözünürlüğü [63].	67
Tablo 4.8: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın sudaki çözünürlüğü [63].	87
Tablo 4.9: 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K için hesaplanmış K_{31} ve K_{32} denge sabiti değerleri. ...	87
Tablo 4.10: 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K ve 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözüldürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerde mevcut bileşenlerin konsantrasyonları. ..	88
Tablo 4.11: Dönüşüm reaksiyonu başlangıcında ve tamamlandığında çözeltide bulunan CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonları.	139
Tablo 4.12: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözüldürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için deney sıcaklıklarındaki mertebe (q) değerleri.	155

SİMGE LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
b	: Reaksiyonda yeralan SrSO_4 'ın önündeki stokiometrik katsayı
C_i	: i bileşeninin konsantrasyonu
C_i^0	: i bileşeninin başlangıç konsantrasyonu
D_i	: i bileşeninin difüzyon katsayısı
$D_{i,ef}$	: i bileşeninin efektif difüzyon katsayısı
$D(T_i)$	: T_i sıcaklığındaki difüzyon katsayısı
E_D	: Difüzyon için aktivasyon enerjisi
E_i, E_1, E_2	: Aktivasyon enerjileri
E_V	: Viskozite için aktivasyon enerjisi
k, k_i, k_1, k_2, k_2	: Hız sabitleri
k_B	: Boltzman sabiti
$k_{i,0}, k_{1,0}, k_{2,0}$	: Ekspansiyonel öncesi hız sabitleri
K	: Aktiviteye göre ifade edilmiş denge sabiti
K_c	: Konsantrasyona göre ifade edilmiş denge sabiti
$K_{sp,i}$	: i bileşeninin çözünürlük çarpımı
m	: Reaksiyon mertebesi
n_s	: SrSO_4 'ın t anındaki mol miktarı
$n_{s,0}$	: SrSO_4 'ın başlangıçtaki mol miktarı
p	: Reaksiyon mertebesi
q	: Reaksiyon mertebesi
R	: Gaz sabiti
R_s	: SrSO_4 partiküllerinin başlangıç yarıçapı
t	: Süre
T	: Mutlak sıcaklık
V	: Çözelti hacmi
X_i	: Çözeltiye geçen i elementine göre fraksiyonel dönüşüm
γ_i	: i bileşeninin uygunluk parametresi
ΔG_T^0	: T sıcaklığında Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ΔH_T^0	: T sıcaklığında Standart Entalpi Değişimi
ΔS_T^0	: T sıcaklığında Standart Entropi Değişimi
ϵ'	: Gözeneklilik
$\eta(T_i)$	: T_i sıcaklığındaki viskozite
λ'	: Labirent faktörü
ρ_s	: SrSO_4 'ın yoğunluğu
τ'	: Tortosite
τ_i	: i reaksiyonunun tamamlanma süresi

ÖZET

DOKTORA TEZİ

HİDROMETALURJİK YÖNTEM KULLANILARAK STRONSIYUM SÜLFATI STRONSIYUM KARBONATA VE STRONSIYUM OKZALATA DÖNÜŞTÜRME KİNETİĞİ

Mert ZORAĞA

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İbrahim YUSUOĞLU

II. Danışman : Yard. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN

Selestit minerali flotasyonla zenginleştirilerek selestit konsatresi haline dönüştürülmektedir. Konsantre selestitin içerdiği SrSO_4 'tan üretilen SrCO_3 endüstride stronsiyum metalinin ve bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır. SrCO_3 selestit cevherinden Karbonla İndirgeme Yöntemi ile kademeli olarak veya Sodyum Karbonat Çözeltisiyle Dönüşüm Yöntemi ile doğrudan elde edilmektedir. Her iki yöntemde alkali karbonat çözeltisi kullanılarak üretilen SrCO_3 'ın endüstride kullanılabilmesi için alkali kontaminasyonundan tamamen arındırılması gerekmektedir.

Amonyum karbonat çözeltisi kullanarak hidrometalurjik yöntemle doğrudan ve amonyum okzalit veya okzalik asit çözeltileri kullanarak önce hidrometalurjik sonra pirometalurjik yöntemle kademeli olarak SrSO_4 'ı SrCO_3 'a dönüştürerek alkali kontaminasyonsuz ürün elde etmek mümkündür. Bu çalışmada konsantre selestitteki SrSO_4 'ın amonyum karbonat, amonyum okzalit ve okzalik asit çözeltilerinde sırasıyla SrCO_3 , $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine karıştırma hızının, çözeltideki reaktif bileşenlerin konsantrasyonunun, sıcaklığın ve konsantre selestitin tane boyutunun etkileri incelenmiştir.

1: 1 mol oranında amonyum karbamat ve amonyum bikarbonat karışımından oluşan madde (AC) üretici şirketlerce amonyum karbonat adı altında satılmaktadır. AC suda hidrolizlenerek çözündüğünde çözeltide NH_4^+ , NH_3 , CO_3^{2-} , HCO_3^- ve H_2CO_3^* bir arada bulunmaktadır. AC çözeltilerinde SrSO_4 çözeltideki CO_3^{2-} iyonları ile reaksiyona girerek SrCO_3 'a dönüşmekte ve oluşan SO_4^{2-} iyonları çözeltiye geçmektedir. SrCO_3 ürün tabakası gözenekli yapıdadır. Ürün tabakasının gözenekleri arasından ekimolar ters akım şeklinde SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} iyonlarının difüzyonu ile dönüşüm reaksiyonu devam etmektedir. Dönüşüm reaksiyonu Daralan Çekirdek Modeline uygun olarak kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşmektedir. SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyon hızı $0.0356 \text{ mol L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ iyonu konsantrasyonuna kadar 0'nci mertebeden olup aktivasyon enerjisi $64840 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve $0.0356 \text{ mol L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ konsantrasyonundan daha büyük konsantrasyonlarda - 0.7'nci mertebeden olup aktivasyon enerjisi $47790 \text{ kJ kmol}^{-1}$ 'dir.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda hidrolizlenerek çözünmesi ile çözeltide NH_4^+ , NH_3 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oluşmaktadır. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinde SrSO_4 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları ile reaksiyona girerek $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşmekte ve SO_4^{2-} iyonları çözeltiye geçmektedir. SrSO_4 tanelerinin yüzeylerini çevreleyen $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tabakası gözeneksiz yapıda olup belirli bir kalınlığa eriştiğinde iyon difüzyonuna izin vermemekte ve bunun sonucu olarak dönüşüm reaksiyonu durmaktadır. Deneylerde düşük dönüşüm değerleri elde edildiğinden ve sistematik dönüşüm-süre diyagramları elde edilemediğinden kinetik parametreleri belirlemek mümkün olmamıştır. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonu sabit tutulup sıcaklık artırıldığında ve sıcaklık sabit tutulup $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonu artırıldığında reaksiyonun başlangıç sürelerinde dönüşüm değerlerinin artış göstermesi reaksiyon hızının sıcaklığa ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonuna bağımlı olduğunu göstermektedir. Yüksek dönüşüm değerleri elde etmek için $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın oda sıcaklığındaki çözünürlüğünün üzerindeki miktarlarının yüksek deney sıcaklığında çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin ve düşük tane boyutunda konsantre selestitin kullanılması gerekmektedir.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ suda çözündüğünde çözeltide $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H^+ , HC_2O_4^- ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oluşmaktadır. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 'ın konsantrasyonu H^+ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve HC_2O_4^- 'ın konsantrasyonları yanında oldukça küçüktür. SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri ile reaksiyonu sırasında Sr ve S elementleri çözeltiye geçmektedir. Sr elementinin konsantrasyonu S elementinin konsantrasyonundan bir miktar daha azdır. Bunun nedeni Sr elementinin bir miktarının SrSO_4 tanelerini çevreleyen $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ katı ürününde, geri kalan miktarının çözeltideki $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ çelat bileşiğinde yer almasıdır. Dönüşüm reaksiyonu Daralan Çekirdek Modeline göre kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşmektedir. SrSO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltilerinde birbirini takip eden iki reaksiyon adımına göre dönüşüme uğramaktadır. İlk adımda SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyonundan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve HSO_4^- oluşmaktadır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın oluşum hızının $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın konsantrasyonuna bağımlılığı 0.33'ncü mertebeden olup aktivasyon enerjisi $43000 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. İkinci adım bir denge reaksiyonu olup $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyonundan çözeltiye geçen $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ oluşmaktadır. $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ 'ın denge konsantrasyonuna erişildiğinde dönüşüm reaksiyonu durmaktadır. İkinci reaksiyon adımının ileriye doğru olan reaksiyon hızının $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın konsantrasyonuna bağımlılığı deney sıcaklığı artışına bağlı olarak 0.31 ile 0.68'nci mertebeden olup aktivasyon enerjisi $32740 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve ikinci reaksiyon adımının geriye doğru olan reaksiyon hızının $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ 'ın konsantrasyonuna bağımlılığı 1'nci mertebeden olup aktivasyon enerjisi $10040 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. En yüksek deney sıcaklığı,

en yüksek $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonlu çözeltiler ve düşük tane boyutuna sahip cevher kullanıldığında reaksiyon dönüşümü % 100'e ulaşmaktadır.

Konsantre selestitin ve reaktif çözeltilerinin kantitatif kimyasal analizi sırasıyla XRF ve volumetrik analizle gerçekleştirilmiştir. Konsantre selestit cevheri ile katı reaksiyon ürünlerinin karakterizasyonunda XRD ile simultane TGA / DTA / MS analiz tekniklerinden yararlanılmıştır. Deney sonundaki dönüşüm TGA analiz sonucundan stokiometrik hesaplamalarla belirlenmiştir.

Haziran 2015, 204 sayfa.

Anahtar kelimeler: Hidrometalurji, stronsiyum sülfat, stronsiyum karbonat, stronsiyum okzalat, dönüştürme kinetiği.

SUMMARY

Ph.D. THESIS

THE CONVERSION KINETICS OF STRONTIUM SULFATE TO STRONTIUM CARBONATE AND STRONTIUM OXALATE BY USING HYDROMETALLURGICAL METHOD

Mert ZORAĞA

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU

Co-Supervisor : Yard. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN

Celestite mineral is enriched by flotation methods to obtain celestite concentrate. SrCO_3 produced from SrSO_4 , which is the main compound in celestite concentrate, is used for the production of strontium metal or its compounds. SrCO_3 can be produced from celestite ore, in stages by Direct Carbon Reduction Method or directly by Conversion Method using alkaline sodium carbonate solution. For the industrial use of SrCO_3 produced according to the methods mentioned above, it is necessary to eliminate alkaline contaminations.

It is possible to obtain alkaline free product by conversion SrSO_4 to SrCO_3 directly by hydrometallurgical method using ammonium carbonate solution or progressively first by hydrometallurgical and then by pyrometallurgical methods using ammonium oxalate or oxalic acid solutions. In this work, the effects of stirring speed, concentration of reactive compound in the solution, temperature and particle size of celestite concentrate were investigated using ammonium carbonate, ammonium oxalate and oxalic acid solutions to convert SrSO_4 to SrCO_3 , $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectively.

The commercially available product ammonium carbonate is a mixture of ammonium carbamate and ammonium bicarbonate with the mole ratio of 1: 1 (AC). NH_4^+ , NH_3 , CO_3^{2-} , HCO_3^- and H_2CO_3^* are present in the solution after hydrolysis of AC by

dissolving in water. SrSO_4 converts to SrCO_3 by reacting with CO_3^{2-} ions in AC solution and the produced SO_4^{2-} ions pass to the solution. The product layer, SrCO_3 , is porous. The conversion reaction proceeds by equimolar counter diffusion of SO_4^{2-} and CO_3^{2-} ions through the pores of product layer. The conversion reaction occurs under chemical reaction control in good accordance with the Shrinking Core Model assuming nearly spherical celestite particles. The conversion reaction rate of SrSO_4 to SrCO_3 is zero order with respect to CO_3^{2-} ion concentration up to $0.0356 \text{ mol L}^{-1}$ with activation energy of $64840 \text{ kJ kmol}^{-1}$ and -0.7^{th} order above $0.0356 \text{ mol L}^{-1}$ with activation energy of $47790 \text{ kJ kmol}^{-1}$.

NH_4^+ , NH_3 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ are formed after hydrolysis of $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by dissolving in water. SrSO_4 reacts with $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ions present in the solution and converts to $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the produced SO_4^{2-} ions pass to the solution. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ layer which covers the surfaces of SrSO_4 particles is non-porous and therefore the conversion reaction stops after achievement of a certain thickness due to the hindering of diffusing ions. It is not possible to determine the kinetic parameters due to the low fractional conversions and non-systematic conversion-time diagrams. Either, by holding the $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ion concentration constant and by increasing the temperature and by holding the temperature constant and by increasing the $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ion concentration, it was determined that at the initial period of reaction, the reaction rate was depended on the concentration of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ions and temperature. In order to achieve higher conversion values, solutions which are obtained by dissolving higher amounts of $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from its solubility value at room temperature; higher temperatures and very small particle sizes of celestite ore has to be used.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H^+ , HC_2O_4^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ are formed in the solution by dissolving $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in water. The concentration of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ is the lowest amongst the other ions. Sr and S elements pass to the solution during reaction of SrSO_4 with $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution. The concentration of Sr in the solution is slightly less than the S concentration. This is due to the presence of Sr in the $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ product layer that covers the surfaces of SrSO_4 particles and the remaining amount is found in the chelate compound $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ dissolved in the solution. The conversion reaction is under chemical reaction control in accordance with the Shrinking Core Model. The conversion of SrSO_4 in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solutions takes place in two consecutive reaction steps. In the first step, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and HSO_4^- are formed during the reaction of SrSO_4 with $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in the solution. The formation rate of $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is 0.33^{rd} order with respect to $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ concentration with activation energy of $43000 \text{ kJ kmol}^{-1}$. The second step is an equilibrium reaction where water soluble $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ is formed during the reaction of $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. When the concentration of $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ is reached to its equilibrium value, the conversion reaction stops. The order of the forward reaction rate of the second step changes between 0.31^{st} and 0.68^{th} with respect to the $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ concentration at increasing temperatures with activation energy of $32740 \text{ kJ kmol}^{-1}$ and the order of the reverse reaction rate of the second step is first order with respect to $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ concentration with activation energy of $10040 \text{ kJ kmol}^{-1}$. 100 % conversion can be achieved when the highest temperature, highest $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ concentration and lowest particle size of the ore are used.

Quantitative chemical analysis of the concentrated celestite ore and the reactive compounds in the solutions were performed by using XRF and volumetric analysis, respectively. For the phase characterization of the concentrated celestite ore and the

solid reaction products, XRD and simultaneous TGA/DTA/MS analytical techniques were utilized. The end conversion value of the conversion reaction was obtained by stoichiometric calculations using TGA analysis results.

June 2015, 204 pages.

Keywords: Hydrometallurgy, strontium sulfate, strontium carbonate, strontium oxalate, conversion kinetics.

1. GİRİŞ

Reaktif maddeyi çözünmüş halde içeren sulu çözeltiler kullanarak minerallerde bulunan ve kazanılması düşünülen bileşiği çözeltiliye çekmek ve takip eden proses adımları ile ara veya nihai ürüne dönüştürmek hidrometalurjinin temel konularından birini oluşturmaktadır. Hidrometalurjinin diğer önemli temel konularından biri minerallerdeki bileşiği uygun reaktif çözeltilerle arzu edilen katı maddeye dönüştürmek ve takip eden proses adımlarıyla ara veya nihai ürüne dönüştürmektir.

Son yıllarda artan enerji ihtiyacı ve çevresel etkenler göz önüne alındığında yaşam döngüsünün devamı için gereken metal ve bileşiklerin üretiminde hidrometalurjik proseslerin önemi gittikçe artan önem arz etmektedir. Hidrometalurjik proseslerin temel avantajları düşük kapasiteli üretim imkânı sunması, pirometalurjik proseslere göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi, gaz emisyonlarının düşük olması ve karmaşık ve/veya düşük tenörlü cevherlere de uygulanabilmesidir. Hidrometalurjik reaksiyonların kinetik açıdan incelenmesi ve bunun sonucu olarak kinetik verilerin elde mevcut olması bu tip reaksiyonların gerçekleştirildiği reaktörlerin ve proseslerin tasarlanmasında büyük önem arz etmektedir.

SrSO_4 içeren selestit minerali endüstride Sr metalinin ve bileşiklerinin üretiminde kullanılan başlıca ham maddedir. Sr metalinin ve bileşiklerinin üretiminin önemli adımlarından biri ara ürün olarak SrCO_3 bileşiğinin elde edilmesidir. Literatürde alkali karbonatların suda çözündürülmesi ile elde edilen çözeltiler kullanılarak SrSO_4 'ın SrCO_3 'a doğrudan dönüşümüne yönelik oldukça fazla sayıda hidrometalurjik çalışma bulunmaktadır. İşlem sonunda alkali katyonların SrCO_3 'tan tamamen arındırılması gerekmektedir. Alkali katyon kontaminasyonlu nihai stronsiyum bileşiğinin elde edilmesi endüstride istenmeyen bir durumdur. Oysa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çözeltileri ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltileri) kullanılarak SrSO_4 'ın SrCO_3 'a doğrudan dönüşümüne yönelik çalışmada amonyum kontaminasyonlarının uzaklaştırılması oldukça kolaydır. Çünkü elde edilen nihai stronsiyum bileşiği ısıtıldığında amonyum tuzları bozunarak gaz ürünlere dönüşmekte

ve bileşigi terk etmektedir. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltileri kullanılarak SrSO_4 'ın SrCO_3 'a doğrudan dönüşümüne yönelik çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır ve reaksiyon kinetiğine yönelik sistematik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada selestit konsantresindeki SrSO_4 'ın SrCO_3 'a doğrudan dönüşümünü sağlamak amacı ile $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltilerinin kullanılması düşünülmüştür.

Sr bileşiklerinin üretiminin önemli adımlarından biri ara ürün olarak stronsiyum okzalit bileşiğinin elde edilmesidir. Stronsiyum okzalatin susuz (SrC_2O_4), monohidrat ($\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), dihidrat ($\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve asit ($\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$) olmak üzere değişik tipleri mevcuttur. Reaktif çözeltinin pH değerine bağlı olarak bu farklı yapıda stronsiyum okzalit bileşikleri elde edilmektedir.

Selestit mineralindeki SrSO_4 'ın stronsiyum okzalata doğrudan dönüşümüne yönelik sistematik bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmada selestit konsantresindeki SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümünü sağlamak amacı ile diamonyum okzalit monohidratın $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ saf suda çözündürülmesi ile hazırlanan nötrale yakın çözelti $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi) ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümünü sağlamak amacı ile okzalik asidin ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) suda çözündürülmesi ile elde edilen asidik çözelti ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi) kullanılmıştır.

Bu çalışmada selestit konsantresindeki SrSO_4 'ın SrCO_3 'a, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonlarının hızları üzerine karıştırma hızının, sıcaklığın, çözeltideki reaktif iyon konsantrasyonunun ve tane boyut aralığının etkileri incelenmiştir. Üretim aşamasında reaktör tasarımı için gerekli olan ve hız bağıntısında yer alan kinetik parametreler (eksponansiyel öncesi faktör, aktivasyon enerjisi ve mertebe) her bir çözelti için ayrı ayrı türetilmiştir. Ayrıca dönüşüm reaksiyonları sonucunda elde edilen katı reaksiyon ürünlerinin karakterizasyonları X – Işınlı Toz Difraksiyon (XRD), Simultane Termogravimetri – Diferansiyel Termal – Kütle Spektrometresi (TGA – DTA – MS) ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) gibi analitik yöntemler uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. DÜNYADA SELESTİT MİNERALİ REZERVLERİ VE CEVHER ÜRETİMİ

Dünyada ekonomik stronsiyum içerikli mineral yataklarına sahip ülkeler Çin, Meksika, İspanya, İngiltere, Türkiye, İran, Pakistan, İtalya, Cezayir, Kanada, Arjantin, Kıbrıs, Çin, Polonya ve Rusya'dır [1]. Büyük selestit rezervine sahip ülkelere Çin, Meksika ve İspanya aynı zamanda önemli selestit cevheri üreticisi konumunda olup dünya selestit cevheri üretiminin % 96'sını gerçekleştirmektedirler. Türkiye sahip olduğu yaklaşık 3 milyon tonluk rezerv karşın 2009 ve 2010 yıllarında cevher üretimine ara vermiş, 2011 yılı itibarıyla yeniden selestit konsantresi üretimine başlamıştır. Ülkelerin 2008 – 2013 yıllarındaki selestit cevheri üretim miktarları Tablo 2.1'de gösterilmiştir [2].

Ülkemizde Sivas – Akkaya'da bulunan selestit minerali % 31 – 97 SrSO_4 tenörlüdür ve rezervi yaklaşık 2.471.000 m^3 civarındadır. Selestit minerali Barit Maden Türk A.Ş tarafından zenginleştirilerek % 95 – 97 civarında SrSO_4 içeren selestit konsantresi haline dönüştürülmekte ve bu şekilde satışa sunulmaktadır [3].

Tablo 2.1: Ülkelerin yıllara göre selestit üretim miktarları (ton).

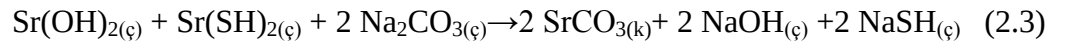
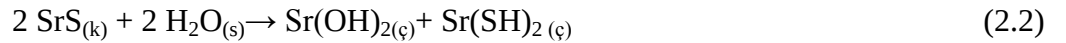
Ülke	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Arjantin	14 910	8 169	8 512	8 000	5 000	5 000
Çin	200 000	210 000	220 000	190 000	100 000	95 000
Fas	2 700	2 600	2 500	2 500	2 500	2 500
Meksika	96 902	37 601	31 429	31 500	40 900	45 000
İspanya	336 000	138 000	140 000	140 000	80 000	97 000
Türkiye	1 600	---	---	1 100	1 100	---

2.2. STRONSIYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Sr metali ve bileşikleri selestit konsantresinden aşağıda açıklanan yöntemlerle üretilen SrCO_3 'tan elde edilmektedir

2.2.1. Karbonla İndirgeme Yöntemi (Siyah Kül Yöntemi)

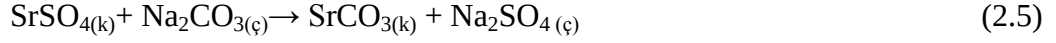
Bu yöntemde öğütülüp flotasyonla zenginleştirilen 0.10 – 1.00 mm tane boyut aralığındaki selestit cevherinin içerdiği başlıca madde olan SrSO_4 gaz, fuel oil veya odun kömürü ile ısıtılan döner fırında 1373 – 1473 K sıcaklık aralığında ters akım prensibine göre kömür ile SrS'e indirgenmektedir (Reaksiyon 2.1). Proses koşulları selestit cevherinin içerdiği safsızlıklara göre değişmektedir. İndirgenme ürünüdeki SrS sıcak su ile hidroliz edilerek $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ve $\text{Sr}(\text{SH})_2$ 'e dönüştürülmektedir (Reaksiyon 2.2). Hidroliz çözeltisine Na_2CO_3 katmak veya çözeltiden CO_2 gazı geçirmekle SrCO_3 çöktürülmektedir (Reaksiyon 2.3 ve 2.4). Bu sırada zehirli bir gaz olan ve çevre kirliliği yaratan H_2S gazının açığa çıkması prosesin en önemli dezavantajlarından birini oluşturmaktadır. Süzülerek ayrılan ve yıkanarak safsızlıklardan arındırılan SrCO_3 değişik Sr bileşiklerinin elde edilmesi amacı ile ya kızdırılarak SrO 'e dönüştürülmekte veya değişik reaktif çözeltileriyle muamele edilerek stronsiyum bileşiklerine dönüştürülmektedir [4].



2.2.2. Sodyum Karbonat Çözeltisiyle Dönüşüm Yöntemi (Doğrudan Dönüşüm Yöntemi)

Bu yöntemde öğütülüp zenginleştirilen selestit cevherindeki demir, alüminyum, kalsiyum ve magnezyum bileşikleri gibi safsızlıklar HCl ve H_2SO_4 çözeltileriyle çözündürülerek uzaklaştırılmaktadır. Süzülerek asit çözeltisinden arındırılan selestit cevheri Na_2CO_3 çözeltisi içinde karıştırılarak SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü gerçekleştirilmektedir (Reaksiyon 2.5). Dönüşüm için reaksiyon stokiometrisinden

daha fazla miktarda Na_2CO_3 kullanılmaktadır. Oluşan SrCO_3 süzülerek çözeltiden ayrılmaktadır. Alkali katyon kontaminasyonunu minimuma indirmek için çökelti su ile iyice yıkanmaktadır. Oldukça fazla miktarda Na_2CO_3 kullanılması bu yöntemin en önemli dezavantajıdır [4].



2.2.3. Diğer Üretim Yöntemleri

Selestite cevheri $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile ters akım prensibine göre işlenerek SrCO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elde edilmektedir (Reaksiyon 2.6). $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın CaO ya da CaCO_3 ile işlenerek NH_3 'a, CaSO_4 'a ve CO_2 'e ya da tekrar kullanılmak üzere $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'a dönüşümü sağlanmaktadır. Ayrıca H_3PO_4 üretiminin gerçekleştirildiği Odda Prosesi'nde fosfat içeren kayalar HNO_3 çözeltisiyle işlenmekte ve fosfat içeren kayalarda bulunan Sr elementi de bu işlem sırasında suda çözünebilen $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 'a dönüşmektedir [4].



2.3. ÖNEMLİ STRONSIYUM BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Sr içeren minerallerin doğrudan tüketildiği alanlar oldukça kısıtlıdır. Dünyada üretilen selestit cevherindeki SrSO_4 'ın büyük bir kısmı SrCO_3 'a çevrilmekte ve diğer stronsiyum bileşikleri ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, SrCl_2 , SrC_2O_4 , SrSO_4 , ...) SrCO_3 'ın uygun reaktif çözeltilerle reaksiyonu ile üretilmektedir.

SrCO_3 endüstriyel önemi en yüksek olan stronsiyum bileşiğidir. Sr'un sahip olduğu büyük atomik yarıçapı sayesinde X – ışınlarının nötralizasyonunda, seramik üretiminde ve cam üretimi sırasında iğne deliği hatalarının oluşumunun önlenmesinde kullanılmaktadır [5]. SrCO_3 'ın metalurji sektöründe kullanıldığı bir diğer alan ise yüksek saflıkta elektrolitik Zn üretimidir. Zn elektrolizi sırasında, gerek çözeltide bulunan gerekse de Pb eski tip hücrelerin kullanılması sonucu zamanla çözeltiye geçen Pb'un Zn safiyetini düşürmemesi için elektrolite SrCO_3 ilave edilmektedir. Bu işlem sonucu oluşan SrSO_4 aşırı doymuş PbSO_4 için çekirdek görevi görmekte ve Pb'u elektrolitten uzaklaştırmaktadır [6]. SrCO_3 'ın Fe_2O_3 ile 1400 K sıcaklıkta reaksiyonu

ile üretilen $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ bileşiğı kalıcı magnet üretiminin önemli bir hammaddesidir. SrCO_3 metalik Sr üretiminde çıkış maddesi olarak da kullanılmaktadır [4].

Stronsiyum okzalat lüminesans özelliğı sahip malzeme ve Bi – Sr – Ca – Cu – oksit süper iletken malzeme üretimlerinde başlıca hammadde olarak kullanılmaktadır.

Sr'un metal halinde kullanımı oldukça azdır ve toplam tüketimin çok az bir kısmını oluşturmaktadır. Sr metali halinde temel tüketim alanı Al – Sr master alaşım üretimi ve 6000 serisi Al alaşımlarının modifikasyonudur [5].

2.4. STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM KARBONATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ÇALIŞMALAR

Kobe ve Deiglmeier [7] Na_2CO_3 ve K_2CO_3 çözeltileri kullanarak SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümünü incelemişlerdir. Her iki çözelti ile deney koşullarına bağılı olarak birbirine yakın dönüşümlerin (% 96) elde edildiğini ancak $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi kullanıldığında dönüşümün % 73.40'a düştüğünü belirlemişlerdir.

Erkalfa ve diğ. [8] sert ve yumuşak $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ üretimi için gerekli olan hammaddelerin yerli kaynaklar kullanılarak üretimi üzerine yaptıkları çalışmalarında Na_2CO_3 çözeltileri kullanarak SrSO_4 'tan SrCO_3 eldesini incelemişlerdir. Öncelikle cevherdeki Fe ve Al bileşikleri şeklindeki safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla derişik H_2SO_4 çözeltisi ile ön yıkama işlemi geçekleştirmişler ve sonra yağ banyosu içerisinde yatay eksen etrafında dönen çalkalayıcı şişelerde Na_2CO_3 çözeltisiyle işleme sokmuşlardır. SrCO_3 oluşumu üzerine karıştırma hızının, sıcaklığın, Na_2CO_3 çözeltisi konsantrasyonunun ve tane boyut aralığının etkilerini incelemişlerdir. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın büyük ölçüde etkili olduğunu ve sıcaklığın 333 K'den 373 K'e çıkarılmasıyla dönüşümün % 96'dan % 99.5'e yükseldiğini belirlemişlerdir.

Demirkaya [9] Na_2CO_3 çözeltisi kullanarak yerli selestit konsantresinden SrCO_3 eldesini incelemiştir. Cevher içerdiği demir, alüminyum, kalsiyum ve magnezyum bileşikleri gibi safsızlıklardan arındırılmak için önce % 10'luk H_2SO_4 sonra % 10'luk HCl çözeltileri 1800 s süre ile çözünürleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Arındırılmış selestit cevherinin Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu üzerine karıştırma hızının, sıcaklığın, Na_2CO_3 konsantrasyonunun ve tane boyut aralığının

etkilerini incelemiştir. Reaksiyon kinetiğinin Daralan Çekirdek Modeli'ne uyduğunu ve dönüşüm reaksiyonu için aktivasyon enerjisini $33000 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplamıştır.

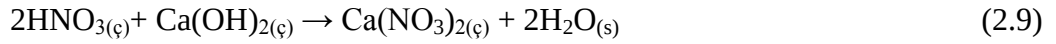
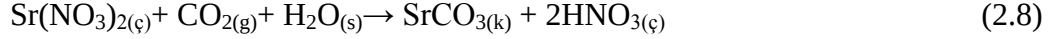
Iwai ve Toguri [10] Na_2CO_3 çözeltisi kullanarak selestit cevherindeki SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm kinetiğini incelemiştir. % 1'den az safsızlık içeren selestit konsantrasyonunun selestit partikülleri yüzeyinde SrCO_3 'ın oluştuğunu, başlangıçta reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğini, ancak gözenekli ürün tabakası oluşması nedeni ile belli bir reaksiyon süresinden sonra oluşan ürün tabakasının gözenekleri arasından reaktanın difüzyon hızının reaksiyon hızını kontrol ettiğini belirlemiştir. Kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşen ilk adım için aktivasyon enerjisini $71500 \text{ kJ kmol}^{-1}$, ürün tabakası gözenek direncinin hızı kontrol ettiği ikinci adım için $64100 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Ayrıca çözeltide Na_2CO_3 konsantrasyonunun 0.10 M 'dan daha fazla olması durumunda selestit partikülleri yüzeyinde oluşan gözenekli ürün tabakasının gözenek çapının küçülmesi şeklinde morfolojisinin değişmesi nedeni ile reaksiyon hızının düştüğünü iddia etmişlerdir.

Hatipoğlu [11] Na_2CO_3 çözeltisi ile doğrudan dönüşüm yöntemini kullanarak gerçekleştirdiği çalışmada stokiometrik miktardan % 30 fazla Na_2CO_3 kullanılması durumunda 363 K sıcaklıkta 10800 s reaksiyon süresi sonunda % 98.60 dönüşüm gerçekleştiğini, ancak stokiometrik miktarda Na_2CO_3 kullanılması durumunda ise dönüşümün % 88'e düştüğünü belirlemiştir.

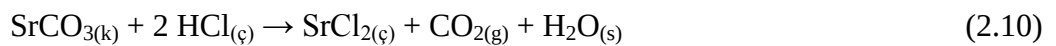
Castillejos ve diğ. [12] Na_2CO_3 çözeltisi kullanarak % 97.85 SrSO_4 içeren selestit konsantrasyonundan SrCO_3 eldesi üzerine katı – sıvı oranının, çözeltinin pH değerinin, sıcaklığın, karıştırma hızının ve sisteme Na_2SO_4 eklenmesi durumunda SO_4^{2-} iyonu konsantrasyonunun etkisini incelemiştir. Reaksiyonun tane yüzeyinde meydana geldiğini, kinetik modelin Daralan Çekirdek Modeline uyduğunu, reaksiyon hızını CO_3^{2-} iyonlarının ürün tabakasının gözenekleri arasından difüzyon hızının kontrol ettiğini belirlemişler ve aktivasyon enerjisini $70050 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Ayrıca 1 M 'dan fazla Na_2SO_4 katkısı yapıldığında ve çözeltinin pH değerinin 9'un altına düştüğü durumda CO_3^{2-} iyonlarının HCO_3^- 'a dönüşmesi nedeniyle reaksiyon hızının düştüğünü saptamışlardır.

Booth ve Pollard [13] NaCl varlığında Na₂CO₃ ile eritiş yaparak selestitteki SrSO₄'ın SrCO₃'a dönüşümünü incelemiştir. NaCl'ü selestitin çözündürülmesi ve safsızlıklardan arındırılması için kullanmışlardır. Pt kroze içinde NaCl varlığında 1113 K sıcaklıkta stokiometrik Na₂CO₃ miktarının molce % 0.70 fazlasını kullanarak % 100 dönüşüm elde etmişlerdir.

Chiang ve diğ. [14] selestit cevherindeki SrSO₄'ın Ca(NO₃)₂ çözeltisi ile reaksiyonu sonucu elde ettikleri Sr(NO₃)₂ çözeltisinden CO₂ gazı geçirerek SrCO₃ eldesi üzerine çalışmışlardır (Reaksiyon 2.7 ve 2.8). SrCO₃'ın oluşumu sırasında (Reaksiyon 2.8) açığa çıkan HNO₃'i nötralleştirmek ve SrCO₃'ın çökeltme verimini arttırmak amacı ile sönmüş kireçten yararlanmışlardır (Reaksiyon 2.9). 323 K'den düşük sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri deneylerde % 90'dan daha yüksek safiyette SrCO₃ elde etmişlerdir. Reaksiyon 2.9'a göre HNO₃'in nötralleşmesi sırasında açığa çıkan Ca(NO₃)₂'ı tekrar sisteme besleyerek yan ürünleri değerlendirmişlerdir (Reaksiyon 2.7).



De Buda [15] % 80'den az SrSO₄ içeren selestit cevherindeki SrSO₄'ın (NH₄)₂CO₃ çözeltisi kullanılarak SrCO₃'a dönüşümünü incelediği çalışmasının ilk kademesinde %10 – 12'lik HCl çözeltisiyle cevherde safsızlık olarak bulunan kalsiyum, magnezyum, baryum ve demir bileşiklerinin büyük kısmını uzaklaştırmış, ikinci kademe ise konsantreyi (NH₄)₂CO₃ çözeltisiyle muamele ederek selestitten SrCO₃ eldesini gerçekleştirmiştir. Ancak başlangıç cevher konsantrasyonu düşük olduğundan son ürünün kalitesini arttırmak amacıyla ilk kademe reaksiyon ürünü olarak elde edilen SrCO₃'ı % 18'lik HCl çözeltisiyle çözündürmüş (Reaksiyon 2.10) ve SrCl₂ şeklinde çözeltili almıştır. Son adımda çözeltiliye (NH₄)₂CO₃ ilavesiyle % 60 – 80 SrSO₄ içeren orta ve düşük kalite cevher olarak tanımlanan cevherden % 99 saflıkta SrCO₃ elde etmiştir (Reaksiyon 2.11).



Bingöl ve diğ.[16] Na_2CO_3 çözeltisi kullanarak selestitteki SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine yaptığı çalışmadaki deneysel sonuçları yapay sinir ağı modeli ile karşılaştırarak mühendislik uygulamaları için kullanılabilirliğini incelemişlerdir. 333 K sıcaklıkta Na_2CO_3 : SrSO_4 mol oranı 4: 1 olduğu durumda 14400 s reaksiyon süresi sonunda reaksiyonun tamamlandığını ve deneysel verilerin yapay sinir ağı modeli ile uyum içinde olduğunu belirlemişlerdir.

Mekanik enerji yardımı ile kimyasal reaksiyonun ilerlemesinin sağlanması mekanokimyasal yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemin uygulanması sırasında reaktan tanelerini çevreleyen yoğun ürün tabakası kırılarak yeni katı reaktan yüzeyleri açığa çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak kimyasal reaksiyonların ilerlemesi ve tamamlanması sağlanmaktadır. Bu yöntemde reaksiyon daha kısa sürelerde tamamlanmaktadır. Obut ve diğ. [17], Erdemoğlu ve diğ. [18] ve Setoudeh ve diğ. [19] mekanokimyasal yöntemi uygulayarak selestitteki SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine çalışmalar yapmışlardır. Üç çalışmada da Na_2CO_3 çözeltileri kullanıldığı durumda diğer klasik yöntemlere nazaran daha kısa sürelerde dönüşümün gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca Bingöl ve diğ. [20, 21] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kullanarak yapmış oldukları iki çalışmada sulu ve kuru mekanokimyasal yöntemle SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümünü incelemişler ve sulu mekanokimyasal yöntem ile dönüşümün % 99.10 ve kuru mekanokimyasal yöntem kullanıldığında ise dönüşümün % 98.10 olduğunu belirlemişlerdir.

Zhang ve Saito [22] bilinen diğer çalışmalardan farklı olarak NaOH kullanarak susuz mekanokimyasal yöntem ile selestitteki SrSO_4 'tan $\text{Sr}(\text{OH})_2$ eldesi üzerine çalışmışlardır. Reaksiyon 2.12'ye göre gerçekleşen dönüşüm reaksiyonu sonucu elde ettikleri $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 'in Reaksiyon 2.13'e göre havanın CO_2 'i ile kolaylıkla SrCO_3 'a dönüştüğünü belirlemişlerdir.



Kocakuşak ve diğ. [23] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi kullanarak selestitteki SrSO_4 'ın iki kademeli dönüşüm ile SrCO_3 'a dönüşümü üzerine çalışmışlardır ve dönüşüm işlemini sırasıyla iki reaktörde gerçekleştirmişlerdir. İlk reaktörde ikinci reaktörden geri dönen

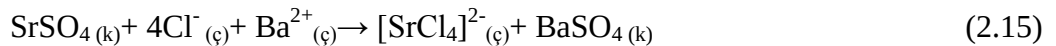
stokiyometrik miktardan % 20 – 25 fazla $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ içeren çözeltiyi kullanmışlardır. İlk reaktörde atmosfer basıncında 338 K sıcaklıkta 10800 s işlem süresi sonunda % 70 – 80 dönüşüm elde etmişlerdir. İkinci reaktörde stokiyometrik miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile aynı işlem şartlarında SrCO_3 elde etmişlerdir. SrCO_3 'ı 1473 – 1573 K'de kalsine ederek % 95.40 saflıkta SrO üretmişlerdir (Reaksiyon 2.14).



Erdemoğlu ve Canbazoglu [24] Siyah Kül Yöntemine göre selestitteki SrSO_4 'ı C ile indirgeyerek elde ettikleri SrS 'ü başlangıç maddesi olarak kullandıkları çalışmalarında SrCO_3 eldesi için farklı karbonatlayıcı türlerinin etkisini incelemişlerdir. İlk kademedeki SrS 'ü hidroliz ederek çözeltiye almışlar ve ikinci kademedeki Na_2CO_3 çözeltisi ve CO_2 gazı kullanımının son ürün olan SrCO_3 'a etkisini karşılaştırmışlardır. Na_2CO_3 çözeltisi kullanıldığında SrCO_3 çöktürme hızının arttığını, reaksiyon veriminin % 97.70 olduğunu ancak endüstriyel $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ üretimi için istenmeyen safsızlık olan sodyum bileşiğinin miktarının arttığını ve CO_2 gazı kullanıldığında reaksiyon veriminin % 98.70 olduğunu belirlemişlerdir.

Owusu ve Litz [25] başlangıç maddesi olarak kullandıkları SrS 'ü önce suda çözerek $\text{Sr}(\text{OH})_2$ şeklinde çözeltiye almışlar sonra reaktöre CO_2 besleyerek % 99 verimle SrCO_3 'ı çöktürmüşlerdir. CO_2 çözeltide aynı zamanda karıştırma etkisi de sağlamıştır.

Aydoğan ve diğ. [26] selestitin BaCl_2 ve NaCl içeren HCl çözeltisinde çözünürleştirme kinetiğini incelemişlerdir. Liç reaksiyonunun Reaksiyon 2.15'e göre gerçekleştiği, klorür çözeltisinde stronsiyum tetra klorür kompleksi $([\text{SrCl}_4]^{2-})$ oluştuğu ve H^+ iyonlarının katalizör görevi gördüğünü belirtmişlerdir. Reaksiyon kinetiğinin Daralan Çekirdek Modeline göre gerçekleştiğini ve liç reaksiyonunun kimyasal reaksiyon kontrolünde ilerlediğini belirlemişlerdir. Liç reaksiyonunun aktivasyon enerjisini $68800 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır.



Erdemoğlu ve diğ. [27] selestitteki SrSO_4 'ın Na_2S çözeltisinde SrS 'e dönüşümü üzerine çalışmışlardır. Sabit sıcaklıkta gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda selestitin

SrCO_3 eldesi için ara ürün olarak kullanılabilecek olan SrS_2 bileşiğine dönüştüğünü ancak bu reaksiyonun yavaş gerçekleştiğini iddia etmişlerdir.

Erdemoğlu [28] ve Setoudeh ve diğ. [29] kok ile mekanik olarak karıştırılan selestitin karbotermik indirgenmesini incelemişlerdir. Bilyeli değirmen kullanarak öğütme süresinin arttırıldığında indirgenme sıcaklığının düştüğünü belirlemişlerdir.

Orduna ve diğ. [30] selestitin alkali hidrotermal şartlar altında SrCO_3 'a dönüşüm kinetiğini incelemişlerdir. Deneyleri 423 – 523 K sıcaklık, 3600 – 345600 s reaksiyon sürelerinde gerçekleştirmişler ve $(\text{CO}_3)^{2-} / (\text{SO}_4)^{2-}$ mol oranı 10'a eşit olarak alındığında 345600 s reaksiyon süresi sonunda dönüşümün tamamlandığını belirlemişlerdir. Reaksiyonun Daralan Çekirdek Modeline uygun olarak gerçekleştiğini iddia etmişlerdir. Liç reaksiyonunun SO_4^{2-} iyonlarının ürün tabakasının gözenekleri arasından difüzyon hızı kontrolünde ilerlediğini belirlemişler ve aktivasyon enerjisini $21600 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır.

Orduna ve diğ. [31] ve Angeles ve diğ. [32] selestitte bulunan iki değerlikli SO_4^{2-} iyonlarının tek değerlikli F^- ve OH^- iyonlarıyla değişimini alkali hidrotermal şartlarda 423 – 523 K sıcaklık ve 3600 – 345600 s reaksiyon sürelerinde incelemişlerdir. F^- iyonu kullanıldığında reaksiyonun tamamlandığını ancak OH^- iyonları kullanıldığında selestitin çözünmesi nedeni ile katı durumda iyon değişiminin tamamlanamadığını belirlemişlerdir. Selestit tek kristali kullanarak pseudomorfik iyon değişimi gerçekleştirmişlerdir.

Plewa ve Steindor [33] SrCl_2 çözeltisinin H_2SO_4 çözeltisi ile reaksiyonu sonucu elde ettikleri SrSO_4 'ın CO ile indirgenme kinetiğini incelemişlerdir. İndirgenme reaksiyonu sırasında kullanılan indirgeyici gaz bileşimine bağlı olarak reaksiyon ürünlerinin ve reaksiyon hızını kontrol eden adımın değiştiğini belirlemişlerdir. İndirgeyici atmosfer olarak hacmen % 10 CO + 90 N_2 kullanıldığında 1120 – 1280 K sıcaklıkta indirgenmenin gerçekleştiğini, reaksiyon ürününün SrS olduğunu, reaksiyonun başlangıçta çekirdeklenme ve daha sonra difüzyon kontrolünde gerçekleştiğini ve aktivasyon enerjisinin ilgili adımlar için sırasıyla $102800 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve $218600 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesapladıklarını belirtmişlerdir. Hacmen gaz bileşimi % 10 CO + 90 CO_2 olarak değiştirildiğinde ve 1280 – 1400 K sıcaklık aralığında

çalışıldığında indirgenme reaksiyonu sonucu SrCO_3 ve SrS fazlarının birlikte oluştuğunu, indirgenme reaksiyonunun sadece çekirdeklenme reaksiyonu kontrolünde gerçekleştiğini belirlemişler ve aktivasyon enerjisini $129600 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. $1240 - 1420 \text{ K}$ sıcaklıkta hacmen % 5 CO ve % 95 CO_2 içeren indirgeyici gaz atmosferi şartlarında ise reaksiyon ürününün SrCO_3 olduğunu belirlemişler ve çekirdeklenme reaksiyonu kontrolünde gerçekleşen bu reaksiyonun aktivasyon enerjisini $115000 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır.

Sonawane ve diğ. [34] aktif odun kömürü kullanarak selestitteki SrSO_4 'ın suda çözünen SrS 'e indirgenmesi üzerine değişik katalizörlerin etkilerini kinetik açıdan incelemişlerdir. Katalizör olarak K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve kireç kullanarak deneyleri $1073 - 1273 \text{ K}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Düşük sıcaklıklarda Na_2CO_3 'ın, yüksek sıcaklıklarda K_2CO_3 'ın reaksiyon hızı üzerinde etkili olduğunu ve kirecin bu reaksiyon için uygun bir katalizör olmadığını belirlemişlerdir.

Valdivieso ve diğ. [35] selestitin anyonik yüzey aktif bir madde olan sodyum lauril sülfat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) ile flotasyonu üzerine CO_3^{2-} iyonlarının etkisini incelemişlerdir. Na_2CO_3 çözeltisi kullandıklarında selestit taneleri yüzeyinde oluşan stronsiyum lauryl sülfatın 7.80 ile 10 pH aralığında çalışıldığında SrCO_3 'a dönüştüğünü belirlemişlerdir. Ancak pH'ın 10 'dan büyük olması durumunda CO_3^{2-} ve HCO_3^- konsantrasyonlarının önemli ölçüde artması sebebiyle lauril sülfatın selestit yüzeyine adsorpsiyonunun engellendiğini saptamışlardır.

Setoudeh ve Welham [36, 37] mekanokimyasal yöntemle ayrı ayrı Al ve Mg kullanarak SrSO_4 'ın indirgenmesini incelemişlerdir. Oldukça ekzotermik olan bu reaksiyonlar sırasında Mg kullanıldığında reaksiyon ürünlerinin SrS ve MgO olduğunu, Al kullanıldığında SrS ve Al_2O_3 bileşiklerinin yanı sıra değirmendeki öğütme süresine bağlı olarak $\text{Sr}_3\text{Al}_3\text{O}_{51}$, SrAl_4O_7 ve SrAl_2O_4 bileşiklerinin de oluştuğunu belirlemişlerdir.

Turianicova ve diğ. [38] CO_2 atmosferinde kuru öğütme ile mekanokimyasal yöntem kullanarak SrSO_4 'tan SrCO_3 eldesi üzerine NaOH ve LiOH etkisini incelemişlerdir. NaOH kullanıldığında minimum % 50 dönüşüm elde etmişlerdir. LiOH kullanımının dönüşüm reaksiyonuna etkisinin olmadığını ancak öğütülmüş karışımın suyla

yıkanması sonucu sulu ortama geçen Li_2CO_3 ile SrSO_4 arasındaki reaksiyonla SrCO_3 eldesinin gerçekleşebildiğini belirlemişlerdir.

Zorağa ve Kahruman [39] selestit konsantresindeki SrSO_4 ' ın 1: 1 mol oranında amonyum karbamat ve amonyum bikarbonat içeren karışımın suda çözündürülmesi ile CO_3^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+ ve NH_3 içeren çözeltilerde SrCO_3 'a dönüşümü üzerine karıştırma hızının, sıcaklığın, çözeltideki CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun ve cevherin tane boyut aralığının etkilerini incelemişlerdir. Dönüşüm hızının artan sıcaklıkla birlikte arttığını ancak artan CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonu ile birlikte azaldığını belirlemişlerdir. Dönüşüm reaksiyon hızını kimyasal reaksiyon adımının kontrol ettiğini belirlemişler ve aktivasyon enerjisini $41900 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır.

2.5. STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM OKZALATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ÇALIŞMALAR

Stronsiyum okzalata özellikle Bi – Sr – Ca – Cu – O (BSCCO) yüksek sıcaklık süper iletken maddelerin elde edilmesinde önem arz etmektedir ve hammadde olarak kullanılmaktadır. Literatürde SrSO_4 'ın nötral veya asit stronsiyum okzalata dönüşümünü inceleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Mevcut çalışmalar stronsiyum okzalatin termal bozunması ve Bi – Sr – Ca – Cu – O sistemini oluşturan metallerin nitratçözeltilerinden $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri ile metal okzalatlara birlikte çöktürülmesi ve süper iletken madde üretimi üzerine yoğunlaşmıştır.

Selim ve diğ. [40] SrCl_2 ve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri kullanarak hazırladıkları $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın hava, H_2 , N_2 ve CO_2 gaz atmosferlerinde ısısal bozunmasını incelemişlerdir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın dehidratasyonun iki kademedeyi gerçekleştirdiğini ve suyun büyük kısmının 453 K 'de, yaklaşık %5'lik kısmının ise 543 K 'de uzaklaştığını saptamışlardır. SrC_2O_4 'ın SrCO_3 'a bozunma reaksiyonunun $673 - 753 \text{ K}$ sıcaklık aralığında gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Farklı gaz atmosfer kullanımının çalışılan sıcaklık şartlarında oluşan son reaksiyon ürünü olan SrCO_3 'ın tane boyutunu ve morfolojisini etkilediğini ifade etmişlerdir.

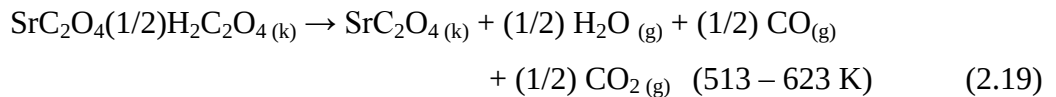
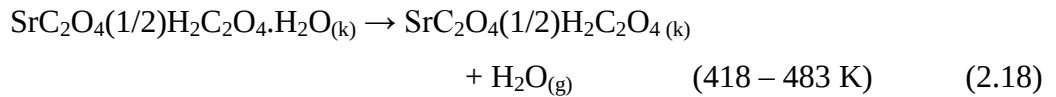
Dollimore [41] $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri kullanarak hazırladığı $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın N_2 atmosferinde ısısal bozunmasını incelemiştir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın

dehidratasyon reaksiyonunun tek kademedede gerçekleştiğini, ancak $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 'ın dehidratasyonun kristal simetrisine bağlı olarak kademeli gerçekleştiğini belirlemiştir. SrC_2O_4 'ın termal bozunmasının Avrami – Erofeev Kinetik Modeline uygun gerçekleştiğini, SrC_2O_4 'tan SrCO_3 'ın oluştuğu adım için aktivasyon enerjisini $317000 \pm 3000 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve SrCO_3 'tan SrO 'ın oluştuğu adım için aktivasyon enerjisini $305000 \pm 3000 \text{ kJkmol}^{-1}$ olarak hesaplamıştır.

Knaepen ve diğ. [42] stronsiyum okzalatin farklı yapılarının sentezi için $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltilerini kullanmışlardır. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ veya $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın konsantrasyonuna bağlı olarak nötral stronsiyum okzalat ($\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve asit stronsiyum okzalat ($\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) olarak iki farklı şeklinin elde edildiğini belirlemişlerdir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Ar atmosferinde ısısal bozunmasının Reaksiyon 2.16, 2.17 ve 2.14'e göre gerçekleştiğini ve bozunma sonucu meydana gelen ağırlık azalmalarının teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içinde sırasıyla % 9.50, 14.10 ve 22.70 olduğunu belirtmişlerdir.

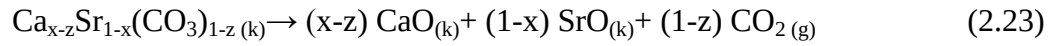
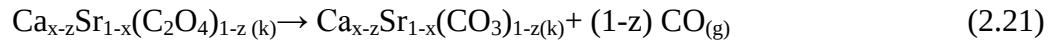
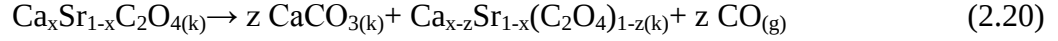


Asit stronsiyum okzalatin bozunmasını Ar atmosferinde incelediklerinde ısısal bozunma reaksiyonlarının dört kademedede Reaksiyon 2.18, 2.19, 2.17 ve 2.14'e göre gerçekleştiğini ve ağırlık azalmalarının teorik ağırlık azalması değerleri ile uyum içinde sırasıyla % 7.90, 18.50, 11.40 ve 18.80 olduğunu ifade etmişlerdir.



Knaepen ve diğ. [43] birlikte çöktürdükleri ve mekanik olarak karıştırdıkları kalsiyum – stronsiyum okzalatin karakterizasyonunu yapmışlardır. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri kullanarak $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 'ı tek başına ve $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 'ı karışım halinde elde etmişler ve $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile mekanik olarak karıştırmışlardır. Ayrıca birlikte çöktürme yöntemini uygulayarak

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ karışımını içeren çözeltilerden $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne uygun karışık okzalit bileşikler çöktürmüştür. Mekanik karıştırma sonucu elde edilen ürünün ısısal bozunmasında SrC_2O_4 ve CaC_2O_4 'ın bozunma adımlarının ayrı ayrı görüldüğünü ancak birlikte çöktürme sonucu elde edilen ürünün ısısal bozunmasının Reaksiyon 2.20 – 2.23'e göre gerçekleştiğini belirlemişlerdir.



Christensen ve Hazell [44] $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve % 99.70 D_2O içeren ağır su kullanarak hazırladıkları tetragonal $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ ve triklinik $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ 'ın ısısal bozunmalarını ve kristal yapılarını incelemişlerdir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{D}_2\text{O}$ bileşiğinin dehidratasyon adımının 453 K ve 573 K sıcaklıklarda iki kademe gerçekleştiğini, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin ise 423 K sıcaklıkta dehidratasyona uğradığını belirlemişlerdir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ ve $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ bileşiklerinin kristal yapılarını incelediklerinde ise $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ 'ın tetragonal yapıda olduğunu ve Sr atomunun 6 tanesi okzalit ve 2 tanesi su molekülünden sağlanan toplam sekiz O atomuyla koordinasyon halinde bulunduğunu belirlemişlerdir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ 'ın ise triklinik yapıda bulunduğunu ve Sr atomunun 7 tanesi okzalit ve 1 tanesi su molekülünden sağlanan toplam sekiz O atomuyla koordinasyon halinde olduğunu belirlemişlerdir.

Bose ve diğ. [45] SrCl_2 ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri kullanarak hazırladıkları SrC_2O_4 'ı 1 ile 4 MGy arasında gama radyasyonuna maruz bıraktıktan sonra ısısal bozunmasını incelemişlerdir. Radyasyona maruz bırakılmış maddede sabit sıcaklıkta ısısal bozunmanın daha kısa sürede tamamlandığını ve radyasyon miktarının artması ile sürenin daha da kısaldığını ifade etmişlerdir. Bu durumun, gama radyasyonunun ısısal bozunmaya uğratan çekirdeklerde sıcaklık artışına neden olmasından ve yeni çekirdekleşme merkezleri oluşturmaktan kaynaklandığını saptamışlardır.

Price ve diğ. [46] $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ maddelerinden hidrotermal yöntemle 513 K sıcaklıkta susuz SrC_2O_4 tek kristal eldesi üzerine çalışmışlardır. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yerine $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanmalarının nedenini kristal yapı analizine uygun yeterince büyük tek kristal oluşumu sağlaması olarak açıklamışlardır. Her bir Sr atomunun sekiz O atomuyla koordinasyon halinde bulunduğunu ve SrO_8 yapısının kare antiprizma geometrisinde olduğunu belirtmişlerdir.

Bacce ve diğ. [47] SrCl_2 ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri kullanarak 353 K sıcaklıkta geleneksel ve ultrasonik karıştırma kullanarak hazırladıkları $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın ısısal bozunmasını, morfolojik değişimini ve Eu^{3+} katkısının etkisini incelemişlerdir. Ultrasonik karıştırma ve Eu^{3+} katkısının partikül boyutunu küçülttüğünü, üniform taneler oluşmasını sağladığını ve 1323 K sıcaklıkta 14400 s süreyle hava atmosferinde gerçekleşen bozunma sonucu suyun tamamen ayrışmaması nedeni ile son reaksiyon ürününün SrCO_3 , SrO ve $\text{Sr}(\text{OH})_2$ karışımından ibaret olduğunu belirtmişlerdir.

Vanhoyland ve diğ. [48] X – ışını difraksiyon ve nötron kırınımı analiz yöntemlerinden yararlandıkları çalışmalarında 0,20 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve ayrıca nötron kırınımı analizinde hidrojen atomundan kaynaklanan sorunları ortadan kaldırmak için 1 M $\text{D}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ kullanarak hazırladıkları asidik stronsiyum okzalit bileşiğinin kimyasal formülünün önceden önerildiği gibi $\text{SrC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklinde olmayıp $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğunu belirlemişlerdir.

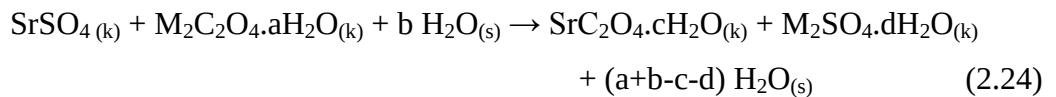
Zhang ve diğ. [49] SrCl_2 ve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kullanarak polimetakrilik asit (PMAA) içeren ortamda stronsiyum okzalit eldesini ve morfolojisini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında elde edilen SrC_2O_4 'ın PMAA varlığı sebebiyle morfolojisinin oldukça değiştiğini ve biyomimetik büyüme gösterdiğini belirlemişlerdir. Reaksiyon sonunda 6 – 7 μm boyutlarında SrC_2O_4 kristalleri elde etmişlerdir.

Yu ve diğ. [50] SrCl_2 ve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri kullanarak $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eldesine polystirenmaleikasitin (PSMA) etkisini araştırmışlardır. PSMA kullanılmadan oda sıcaklığında çift piramit yapısında $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın kristallerinin çöktüğünü ve PSMA kullanıldığında konsantrasyonuna bağlı olarak Sr^{2+} iyonunun PSMA ile kompleks oluşturması nedeni ile çökelme süresinin arttığını ve morfolojisinin ise konsantrasyon artışıyla biyomimetik büyüme göstererek yarfıstığı yapısına dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Al – Newaiser ve diğ. [51] SrCl_2 ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri kullanarak çöktürdükleri $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 'un hava atmosferinde ısısal bozunma kinetiğini incelemişlerdir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 'un ısısal bozunmasının dört kademede gerçekleştiğini ve ilk iki kademenin dehidratasyon kademesi olduğunu, 573 K'de görülen ekzotermik pikin SrC_2O_4 'in rekristalizasyonundan kaynaklandığını ve 1183 K sıcaklıkta oluşan endotermik pikin ise SrCO_3 'in ortorombik kristal yapısından hekzagonal kristal yapısına dönüşmesi sonucunda oluştuğunu belirlemişlerdir. Elde ettikleri verileri kinetik açıdan değerlendirdiklerinde SrC_2O_4 'in ısısal bozunmasının difüzyon kontrollü reaksiyon sonucu gerçekleştiğini, SrCO_3 'in ısısal bozunma reaksiyonunu ürün tabakası gözenek direncinin kontrol ettiğini ifade etmişler ve ilgili adımların kinetik enerjilerini sırasıyla 297000 ± 4000 ve $231000 \pm 2000 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır.

Dalal ve Saraf [52] SrCl_2 ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri kullanarak agar agar jel ortamında stronsiyum okzalat kristal eldesini ve kristal büyümesini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri deneyler ile 5184000 – 6912000 s süreler sonunda çift piramit ve yumru şeklinde, yaklaşık 4 mm çapında monoklinik kristal yapısına sahip stronsiyum okzalat kristalleri elde etmişlerdir.

Obut [53] kimyasal safiyette SrSO_4 ve konsantre selestit kullanarak $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltilerinin stronsiyum okzalat dönüşümüne etkisini stronsiyum okzalatın 873 K sıcaklıkta hava atmosferinde SrCO_3 'a ısısal bozunmasından yararlanarak incelemiştir. Reaksiyon 2.24'e göre stokiometrik miktarda okzalat iyon kaynağı kullanılarak $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın SrSO_4 'ın dönüşümüne etkisinin olmadığını, ancak $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ kullanıldığında kimyasal safiyette SrSO_4 ve selestit konsantresinden sırasıyla % 84.60 ve 74.70 dönüşüm ile SrCO_3 elde edildiğini saptamışlardır.

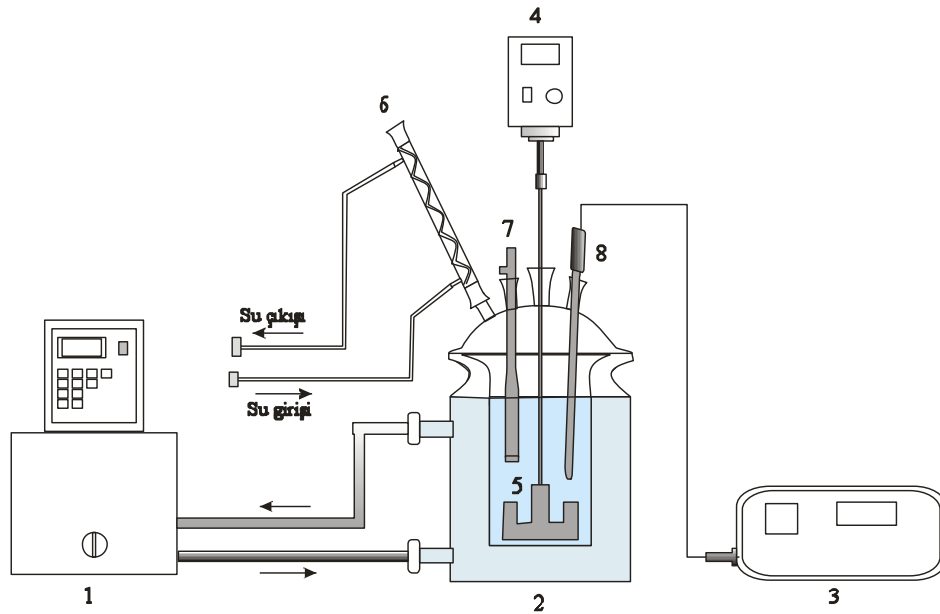


3. MALZEME VE YÖNTEM

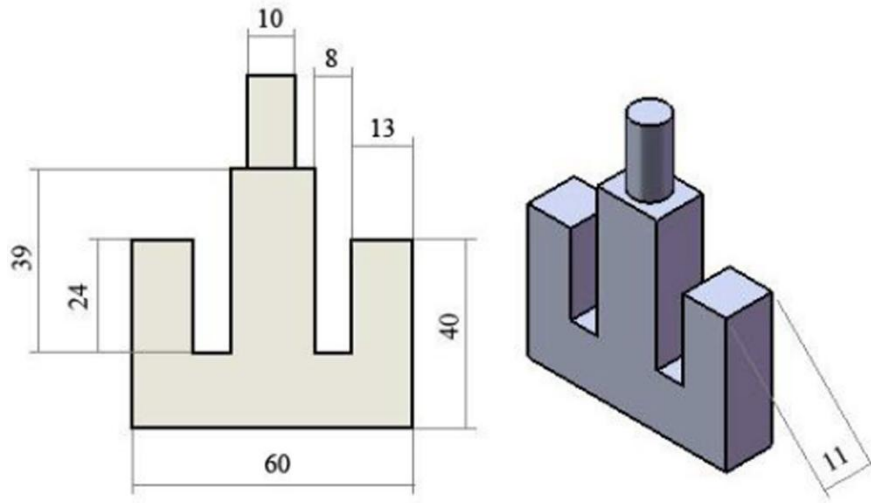
3.1. DENEY DÜZENEGİ

AC (amonyum karbamat: amonyum bikarbonat = 1: 1 (molce) karışımı), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülüp hidroliz edilmesiyle hazırlanan çözeltiler ile selestit konsantresindeki SrSO_4 'ın sırasıyla SrCO_3 , $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'adönüşüm reaksiyonları hidrometalurjik katı – sıvı heterojen tipte reaksiyonlardır. Bu çalışmada sözü edilen dönüşüm reaksiyonları Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. İçinde dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleştirildiği reaktör (HWS DN 100) sıcaklık değişimlerine dayanıklı borosilikat camdan imal edilmiştir. Deneylerde 1 L hacminde reaksiyon çözeltileri kullanılmıştır. Reaktörün alt ve yan tarafları reaktör çözeltisini tamamen çevreleyecek şekilde çift cidarlı olarak imal edilmiştir. Reaktör, cidarları arasından sürekli su devredilerek ısıtılmıştır. Reaktörün ısıtılması ve sabit sıcaklıkta tutularak izoterm çalışma koşullarının oluşturulması kapalı devre sıcak su devredilmesini sağlayan termostat (Julabo MV4) yardımı ile başarılmıştır. Termostat içinde bulunan sıcaklık sensörü ve sıcaklık kontrolörü yardımı ile reaktöre beslenen suyun sıcaklığı sürekli sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Reaktör gövdesi borosilikat camdan imal edilmiş şilifli kapak ile kapatılmış, reaktör gövdesi ile kapak arasına conta yerleştirilerek kelepçe ile sıkıştırılmış ve bu şekilde kapalı ortamda reaksiyon gerçekleştirme olanağı sağlanmıştır. Reaktörün kapağına 4 adet değişik çap ve boyda norm şilifli bağlantı boynu kaynatılmıştır. Ortadaki boyna mekanik karıştırıcı (IKA, RW 20 DZM) yerleştirilmiştir. Mekanik karıştırıcı iki hız ayarlama kademesine ve devir sayısını sabit bir değerde tutabilme yeteneğine sahiptir. Karıştırma sırasındaki devir sayısı dijital olarak sürekli okunmuştur. Mekanik karıştırıcıya şekli ve boyutları Şekil 3.2'de gösterilen politetrafloroetilen (PTFE) kaplı karıştırıcı kol tutturulmuştur. Paslanmaz çelikten imal edilmiş mekanik karıştırıcı kolunun PTFE kaplaması Polikim firmasına yaptırılmıştır. Mekanik karıştırıcı ile kol arasına dinamik salmastra (HWS) monte edilmiştir. Araya bağlanan çelik spiral mekanizma mekanik karıştırıcı ile karıştırıcı kolu arasındaki gerilimleri gidermek için kullanılmıştır. Reaktör kapağındaki ikinci

boyna bullu soğutucu (Pyrex) yerleştirilmiştir. Bullu soğutucu, şehir su şebekesinden temin edilen soğuk su ile soğutulmuş ve dönüşüm reaksiyonları sırasında buharlaşan suyun yoğunlaşması sağlanmıştır. Bu uygulama reaksiyonların sabit hacimde gerçekleşmesini sağlamıştır. Reaktör kapağındaki üçüncü boyna sıcaklık sensörü (PT 100) yerleştirilmiştir. Reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı çözeltiliye daldırılan bu sensör yardımı ile sıcaklık ölçerde (HWS KS 30) sürekli olarak okunmuştur. Reaktör kapağındaki dördüncü boyun şilifli cam kapakla kapatılmıştır. Reaktör çözeltisinden analiz numunesi alma sırasında cam kapak açılmış ve bu boyna özel olarak tasarlanmış (bir ucuna G – 3 alümina filtre kaynatılmış, diğer ucu zeytin şeklinde olan borosilikat cam boru) katı madde içermeyen analiz çözeltisi alma aparatı yerleştirilmiştir. Reaktör çözeltisinden analiz çözeltisi alma sırasında çözelti alma aparatına vakum uygulanmıştır. Böylelikle reaktör çözeltisinden analiz numunesi alma sırasında katı reaktan kaybı önlenmiştir [54, 55].



Şekil 3.1: Deney düzeneği
(1-termostat 2-cam reaktör 3-sıcaklık ölçer 4-mekanik karıştırıcı
5-teflon kaplı karıştırma kolu 6-bullu soğutucu 7-numune alma aparatı
8-sıcaklık sensörü) [54, 55].



Şekil 3.2: Karıştırıcı kolun şekli ve boyutları (10^{-3} m) [54, 55].

3.2. DENEYLERİN YAPILIŞI

Reaktöre belirli hacimde reaktif çözelti konduktan sonra deney düzeneğinin Şekil 3.1’de gösterildiği şekilde tüm bağlantıları yapılmıştır. Mekanik karıştırıcı sabit devir sayısı ile reaktif çözeltiyi karıştırırken reaktör, cıdarları arasından devrettirilen sabit sıcaklıktaki su ile ısıtılmaya başlanmıştır. Reaktör çözeltisinin sıcaklığının sabit reaksiyon sıcaklığına (izotermal deney koşulları) ulaşması için belli bir süre beklenmiştir. Belli miktarda tartılan selestit konsantresi sırlı alümina seramik kayıkçık içinde reaktif çözeltinin sıcaklığındaki etüvde (Binder ED 115) oda atmosferinde ısıtılmıştır. Reaktördeki reaktif çözeltinin sıcaklığı sabit deney sıcaklığına geldiğinde selestit konsantresi etüvden alınır alınmaz cam reaktörün kapağındaki boyundan bir defada sürekli karıştırılan reaktif çözeltinin içine boşaltılmıştır. Selestit konsantresinin reaktöre eklenmesi ile birlikte kronometre çalıştırılarak reaksiyon süresi başlatılmıştır. Belirlenen reaksiyon sürelerinde reaktör çözeltisinden kantitatif analiz için numuneler çekilmiştir. Reaktör çözeltisinden çekilen analiz numunesi hacmi kadar taze reaktif çözelti hacmi reaktöre ilave edilerek deneylerde çözelti hacminin ve reaktif iyonun konsantrasyonunun yaklaşık olarak sabit kalması sağlanmıştır. Reaktörden analiz için çekilen numune balon jojede istenilen hacme seyreltikten sonra içerdiği tüm elementlerin konsantrasyonları ICP – OES cihazında kantitatif olarak belirlenmiştir. Kantitatif analiz sonuçlarından reaksiyon süresine bağlı olarak limitlenen maddeye

göre fraksiyonel dönüşümler hesaplanmıştır. Deneyler belirli reaksiyon sürelerinde gerçekleştirildikten sonra karıştırma ve ısıtma durdurulup reaktör kendi halinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulmuş çözeltide katı madde olduğu durumlarda reaktör muhteviyatı G – 3 Gooch krozesinden (Isolab) süzülerek katının çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Katı reaksiyon ürünü etüvde sabit sıcaklıkta belli süre tutularak kurutulduktan sonra kapalı kap içinde desikatöre alınmıştır. Katı maddenin karakterizasyonu XRD, TGA – DTA – MS ve SEM analiz teknikleri ile yapılmıştır.

3.3. SELESTİT KONSANTRESİNİN FRAKSİYONLANDIRILMASI

Sivas – Akkaya yöresine ait selestit minerali Barit Maden Türk A.Ş. tarafından zenginleştirilerek selestit konsantresi halinde satışa arz edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan selestit konsantresi öğütülmüş halde Barit Maden Türk A.Ş.’den temin edilmiştir. Selestit konsantresi titreşimli eleme cihazında (Endecotts Octagon 200) saf su kullanılarak yaşı eleme işlemine tabi tutulmuş ve deneylerde kullanılmak üzere – 315 + 250, – 180 + 150, – 125 + 90 ve – 45 + 38 µm tane boyut aralığındaki fraksiyonlar toplanmıştır. Her bir fraksiyon etüvde hava ortamında 378 K sıcaklıkta 28800 s süre ile kurutulmuştur.

3.4. AC’NİN SUDA HİDROLİZLENEREK ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM KARBONATA DÖNÜŞÜMÜ

3.4.1. AC’nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Çözeltilerin Hazırlanması

Kimyasal madde üreterek piyasaya arz eden firmaların katalogları taranmış ve kimyasal saflıkta amonyum karbonat adı altında maddenin kataloglarda yer aldığı görülmüştür. Ancak, amonyum karbonat adı altında satılan maddenin ambalaj etiketinde kimyasal analiz saflığında katı halde 1: 1 mol oranlarında susuz amonyum karbamat ($\text{H}_4\text{NOCONH}_2$) ve amonyum bikarbonat (H_4NOCOOH) maddelerinin karışımından (AC maddesi) (Merck) oluştuğu görülmüştür. Bulgular ve Tartışma Bölümünde etraflı bir şekilde açıklanacağı gibi AC maddesinin saf suda

çözündürülmesi sırasında hidroliz reaksiyonları sonucu oluşan NH_4^+ , CO_3^{2-} ve HCO_3^- iyonları ile moleküler halde çözünmüş NH_3 'indengede bulunduğu çözelti (AC çözeltisi) elde edilmektedir. AC maddesinin iki maddenin karışımı şeklinde ticari olarak üretilme nedeni ise CO_3^{2-} iyonu tüketen çözelti ortamlarında saf suda çözündürülen AC maddesinin mol sayısına eşit mol sayıda CO_3^{2-} iyonu oluşturmastır. SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleştirildiği deneylerde kullanılmak üzere değişik molaritede (Bulgular ve Tartışma Bölümünde Tablo 4.3'de verilmiştir) CO_3^{2-} iyonu içeren AC çözeltileri hazırlanmıştır. AC maddesi istenilen mol sayıda tartılmış, NH_3 kayıplarını önlemek amacı ile kapaklı ve hacmi bilinen balon jode saf suda çözündürülmüş, tamamen hidroliz olması için 21600 s süre ile karıştırılmış ve 604800 s süre ile kendi halinde bekletilmiştir.

3.4.2. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerdeki NH_3 , CO_3^{2-} ve HCO_3^- Miktarlarının Belirlenmesi

SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm deneylerinde kullanılan AC çözeltisindeki NH_3 , CO_3^{2-} ve HCO_3^- miktarlarının kantitatif belirlenmesinde volumetrik analiz (titrasyon) yöntemi uygulanmıştır. Belli molaritede hazırlanan AC çözeltisinden 0.01 L kalibrasyonlu pipetle erlenmayere alınmış, içine teflon kaplı magnet konmuş ve çözelti magnetik karıştırıcı (Daihan Wisestir MSH – 20A) yardımı ile karıştırılarak ayarlı 0.50 N HCl titrisol çözeltisi (Merck) ile önce fenolftalein indikatörü (Merck) varlığında fenolftaleinin kırmızı rengi kayboluncaya kadar oda sıcaklığında titre edilmiştir. Bu ilk titrasyon kademesinde çözeltide bulunan CO_3^{2-} ve NH_3 miktarları birlikte belirlenmiştir. İlk titrasyon kademesi sonunda çözeltiye metil oranj indikatörü (Merck) ilave edilmiş ve metil oranjin soğan kabuğu rengi oluşuncaya kadar ayarlı 0.50 N HCl titrisol çözeltisi ile oda sıcaklığında titre edilmeye devam edilmiştir. İkinci titrasyon kademesinde hem birinci kademe titrasyon sırasında oluşan HCO_3^- anyonlarının, hem de çözeltide baştan itibaren bulunan HCO_3^- anyonlarının miktarları birlikte belirlenmiştir. Her iki titrasyon kademesindeki asit çözeltisi sarfiyatlarından stokiometrik hesaplamalarla çözeltilerde bulunan toplam NH_3 ve CO_3^{2-} miktarları ile HCO_3^- miktarları kantitatif olarak belirlenmiştir.

3.4.3. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a Dönüşüm Reaksiyonunun Gerçekleşmesinde Reaktif Bileşenin Belirlenmesi

SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunun oluşmasında AC çözeltilerinde mevcut çözünmüş bileşenlerden hangisinin reaktif olduğunu belirlemek amacı ile $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 57.58 g (0.30 mol SrSO_4) miktarı, 0.15 mol AC'nin suda çözündürülüp hidroliz edilmesi ile hazırlanan 1 L çözelti ve 0.30 mol AC' nin suda çözündürülüp 0.30 mol ile 0.36 mol NH_3 eklenerek hazırlanan 1 L çözelti hacmi, 1 L hacimli reaktörde (HWS), 323 K sıcaklıkta ve 500 rpm karıştırma hızında 36000 s süre ile üç deney gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, Reaktif Bileşen Konsantrasyonunun ve Selestit Konsantresinin Tane Boyutunun Etkilerinin Belirlenmesi

SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktörde $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 2 g (0.0104 mol SrSO_4) miktarı, 1 mol AC maddesinin suda çözündürülüp hidroliz edilmesiyle hazırlanan 1 L çözelti, 323 K sıcaklık ve 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızları kullanılarak deneyler 10800 s süre ile gerçekleştirilmiştir.

SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine sıcaklığın ve AC çözeltilerinde bulunan reaktif bileşen konsantrasyonunun etkilerini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktörde $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 2 g (0.0104 mol SrSO_4) miktarı, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.75 ve 1 mol AC maddesinin suda çözündürülüp hidroliz edilmesiyle hazırlanan 1 L AC çözeltileri, 293, 303, 313 ve 323 K sıcaklıklar ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak deneyler 10800 s süre ile gerçekleştirilmiştir.

SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine selestit konsantresinin tane boyut aralığının etkisini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktörde $-315 + 250$, $-180 + 150$, $-125 + 90$ ve $-45 + 38 \mu\text{m}$ tane boyut aralıklarındaki selestit

konsantresinin 2 g (0.0104 mol SrSO_4) miktarı, 0.30 mol miktarında AC maddesinin suda çözündürülüp hidroliz edilmesiyle hazırlanan 1 L AC çözeltisi, 323 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak deneyler 10800 s süre ile gerçekleştirilmiştir.

3.5. DİAMONYUM OKZALAT MONOHİDRATIN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM OKZALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ

3.5.1. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Çözelti Hazırlanması

SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleştirildiği deneylerde ticari olarak temin edilen kimyasal analiz saflığında 0.08, 0.16, 0.24, 0.32 ve 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın (Merck) saf suda çözündürülmesiyle hazırlanan 1 L hacimli çözeltileri kullanılmıştır. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünürlük değeri aşıldığı için oda sıcaklığında 1 L çözeltide 0.40 mol miktarından daha fazla miktarlarda $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerin hazırlanması mümkün olmamıştır.

3.5.2. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerdeki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ' in Toplam Miktarının Belirlenmesi

SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleştirildiği deneylerde kullanılan $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın değişik mol miktarlarının çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde bulunan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve HC_2O_4^- miktarlarının toplamı volumetrik analiz (titrasyon) yöntemi ile kantitatif olarak belirlenmiştir. Çözeltinin 1×10^{-3} L'si kalibrasyonlu pipetle erlenmayere alınmış, içine teflon kaplı magnet konmuş ve üzerine ağırlıkça % 5 H_2SO_4 içeren 0.05 L çözelti ilave edilmiştir. Çözelti ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda (Daihan Wisestir MSH – 20A) 328 – 333 K sıcaklığa ısıtılmış ve sürekli karıştırılarak ayarlı 0.10 N KMnO_4 titrisol çözeltisi (Merck) ile MnO_4^- iyonlarının pembe rengi çözeltide belirinceye kadar titre edilmiştir. KMnO_4 çözeltisi sarfiyatından stokiometrik hesaplamalarla çözeltilerde bulunan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ' in toplam miktarları kantitatif olarak belirlenmiştir.

3.5.3. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, Çözeltideki Reaktif Bileşenin Konsantrasyonunun ve Selestit Konsantresinin Tane Boyutunun Etkilerinin Belirlenmesi

SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 2 g (0.0104 mol SrSO_4) miktarı, 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 358 K sıcaklık ve 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızları kullanılarak 10800 s süre ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine sıcaklığın ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinde bulunan reaktif bileşenin konsantrasyonunun etkilerini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 2 g (0.0104 mol SrSO_4) miktarı, 0.08, 0.16, 0.24, 0.32 ve 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltileri, 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklar ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak 10800 s süre ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine selestit konsantresinin tane boyut aralığının etkisini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktör, $-315 + 250$, $-180 + 150$, $-125 + 90$ ve $-45 + 38 \mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 2 g (0.0104 mol SrSO_4) miktarı, 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 358 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak 10800 s süre ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.5.4. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine Çözeltideki Reaktif Bileşenin Konsantrasyonunun ve Selestit Konsantresinin Tane Boyutunun Azaltılmasının Etkilerinin Belirlenmesi

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözünürlüğü dikkate alındığında oda sıcaklığında suda çözündürülmesi sırasında 1 L çözeltide en fazla 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözelti hazırlamak ve bu çözeltiyi oda sıcaklığında her hangi bir çökelti oluşmaksızın bekletmek mümkün olmuştur. 1 L çözeltide 0.40 mol'den daha yüksek miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözelti

hazırlamak için çözeltinin sıcaklığı arttırılmıştır. Bu nedenle 1 L çözeltide 0.40 mol'den daha yüksek miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözelti reaksiyon sıcaklığına getirilmiş su banyosunun haznesi içine daldırılan balon joje içinde hazırlanmıştır. Bu amaçla 328 K sıcaklıkta 1 L çözeltide 0.65 ve 0.90 mol ve 343 K sıcaklığında 1.20 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Su banyosunda balon joje içindeki $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltileri sıcaklığı önceden reaksiyon sıcaklığına getirilen reaktöre aktarılmış ve bu şekilde her hangi bir çökeltinin oluşmasına engel olunmuştur. 1 L hacimli reaktörde izotermal koşullar oluştuğunda çözeltiye $-125 + 90$ μm tane boyut aralığındaki 2 g (0.0104 mol SrSO_4) selestit konsantresi ilave edilerek 500 rpm karıştırma hızı uygulanarak 10800 s süre ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ayrı bir deney ise $-45 + 38$ μm tane boyut aralığındaki 2 g (0.0104 mol SrSO_4) selestit konsantresi, 343 K sıcaklık, 1.20 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak 10800 s süre ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.5. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine SrSO_4 : $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Mol Oranının Etkisinin Belirlenmesi

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine SrSO_4 : $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mol oranının etkisini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktörde, $-125 + 90$ μm tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 95.93 g (0.50 mol SrSO_4) miktarı, 0.50 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 328 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak 36000 s süre ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.6. SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilere NH_3 İlavesinin Etkisinin Belirlenmesi

SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisine NH_3 ilavesinin etkisini belirlemek amacı ile 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 1 M NH_3 çözeltisinde çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılmıştır. Deneyler 1 L hacimli reaktörde, $-125 + 90$ μm tane boyut aralığında 2 g selestit konsantresi

(0.0104 mol SrSO_4), 328 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak 10800 s süre ile gerçekleştirilmiştir.

3.6. OKZALİT ASİTİN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN ASİT STRONSIYUM OKZALATA DÖNÜŞÜMÜ

3.6.1. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in Suda Çözündürülmesi İle Çözelti Hazırlanması

SrSO_4 'ın asit stronsiyum okzalata ($\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$)'a dönüşüm reaksiyonunun gerçekleştirildiği deneylerde ticari olarak temin edilen kimyasal analiz saflığında susuz okzalik asidin ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (Fluka, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \geq \% 97$) 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol miktarlarının saf suda çözündürülmesiyle hazırlanan 1 L çözeltiler kullanılmıştır. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün oda sıcaklığındaki çözünürlük değeri aşıldığı için oda sıcaklığında 1 L çözeltide 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarından daha yüksek miktarlarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltilerin hazırlanması mümkün olmamıştır.

3.6.2. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerdeki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Bileşenlerinin Toplam Miktarının Belirlenmesi

SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonunun gerçekleştirildiği deneylerde $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in değişik mol miktarlarının çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerdeki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarları volumetrik analiz (titrasyon) yöntemi ile Bölüm 3.5.2'de anlatıldığı şekilde kantitatif olarak belirlenmiştir.

3.6.3. $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın Sentezi

$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ maddesini elde etmek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinden yararlanılmıştır. Reaktöre 40.50 g (0.45 mol) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tartılmış, üzerine 0.50 L saf su ilave edilmiş ve karıştırılarak çözündürülmüştür. 1 L hacimli behere 39.98 g (0.15 mol) $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) maddesi tartılmış, üzerine 0.50 L saf su ilave edilmiş ve sürekli karıştırılarak çözündürülmüştür. 0.10 L hacimli bürete kademeli olarak aktarılan SrCl_2 çözeltisi reaktör kapağının boynundan 303 K sıcaklıktaki ve 300 rpm ile karıştırılan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. SrCl_2 çözeltisinin ilave edilmesi tamamlandıktan sonra 7200 s daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaktör muhteviyatı 2 L hacimli behere aktarılmıştır. Çökelti üzerindeki berrak çözelti

dekante edilmiştir. Çökelti üzerine saf su ilave edilmiş, iyice karıştırılmış ve tekrar dekante edilmiştir. Bu işlem 5 kez tekrarlanmıştır. Son dekantasyondan sonra çökelti üzerine saf su ilave edilmiş ve G – 3 Gooch krozesinden (Isolab) süzölmüştür. Krozedeki katı madde saf su ile defalarca yıkanmıştır. Bu şekilde katı madde çözeltide bulunan çözünmüş iyonlardan tamamen arındırılmıştır. Krozeden saat camına aktarılan madde etüvde 353 K sıcaklıkta 28800 s süre ile oda atmosferinde kurutulmuştur. Agath havanda öğütölmüş ve – 45 µm çaplı elekten elenmiştir. Kapalı kap içine alınan madde desikatöre konmuştur.

3.6.4. $H_2C_2O_4$ 'ın Suda Çözöndürölmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'ın Çözünme Davranışının Belirlenmesi

$SrSO_4$ 'ın $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'a dönüşümünün incelendiği 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $H_2C_2O_4$ ' in suda çözöndürölmekle hazırlanan 1 L çözeltilerde ve 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'ın çözünme davranışının belirlenmesi için Bölüm 3.1'de açıklanan düzeneğe deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaktöre 1 L yukarıda belirtilen mol miktarlarda $H_2C_2O_4$ içeren çözelti konduktan sonra yukarıda belirtilen sıcaklıklara getirilmiş, çözönen miktarının üzerindeki miktarlarda $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ çözeltiye katılmış ve 300 rpm karıştırma hızı ile sürekli karıştırılmıştır. Çözönmekle çözeltiye geçen stronsiyumun konsantrasyonu sabit değerde kalıncaya kadar deneylere devam edilmiş ve çözelti içinde yeterince katı maddenin arta kalması sağlanmıştır. Deney sonunda denge durumu oluştuğunda çözeltiden çekilen numunelerdeki stronsiyumun miktarı ICP – OES cihazında kantitatif olarak belirlenmiştir.

3.6.5. $H_2C_2O_4$ 'in Suda Çözöndürölmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde $SrSO_4$ 'ın $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'ın Çözönen Miktarının ve Katı Reaktan Tanelerinin Yüzeyinde Koruyucu Tabaka Oluşturmasının Etkilerinin Belirlenmesi

$H_2C_2O_4$ çözeltilerinde $SrSO_4$ 'ın $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'ın çözönen miktarının ve katı reaktan tanelerinin 1 L hacimli reaktör, – 125 + 90 µm tane boyut aralığında selestit konsantrasyonunun 5 g (0.026 mol $SrSO_4$), 10 g (0.052 mol $SrSO_4$) ve 25 g (0.130 mol $SrSO_4$) miktarları ve – 45 + 380 µm tane boyut aralığına sahip selestit konsantrasyonunun 5 g (0.026 mol $SrSO_4$) ve

10 g (0.051 mol SrSO_4) miktarları, 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 358 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak 36000 s süreyle deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.6.6. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a Dönüşüm Reaksiyon Hızı Üzerine Karıştırma Hızının, Sıcaklığın, Çözeltilerin Hazırlanması Sırasında Çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Miktarının ve Selestit Konsantresinin Tane Boyutunun Etkilerinin Belirlenmesi

SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığında selestit konsantresinin 2 g (0.0104 mol SrSO_4) miktarı, 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 358 K sıcaklık ve 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızları kullanılarak 10800 s süre ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine sıcaklığın ve 1 L çözeltilerin hazırlanması sırasında kullanılan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in miktarlarının etkilerini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 2 g (0.0104 mol SrSO_4) miktarı, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltiler, 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklar ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak 10800 s süre ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine selestit konsantresinin tane boyut aralığının etkisini belirlemek amacı ile 1 L hacimli reaktör, $-315 + 250$, $-180 + 150$, $-125 + 90$ ve $-45 + 38 \mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 2 g (0.0104 mol SrSO_4) miktarı, 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 358 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak 10800 s süre ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.7. X – IŞINLARI FLUORESANS SPEKTROSKOPİSİ (XRF) ANALİZLERİ

Selestit konsantresinin – 315 + 250, – 180 + 150, – 125 + 90 ve – 45 + 38 μm tane boyut aralıklarındaki her bir fraksiyonun kantitatif element analizi XRF cihazında (Panalytical Axios – Minerals) gerçekleştirilmiştir.

3.8. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP – OES) ANALİZLERİ

Selestit konsantresindeki SrSO_4 'ın AC çözeltileri ile SrCO_3 'a, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonları sırasında konsantreden çözünerek çözeltiliye geçen bütün bileşenlerdeki elementlerin kantitatif analizleri ICP – OES (Spectro Ciros Vision) cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz birçok elementi aynı anda analiz etme kapasitesine ve çözeltilerde çözünmüş halde bulunan elementlerin konsantrasyonlarını ppm ve ppb mertebesinde ölçme kapasitesine sahiptir. Kantitatif analiz sırasında cihazda dikey plazma oluşturulmuştur ve 0.042 L s^{-1} debi ile sistemden geçirilen spektroskopik saflıktaki Ar gazı taşıyıcı, soğutucu ve plazma oluşturmak amacı ile kullanılmıştır. ICP – OES cihazını satan firmadan satın alınan sertifikalı standart çözeltileri kullanarak selestit konsantresinde bulunan elementleri cihazın okuma konsantrasyon aralığında içeren standart çözeltiler hazırlanmış ve bu standart çözeltiler kullanılarak her bir element için intensite – konsantrasyon kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur. Standart ve deney çözeltileri bir peristaltik pompa yardımı ile sisteme beslenmiş ve elementlerin kantitatif analizleri emisyonun gerçekleştiği dalga boylarında gerçekleştirilmiştir. Analiz çözeltilerinde ppm konsantrasyonlarında çözünmüş halde bulunan elementlerin konsantrasyonları kantitatif olarak ölçülmüş ve tekrarlanan analizlerle aynı ölçüm değerlerinin elde edildiği teyit edilmiştir.

3.9. X – IŞINLARI DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZLERİ

Selestit konsantresinin ve dönüşüm reaksiyonlarının katı ürünlerinin faz analizleri $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ ($1.54056 \text{ \AA}$) monokromatik X- ışını kullanılarak Rigaku D / Max 2200 model XRD cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.10. SİMULTANE TERMOGRAVİMETRİ – DİFERANSİYEL TERMAL – KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (TGA – DTA – MS) ANALİZLERİ

Dönüşüm reaksiyonlarının katı ürünlerinin artan sıcaklıkla birlikte oluşturduğu reaksiyonları belirlemek amacı ile ısısal analizler eş zamanlı olarak TGA – DTA cihazında (TA SDT Q600) 5×10^{-5} kg madde miktarı, 1.67×10^{-3} L s⁻¹ akış hızındaki spektroskopik saflıktaki kuru hava ve Ar gazı atmosferleri ve 0.083 K s⁻¹ ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DTA analizlerinde referans maddesi olarak boş alümina krezeller kullanılmıştır. DTA analizleri numunelerin ısıtılması sırasında oluşan reaksiyonlara iştirak eden ısıyı ve TGA analizleri reaksiyonların oluşması sırasında meydana gelen ağırlık değişmelerini göstermiştir. TGA – DTA analizleri ile eş zamanlı olarak kütle spektroskopisi cihazında (Pfeifer ThermoStar GSD 301 T3) gerçekleştirilen MS analizleri ile artan sıcaklıkla birlikte oluşan reaksiyonlar sırasında açığa çıkan gazların cinsini belirlemek mümkün olmuştur.

3.11. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) ANALİZLERİ

Selestit konsantresinin ve dönüşüm reaksiyonlarının katı ürünlerinin görüntü fotoğrafları SEM cihazı (Jeol JSM 5600) ile alınmıştır. Katı toz maddeler SEM analizinden önce Au ile kaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. SELESTİT KONSANTRESİ

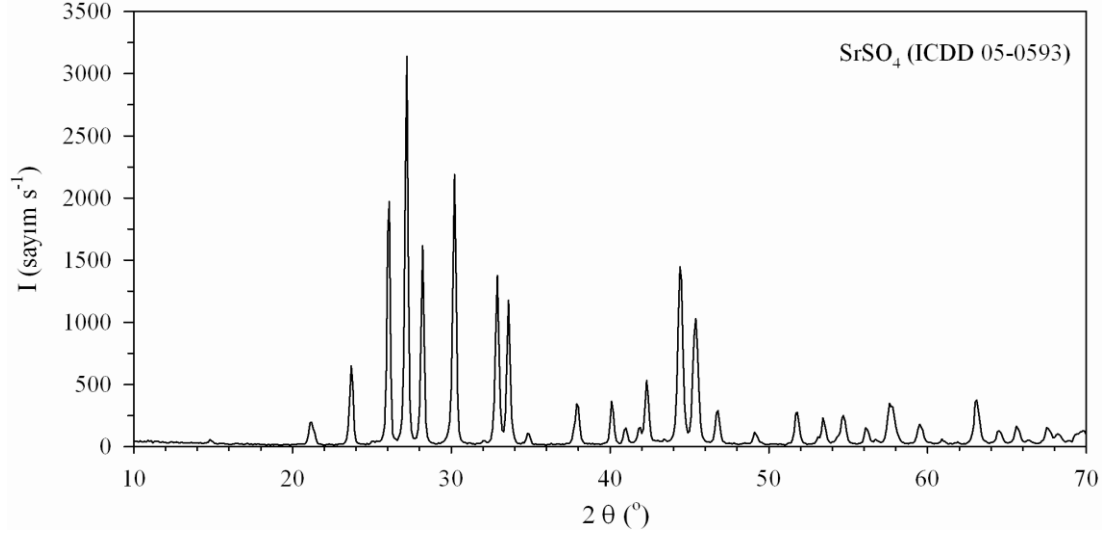
Selestit konsantresinin – 315 + 250, – 180 + 150, – 125 + 90 ve – 45 + 38 μm tane boyut aralığındaki fraksiyonlarının XRF cihazı ile gerçekleştirilen kantitatif analiz sonuçları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Selestit konsantresinin oldukça zenginleştirilmiş olduğu, fraksiyonlardaki SrSO_4 ’ın ağırlıkça % 93.64 ile 95.74 miktarları arasında değiştiği ve safsızlık olarak CaCO_3 , BaSO_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , PbSO_4 , CuO , ZnO ve NiO bileşiklerini içerdiği görülmektedir.

Tablo 4.1: Selestit konsantresinin tane boyut aralığındaki fraksiyonlarının bileşimi (ağ. %).

Bileşik	Tane Boyut aralığı (μm)			
	- 315 + 250	- 180 + 150	- 125 + 90	- 45 + 38
SrSO_4	95.506	93.888	95.738	93.640
CaCO_3	2.395	3.639	2.151	3.39
BaSO_4	1.109	1.292	1.414	1.68
SiO_2	0.559	0.687	0.318	0.693
Fe_2O_3	0.272	0.283	0.191	0.353
Al_2O_3	0.063	0.097	0.078	0.118
PbSO_4	0.066	0.059	0.064	0.079
CuO	0.02	0.035	0.018	0.028
ZnO	0.01	0.021	0.017	0.019
NiO	---	---	0.012	---

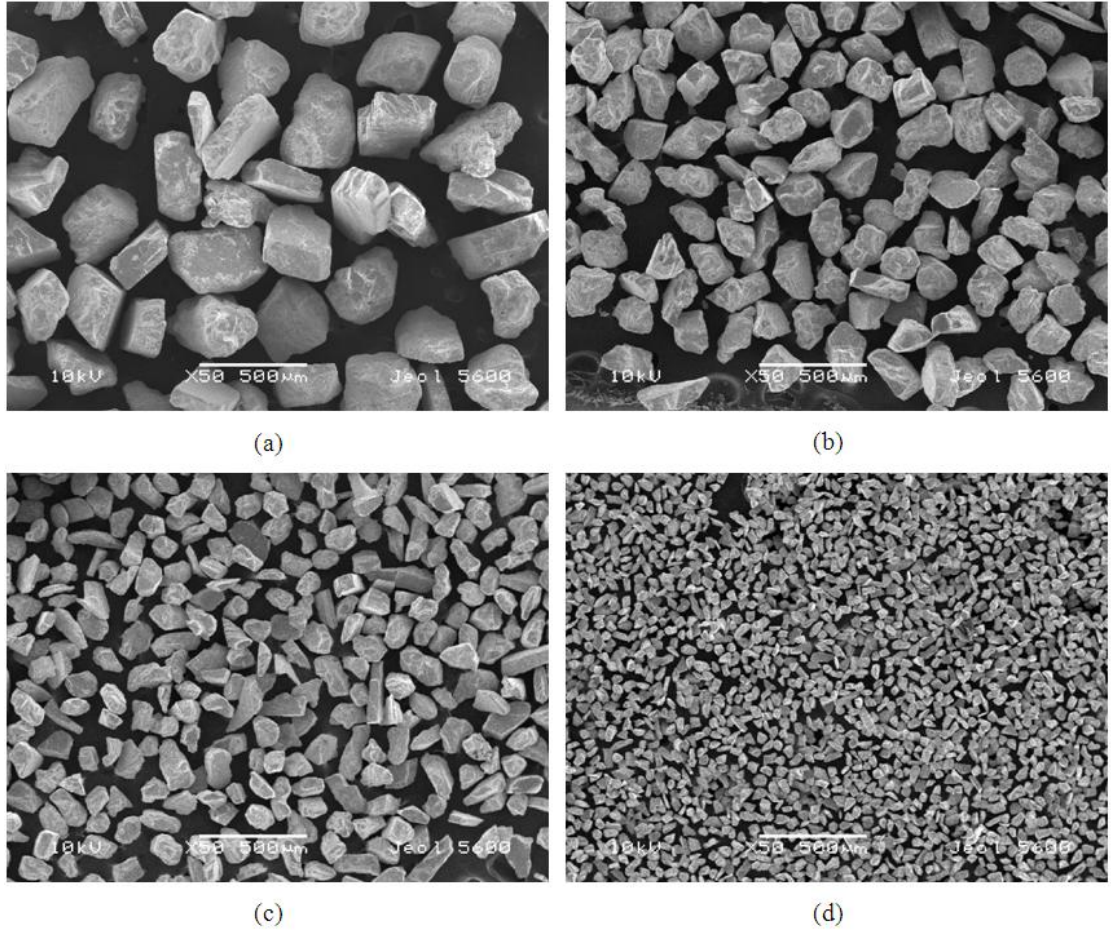
Selestit konsantresinin – 125 + 90 μm tane boyut aralığındaki fraksiyonunun XRD diyagramı Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Selestit konsantresinin diğer boyut aralığındaki fraksiyonlarının XRD diyagramları Şekil 4.1’de verilen diyagramının aynısıdır. XRD diyagramındaki tüm pikler SrSO_4 ’a (ICDD 05-0593) ait olup selestit konsantresinin içerdiği safsızlıkların miktarı belirlenme sınırı altında olduğu için bu maddelere ait

karakteristik pikler diyagramda belirlenememiştir. XRD ve XRF analiz sonuçları birbirini destekler niteliktedir.



Şekil 4.1: Selestit konsantresinin - 125 + 90 µm tane boyut aralığındaki fraksiyonunun XRD diyagramı.

Selestit konsantresinin – 315 + 250, – 180 + 150, – 125 + 90 ve – 45 + 38 µm tane boyut aralığındaki fraksiyonlarının SEM analizi sırasında çekilen fotoğrafları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Her bir fraksiyonun yaş eleme işlemi ile belirlenmiş tane boyutu aralık değeri ile SEM analizi sırasında çekilen fotoğrafındaki tane boyut aralık değeri birbiri ile uyum içindedir.

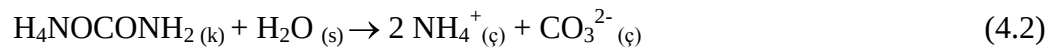


Şekil 4.2: Selestit konsantresi fraksiyonlarının SEM fotoğrafları.
(Tane boyutu aralığı (μm) a: - 315 + 250, b: - 180 + 150, c: - 125 + 90, d: - 45 + 38)

4.2. AC'NİN SUDA HİDROLİZLENEREK ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM KARBONATA DÖNÜŞÜMÜ

4.2.1. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşümü Üzerine Reaktif Bileşenin Etkisi

Ticari olarak satın alınan AC maddesindeki $H_4NOCOOH$ maddesinin Reaksiyon 4.1'e göre çözünmesi ve $H_4NOCONH_2$ maddesinin Reaksiyon 4.2'ye göre hidrolizi sırasında çözeltide NH_4^+ , HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonları oluşmaktadır.



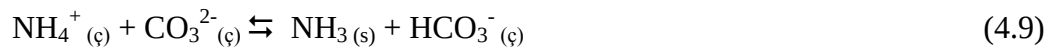
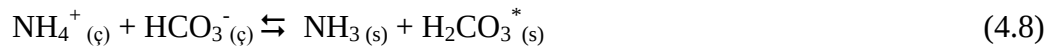
Wen ve Brooker [56] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 ve $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ arasındaki denge durumunu Raman spektroskopisi ile incelemişler ve çözeltide bir miktar H_2NCOO^- iyonlarının HCO_3^- , CO_3^{2-} ve NH_4^+ iyonları ve NH_3 nötral bileşiği ile birlikte mevcut olduğunu iddia etmişlerdir. Qin ve diğ. [57] NH_3 içeren $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ / NH_4HCO_3 çözeltilerinde H_2NCOO^- iyonlarını gözlemlediklerini belirtmişlerdir. $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ 'ın dehidrasyonu ile H_2NCONH_2 oluşumu söz konusu değildir. Bu bulgular dikkate alınarak AC maddesi kapalı kap içinde uzun süre hidrolizlenerek çözündürülmüş; böylelikle H_2NCOO^- ve H_2NCONH_2 içermeyen çözeltilerin elde edilmesi sağlanmıştır.



Reaksiyon 4.3'e göre NH_4^+ iyonlarından oluşan H^+ iyonları Reaksiyon 4.4 ve 4.5'in ters yönde gerçekleşmesi ile HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonları tarafından tüketilmekte ve tüketim denge durumu oluşuncaya kadar devam etmektedir (Reaksiyon 4.6 ve 4.7).



Reaksiyon 4.3 ve Reaksiyon 4.6 ile 4.7'nin dikkate alınması ile Reaksiyon 4.8 ve 4.9'a göre denge durumları oluşmaktadır.



Reaksiyon 4.8 ve 4.9'a göre gerçekleşen reaksiyonlarda denge durumuna hızlı bir şekilde erişilmektedir. Dolayısıyla NH_4^+ , CO_3^{2-} ve HCO_3^- iyonlarının ve nötral bileşik halinde çözülmüş H_2CO_3^* ve NH_3 'ın çözeltideki konsantrasyonları denge durumundaki değerlerdedir. Deneyler için AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin yoğun bir şekilde NH_3 kokmasının nedeni çözeltide çözülmüş NH_3 'ın buharlaşması nedeniyledir. Çözeltilerin NH_3 kokması Reaksiyon 4.8 ve 4.9'un varlığını desteklemektedir.

Termodinamikte denge reaksiyonlarında yer alan bileşenlerin denge konsantrasyonları denge sabiti (K) ile tanımlanmaktadır ve K sıcaklıkla değişmektedir. Reaksiyon 4.3, 4.4 ve 4.5'e ait asit dissosiyasyon sabitleri sıcaklığın fonksiyonu olarak sırasıyla Bağntı 4.10, 4.11 ve 4.12 şeklinde verilmiştir [58, 59, 39]. Bu bağıntılarda T mutlak sıcaklık olup $pK = -\log(K)$ şeklinde tanımlanmıştır.

$$pK_3 = 0.090387 + 2729.33 / T \quad (4.10)$$

$$pK_4 = 4.747 + 477.878 / T \quad (4.11)$$

$$pK_5 = -6.4980 + 2902.39 / T + 0.02379 T \quad (4.12)$$

Bağntı 4.10 ve 4.11 kullanılarak Reaksiyon 4.8 için denge sabitini (K_8) ve Bağntı 4.10 ve 4.12 kullanılarak Reaksiyon 4.9 için denge sabitini (K_9) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösteren Bağntı 4.13 ve 4.14 türetilmiştir.

$$pK_8 = pK_3 - pK_4 = -4.656613 + 2251.452 / T \quad (4.13)$$

$$pK_9 = pK_3 - pK_5 = 6.588387 - 173.06 / T - 0.02379 T \quad (4.14)$$

Bağntı 4.13 ve 4.14 kullanılarak sırasıyla Reaksiyon 4.8 ve 4.9'a ait denge sabitleri K_8 ve K_9 her bir deney sıcaklığı için hesaplanmış ve Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Deney sıcaklıkları için hesaplanmış K_8 ve K_9 denge sabiti değerleri.

T (K)	293	303	313	323
K_8	9.386×10^{-4}	1.683×10^{-3}	2.907×10^{-3}	4.855×10^{-3}
K_9	9.391	15.529	25.751	42.813

Tablo 4.2'de verilen K_8 ve K_9 değerleri, 293, 303, 313 ve 323 K deney sıcaklıkları ve 1 L çözelti hazırlamak için kullanılan 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.75 ve 1.00 mol AC miktarları dikkate alınarak çözeltilerde denge halinde bulunan NH_4^+ , CO_3^{2-} ve HCO_3^- iyonları ile $H_2CO_3^*$ ve NH_3 nötral bileşiklerinin konsantrasyonları iki bilinmeyenli iki bağntıyı çözerek hesaplanmış ve toplu halde Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3: Deney sıcaklıklarında ve AC'nin değişik mol miktarları kullanılarak hazırlanan 1 L çözeltilerde CO_3^{2-} , NH_3 , HCO_3^- , NH_4^+ ve H_2CO_3^* ın konsantrasyonları.

1 L çözeltide çözündürülmüş AC miktarı (mol)								
	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.75	1
T (K)	CO_3^{2-} konsantrasyonu (mol L^{-1})							
293	0.0089	0.0134	0.0178	0.0267	0.0356	0.0446	0.0668	0.0891
303	0.0058	0.0087	0.0116	0.0173	0.0231	0.0289	0.0433	0.0577
313	0.0036	0.0055	0.0075	0.0110	0.0146	0.0183	0.0274	0.0365
323	0.0023	0.0034	0.0045	0.0068	0.0091	0.0114	0.0170	0.0227
	NH_3 konsantrasyonu (mol L^{-1})							
293	0.0915	0.1373	0.1830	0.2745	0.3660	0.4575	0.6863	0.9150
303	0.0949	0.1424	0.1899	0.2848	0.3797	0.4747	0.7120	0.9493
313	0.0975	0.1463	0.1951	0.2926	0.3901	0.4876	0.7315	0.9753
323	0.0996	0.1495	0.1993	0.2989	0.3986	0.4982	0.7473	0.9964
	HCO_3^- konsantrasyonu (mol L^{-1})							
293	0.1907	0.2860	0.3814	0.5720	0.7627	0.9534	1.4301	1.9068
303	0.1935	0.2903	0.3871	0.5806	0.7741	0.9677	1.4515	1.9353
313	0.1952	0.2928	0.3903	0.5855	0.7807	0.9759	1.4638	1.9517
323	0.1958	0.2937	0.3916	0.5875	0.7833	0.9791	1.4687	1.9582
	NH_4^+ konsantrasyonu (mol L^{-1})							
293	0.2085	0.3128	0.4170	0.6255	0.8340	1.0425	1.5638	2.0850
303	0.2051	0.3076	0.4101	0.6152	0.8203	1.0254	1.5380	2.0507
313	0.2025	0.3037	0.4049	0.6074	0.8099	1.0124	1.5185	2.0247
323	0.2004	0.3005	0.4007	0.6011	0.8014	1.0018	1.5027	2.0036
	H_2CO_3^* konsantrasyonu (mol L^{-1})							
293	0.0004	0.0006	0.0008	0.0012	0.0016	0.0021	0.0031	0.0041
303	0.0007	0.0011	0.0014	0.0021	0.0028	0.0035	0.0053	0.0070
313	0.0012	0.0018	0.0024	0.0035	0.0047	0.0059	0.0089	0.0118
323	0.0019	0.0029	0.0038	0.0057	0.0076	0.0096	0.0143	0.0191

Tablo 4.3 incelenecek olursa sıcaklık sabit tutulup 1 L çözelti hazırlamak için kullanılan AC miktarı arttırıldığında çözeltide bulunan NH_4^+ , CO_3^{2-} ve HCO_3^- iyonlarının ve NH_3 ile H_2CO_3^* nötral bileşiklerinin konsantrasyonlarının arttığı; AC'nin miktarı sabit tutulup sıcaklık arttırıldığında NH_4^+ ve CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonlarının azaldığı ve HCO_3^- iyonları ile H_2CO_3^* ve NH_3 nötral bileşiklerinin konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir.

Denge sabiti ile mutlak sıcaklık arasındaki ilişki termodinamikte Van't Hoff Bağıntısı (Bağıntı 4.15) ile verilmiştir [60].

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (4.15)$$

Bağıntı 4.13 ile 4.15 kullanılarak Reaksiyon 4.8 için reaksiyon ısısı tüm deney sıcaklıklarında $18700 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve Bağıntı 4.14 ile 4.15 kullanılarak Reaksiyon 4.9 için reaksiyon ısısı 293, 303, 313 ve 314 K deney sıcaklıklarında sırasıyla 35800, 38500, 41300 ve 44200 kJ kmol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon ısısı değerlerinin pozitif olarak bulunması reaksiyonların endotermik olduğunu göstermektedir. Reaksiyonların endotermik oluşu sıcaklık artışı uygulamasının denge durumunu sağ tarafın lehine değiştireceğini göstermektedir. Dolayısıyla artan sıcaklıklarda denge durumundaki CO_3^{2-} ve NH_4^+ iyonlarının konsantrasyonlarının azalması, H_2CO_3^* ve NH_3 'ün konsantrasyonlarının ise artması gerekmektedir. HCO_3^- iyonları Reaksiyon 4.8'e göre reaktan olduğundan tükenmekte ve Reaksiyon 4.9'a göre ürün olduğundan oluşmaktadır. Ancak Tablo 4.2'den görüleceği üzere Reaksiyon 4.8'in denge sabiti Reaksiyon 4.9'un denge sabitinden çok küçük olduğundan Reaksiyon 4.9 baskın gelmekte ve bunun sonucu olarak HCO_3^- iyonlarının miktarı artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Termodinamik yorumlara uygun bir şekilde reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyonlarındaki artma ve azalma şeklindeki değişim, Tablo 4.3'de verilen reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyon değerlerinde açıkça görülmektedir.

CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^* , NH_4^+ ve NH_3 ile birlikte çözeltide H^+ ve OH^- iyonları da bulunmakta ve bu iyonların konsantrasyonları çözeltinin pH değerini belirlemektedir. AC maddesinin değişik miktarlarının 1 L çözelti oluşturacak şekilde hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan tüm çözeltilerin pH değerleri 298 K' de 8.9 olarak ölçülmüştür. Bu pH değerinden H^+ ve OH^- iyonlarının konsantrasyonları sırası ile 1.26×10^{-9} ve $7.94 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. H^+ ve OH^- iyonlarının konsantrasyon değerlerinin çözeltide bulunan diğer reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyon değerlerinden oldukça küçük olduğu görülmektedir.

Farklı miktarlardaki AC maddesinin 1 L çözelti hazırlamak üzere hidrolizlenerek çözündürülmesi ile elde edilen çözeltilerde sabit sıcaklıkta Tablo 4.3'de verilen değerler kullanılarak hesaplanan $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ mol oranları birbirinin aynısıdır. Aynı bulgu $\text{H}_2\text{CO}_3^* / \text{HCO}_3^-$ ve $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ mol oranları için de geçerlidir. Bu sonuç farklı miktarda AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin

aynı pH değerinde olduğuna açıklık getirmektedir. Bağntı 4.10, 4.11 ve 4.12 ve Tablo 4.3'den $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{CO}_3^* / \text{HCO}_3^-$ ve $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ mol oranları dikkate alınarak çözeltilerin pH değerleri 298 K'de 8.89 olarak hesaplanmıştır. 8.90 olarak ölçülen ve 8.89 olarak hesaplanan pH değerlerinin birbirine çok yakın değerlerde olması reaksiyon bileşenlerinin aktiviteleri dikkate alınarak hesaplanan reaksiyonların denge sabitleri (K) ile konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanan reaksiyonların denge sabitlerinin (K_c) birbirine eşit olduğunu, dolayısıyla çözeltinin iyonik kuvveti dikkate alınarak belirlenen reaksiyon bileşenlerinin aktivite katsayılarından hesaplanan reaksiyon denge aktivite katsayılarının ($K_{c,\gamma}$) 1'e eşit olduğunu göstermektedir. K, K_c ve $K_{c,\gamma}$ arasındaki bağıntı termodinamikte Bağntı 4.16 şeklinde verilmektedir [60].

$$K = K_{c,\gamma} \cdot K_c \quad (4.16)$$

Ölçülen ve hesaplanan pH değerlerinin birbirine çok yakın değerlerde bulunmuş olması AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltide H_2NCOO^- iyonlarının ve NH_2CONH_2 nötral bileşiğinin mevcut olmadığını göstermektedir.

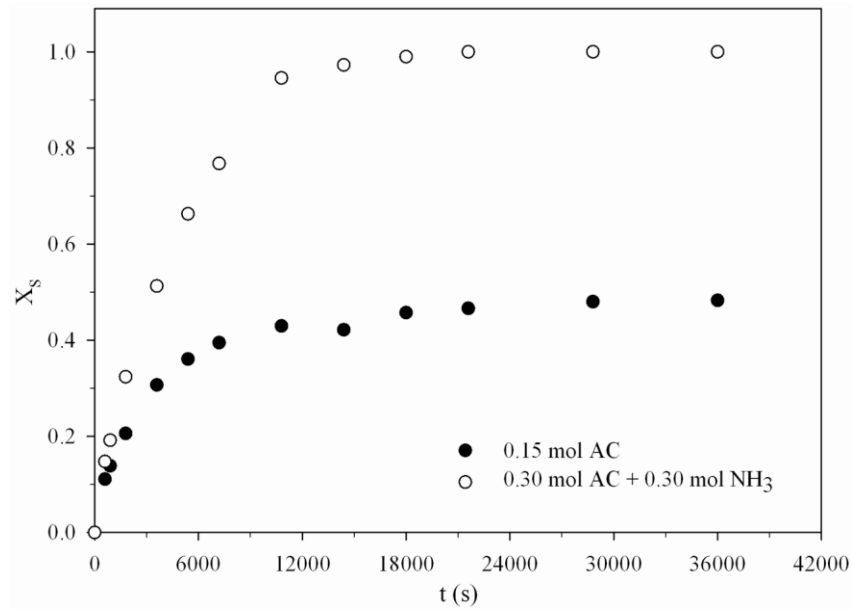
Tablo 4.3'deki hesaplanarak elde edilen reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyon değerleri volumetrik analiz ile teyit edilmek istenmiştir. Bu amaçla AC çözeltilerine volumetrik analiz uygulanmıştır. İlk kademe titrasyon sırasında fenolftalein indikatörünün renk değişimine kadar sarfedilen HCl titrisol çözeltisi hacminin, metiloranj indikatörü ilave edilerek devam eden ikinci kademe titrasyon sırasında metil oranj indikatörünün renk değişimine kadar sarfedilen HCl titrisol çözeltisinin yaklaşık yarısı kadar olduğu belirlenmiştir. Fenolftalein indikatörlüğünde gerçekleşen ilk kademe titrasyon sırasında çözeltide mevcut CO_3^{2-} iyonları HCO_3^- iyonlarına ve NH_3 molekülleri NH_4^+ iyonlarına birlikte dönüşmektedir. Devam eden metiloranj indikatörlüğündeki ikinci kademe titrasyon sırasında birinci kademe titrasyon sırasında CO_3^{2-} iyonlarından oluşan HCO_3^- iyonları ile çözeltide baştan beri bulunan HCO_3^- iyonları H_2CO_3^* 'a dönüşmekte ve H_2CO_3^* bozunarak CO_2 gaz kabarcıkları halinde ortamı terk etmektedir. Volumetrik analiz bulguları oda sıcaklığındaki çözeltide başlangıçta bulunan H_2CO_3^* miktarının çok az olduğunu ve bu nedenle ihmal edilebileceğini göstermektedir. Bu durumda çözeltide bulunan CO_3^{2-} ve NH_3 miktarları toplamının çözeltide baştan beri bulunan HCO_3^- iyonları ile ilk kademe titrasyon sırasında CO_3^{2-} iyonlarından oluşan HCO_3^- iyonlarının toplamının yarısı kadar olması

gerektiğini ortaya koymaktadır. Tablo 4.3 incelendiğinde termodinamik veriler dikkate alınarak hesaplama yolu ile elde edilen CO_3^{2-} ve NH_3 konsantrasyonları toplamının çözeltide baştan beri bulunan HCO_3^- ile CO_3^{2-} konsantrasyonları (ilk kademe titrasyon sırasında CO_3^{2-} 'a eşit konsantrasyonda HCO_3^- oluşturmaktadır) toplamının yaklaşık yarısı kadar olduğu görülmektedir. Tablo 4.3'deki hesaplanmış konsantrasyon değerleri ile volumetrik analiz sonucu bulunan konsantrasyon değerlerinin birbiriyle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Reaktif çözelti olarak hazırlanan AC çözeltilerinin az miktarda CO_3^{2-} ve H_2CO_3^* yanında fazla miktarda HCO_3^- iyonları içerdiği Tablo 4.3'den görülmektedir. SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu sırasında bu bileşenlerden hangisinin etkin olduğunu belirlemek amacı ile iki deney gerçekleştirilmiştir. Deneyler Bölüm 3.1'de açıklanan deney düzeneğinde ve Bölüm 3.4.3'de açıklanan deney yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında belirli reaksiyon sürelerinde çözeltiden çekilen çözeltilerde bulunan SO_4^{2-} iyonlarındaki S elementinin kantitatif analizi Bölüm 3.8'de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Kantitatif analiz bulgularından Bağıntı 4.17'e göre SrSO_4 'ın fraksiyonel dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

$$X_s = \frac{n_{s,0} - n_s}{n_{s,0}} \quad (4.17)$$

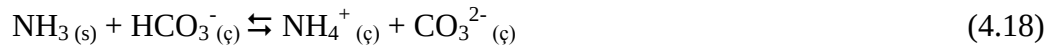
SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu üzerine AC çözeltilerinde bulunan CO_3^{2-} , HCO_3^- ve H_2CO_3^* 'ın etkisini belirlemek amacı ile $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 57.58 g (0.30 mol SrSO_4) miktarı kullanılarak iki deney gerçekleştirilmiştir. İlk deneyde 0.15 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, ikinci deneyde ise 0.30 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ve 23 mL (0.30 mol) NH_3 çözeltisi (Merck, ağı. % 25) eklenerek hazırlanan 1 L çözelti kullanılmıştır. Deneyler 1 L reaksiyon hacimli reaktör, 323 K sıcaklık, 500 rpm karıştırma hızı ve 36000 s reaksiyon süresi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen deney sonuçları Şekil 4.3'de fraksiyonel dönüşüm – süre ($X_s - t$) diyagramları şeklinde gösterilmiştir.



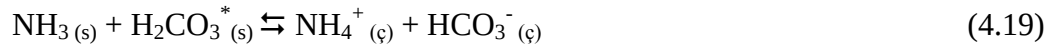
Şekil 4.3: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine çözeltiler bileşenlerinin etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 57.58 g (SrSO_4 : 0.30 mol), Tane boyutu: - 125 + 90 μm , Sıcaklık: 323 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

Tablo 4.3'deki değerler dikkate alındığında 0.15 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan 323 K sıcaklıktaki 1 L çözeltilerde 0.0029 mol H_2CO_3^* , 0.0034 mol CO_3^{2-} , 0.2937 mol HCO_3^- , 0.1495 mol NH_3 ve 0.3005 mol NH_4^+ bulunmaktadır. Bu çözelti 323 K sıcaklıkta $\text{pH} = 8.24$ değerine sahiptir. Deneyde kullanılan 0.30 mol SrSO_4 'ın tamamının SrCO_3 'a dönüşümünü sağlamak için reaksiyon stokiometrisi gereği 0.30 mol eşdeğer karbonat gerekmektedir. 0.15 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan 323 K sıcaklıktaki 1 L çözeltideki 0.0029 mol H_2CO_3^* , 0.0034 mol CO_3^{2-} ve 0.2937 mol HCO_3^- 'ın toplamı 0.30 mol eşdeğer karbonata karşılık gelmektedir. Eşdeğer karbonatın tamamının tükenmesi durumunda SrSO_4 'ın dönüşümünün % 100 dönüşümle tamamlanması gerekmektedir. Bu deneyde SrSO_4 'ın dönüşümünün % 48.32 olarak gerçekleşmiş olması çözeltide mevcut HCO_3^- iyonlarının tamamının reaksiyona girerek tükenmediğini göstermektedir (Şekil 4.3). Bu sonuç dönüşüm reaksiyonunda HCO_3^- iyonlarının limitlenen madde olmadığını göstermektedir. Dönüşüm reaksiyonu sırasında çözeltide bulunan sadece 0.0034 mol miktarındaki CO_3^{2-} iyonlarının tamamen tükenmesi durumunda ise % 1.13 SrSO_4 dönüşümü elde edilmesi gerekmektedir. Ancak deneyde elde edilen % 48.32 SrSO_4 dönüşümü % 1.13 SrSO_4

dönüşümünün çok üzerindedir. % 48.32 SrSO_4 dönüşümüne ulaşmak için reaksiyon sırasında çözeltide CO_3^{2-} iyonlarının oluşması gerekmektedir. CO_3^{2-} iyonlarının oluşumu ancak Reaksiyon 4.9'un denge durumunun bozulup ters yönde gerçekleşmesi ile mümkündür (Reaksiyon 4.18). SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü sırasında çözeltideki CO_3^{2-} iyonları tüketilmekte ve bunun sonucu denge durumu bozulmaktadır. Termodinamikteki Le Chatelier Prensibi gereği Reaksiyon 4.18 sağ tarafın lehine gerçekleşmekte ve HCO_3^- 'tan CO_3^{2-} oluşmaktadır.



Reaksiyon 4.18'in gerçekleşmesi sırasında çözeltideki HCO_3^- iyonları miktarı azalmaktadır. Bunun sonucu olarak Reaksiyon 4.8'in de denge durumu bozulmakta ve reaksiyon ters yönde gerçekleşerek H_2CO_3^* 'ten HCO_3^- oluşmaktadır (Reaksiyon 4.19).



Reaksiyon 4.19'un 323 K sıcaklıkta denge sabitinin (205.97) Reaksiyon 4.18'in denge sabitinden (0.023) çok büyük olması nedeniyle H_2CO_3^* , NH_3 ile reaksiyona girerek öncelikli olarak tükenmekte ve HCO_3^- iyonlarını oluşturmaktadır. Reaksiyon 4.19'a göre oluşan HCO_3^- iyonları Reaksiyon 4.18'e göre CO_3^{2-} iyonlarına dönüşmektedir. Çözeltide reaksiyon başlangıcında 0.1495 mol NH_3 , 0.0029 mol H_2CO_3^* ve 0.2937 mol HCO_3^- bulunduğu dikkate alındığında SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu için limitlenen maddeler reaksiyon başlangıcında çözeltide bulunan CO_3^{2-} iyonları ve Reaksiyon 4.18 ve 4.19'a göre CO_3^{2-} iyonları oluşturan H_2CO_3^* ve NH_3 olmaktadır. Çözeltide reaksiyon başlangıcında bulunan CO_3^{2-} iyonları ile NH_3 'ın HCO_3^- ve H_2CO_3^* 'ten oluşturacağı CO_3^{2-} iyonları toplam miktarı 0.15 mol olmaktadır. SrCO_3 'ın çözünürlüğünün düşük olduğu dikkate alınarak 0.30 mol SrSO_4 'ın tüketebileceği eşdeğer karbonat miktarı 0.15 mol olduğundan elde edilebilecek maksimum SrSO_4 dönüşümü % 50'yi geçemez. Şekil 4.3'den 323 K sıcaklıkta 36000 s reaksiyon süresi sonunda SrSO_4 dönüşümünün % 48.32 olduğu görülmektedir. Dönüşümün limitlenen maddeye göre hesaplanması gerektiğinden SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunda limitlenen maddeye göre dönüşüm deneysel olarak bulunan değer iki katı olmaktadır (% 96.64). % 48.32'lik SrSO_4 dönüşümünün % 50 olması gereken değerden bir miktar küçük olmasının nedeni ise reaksiyonun 323 K sıcaklıkta gerçekleşmesi sırasında

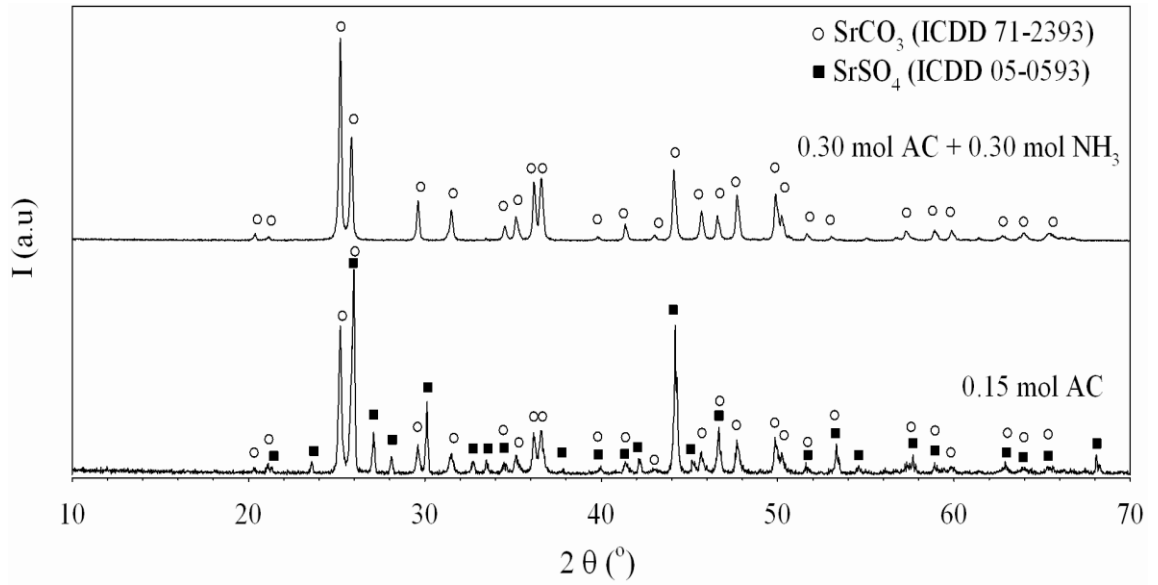
reaksiyon ortamından az da olsa NH_3 'ın buharlaşarak uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Buharlaşan az miktardaki NH_3 nedeni ile çözeltideki NH_3 miktarı azalmakta ve bunun sonucu olarak çözeltideki H_2CO_3^* ve HCO_3^- ile Reaksiyon 4.18 ve 4.19' a göre daha az miktarda CO_3^{2-} iyonları oluşmaktadır. Oluşan CO_3^{2-} iyonları miktarının oluşması gereken CO_3^{2-} iyonları miktarından biraz düşük miktarda oluşması dönüşümün de bir miktar düşük olmasına neden olmaktadır.

0.30 mol AC'nin hidrolizlendirilerek çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide 323 K sıcaklıkta 0.0057 mol H_2CO_3^* , 0.0068 mol CO_3^{2-} , 0.5875 mol HCO_3^- , 0.2989 mol NH_3 ve 0.6011 mol NH_4^+ bulunmaktadır (Tablo 4.3). 0.15 mol AC'nin hidrolizlendirilerek çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak gerçekleştirilen denemeye benzer şekilde 0.30 mol AC kullanılarak gerçekleştirilen deneyde de SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu sırasında CO_3^{2-} tüketimi ile birlikte Reaksiyon 4.19'a göre H_2CO_3^* 'den HCO_3^- ve Reaksiyon 4.18'e göre HCO_3^- 'tan CO_3^{2-} oluşmaktadır. Reaksiyon başlangıcında çözeltide mevcut CO_3^{2-} ve stokiometrik hesaplamalar sonucu tüm NH_3 tükendiğinde oluşan CO_3^{2-} miktarı 0.30 mol olmakta, bunun tamamı 0.30 mol SrSO_4 tarafından tüketilmekte ve çözeltide 0.30 mol HCO_3^- arta kalmaktadır. 0.30 mol SrSO_4 'a karşılık 0.30 mol CO_3^{2-} tüketimi söz konusu olduğundan SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunun % 100 dönüşümle tamamlanması gerekmektedir. Bu durumda SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunda hem SrSO_4 ve hem de çözeltide başlangıçta mevcut H_2CO_3^* , CO_3^{2-} ve NH_3 miktarlarının toplamı limitlenen maddeler olmaktadır. Çözeltiden NH_3 kaybı söz konusu olmadığı durumda SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunun % 100 dönüşümle tamamlanması gerekmektedir. Ancak reaktif çözelti hazırlanması ve deneyin gerçekleştirilmesi sırasında çözeltiden analiz numunesi çekerken az da olsa buharlaşma nedeniyle NH_3 kaybı olmaktadır. Bu nedenle deneyde NH_3 'ın buharlaşma kayıplarını karşılamak amacı ile 0.30 mol AC suda hidrolizlenerek çözündürülmüş ve bu çözeltiye 0.30 mol NH_3 katılarak hazırlanan 1 L hacminde AC çözeltisi kullanılmıştır. AC çözeltisine NH_3 katılması ile SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunda gerekli stokiometrik miktardan daha fazla CO_3^{2-} oluşması söz konusudur. Nitekim 0.30 mol NH_3 katılması ile AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide yeni denge koşulları oluşacaktır. Eklenen NH_3 miktarı ve Reaksiyon 4.8 ve 4.9'un denge sabitleri dikkate alınarak stokiometrik

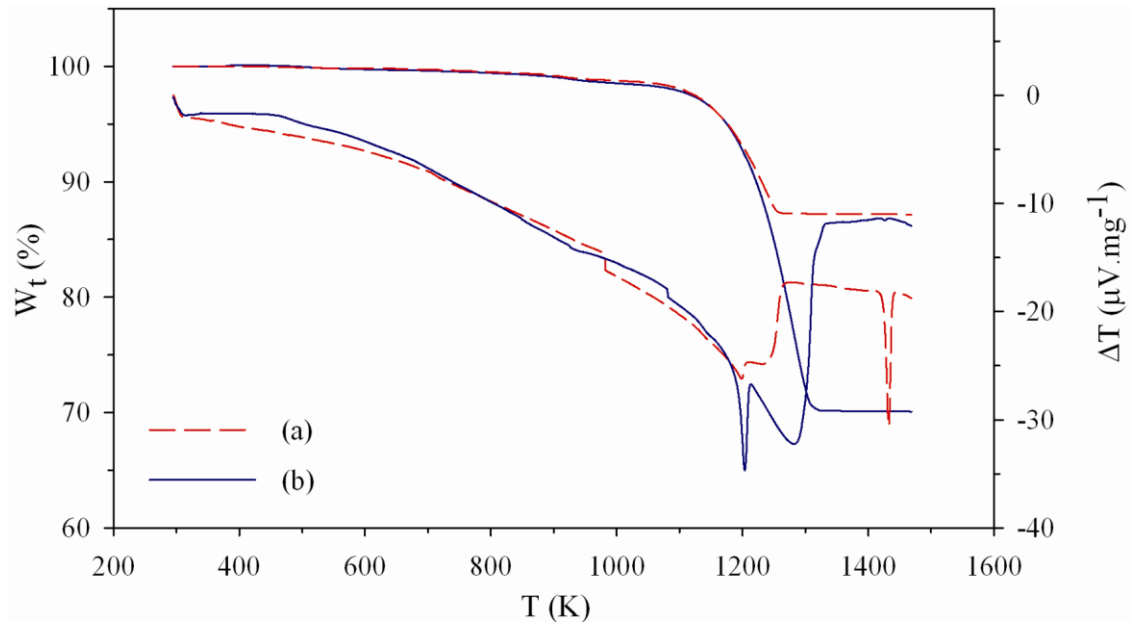
hesaplamalar sonucu reaksiyon başlangıcında çözeltide $0.0029 \text{ mol H}_2\text{CO}_3^*$, $0.0132 \text{ mol CO}_3^{2-}$, $0.5839 \text{ mol HCO}_3^-$, 0.5898 mol NH_3 ve $0.6102 \text{ mol NH}_4^+$ dengede bulunmaktadır ve çözelti 323 K sıcaklıkta $\text{pH} = 8.53$ değerine sahiptir. 0.30 mol SrSO_4 'a karşılık çözeltide mevcut $0.0132 \text{ mol CO}_3^{2-}$ ve $0.0029 \text{ mol H}_2\text{CO}_3^*$ 'ın 0.0029 mol NH_3 ile reaksiyonu sonucu oluşan $0.0029 \text{ mol HCO}_3^-$ ile çözeltide mevcut $0.5839 \text{ mol HCO}_3^-$ olmak üzere toplam $0.5868 \text{ mol HCO}_3^-$ 'in 0.5868 mol NH_3 ile oluşturacağı $0.5868 \text{ mol CO}_3^{2-}$ olmak üzere toplam $0.60 \text{ mol CO}_3^{2-}$ söz konusu olmaktadır. $0.60 \text{ mol CO}_3^{2-}$, 0.30 mol SrSO_4 'ın dönüşümü için gerekli stokiometrik miktarın iki katı olduğu için hem SrSO_4 'ı limitlenen madde yapmakta ve hem de az da olsa buharlaşabilecek NH_3 'ı karşılayacağı için SrSO_4 'ın SrCO_3 'a tam dönüşümünü (% 100) sağlamaktadır. 0.30 mol AC 'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ve 0.30 mol NH_3 katılarak elde edilen çözeltinin kullanılması ile elde edilen deney sonuçları $X_s - t$ diyagramı olarak Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Deney sonunda SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümünün % 100 olduğu görülmekte ve bu sonuç yukarıdaki yorumları desteklemektedir.

Deneyler sonunda oda sıcaklığına soğutulan ve süzülerek ayrılan katı maddeler etüvde 353 K sıcaklıkta 10800 s süre ile kurutulmuş ve katı numuneleri karakterize etmek için XRD ve TGA – DTA analizleri uygulanmıştır. Numunelerin XRD diyagramları Şekil 4.4 ve 50 mg madde miktarı kullanılarak 0.083 K s^{-1} ısıtma hızı ile hava atmosferinde çekilen TGA – DTA diyagramları Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

Selestite konsantresi içeren numunelerin TGA / DTA analiz öncesi iyice öğütülmesi gerekmektedir. Çok küçük tane boyutuna öğütülmemiş konsantre numunelerinin ısısal analizi sırasında ani gaz ürün çıkışı nedeni ile krozelerden sıçrama nedeni ile ani katı madde kayıpları oluşmaktadır. Bu ani katı madde kayıpları iyice öğütülmemiş selestit konsantresi ile çizilen TGA / DTA diyagramlarında yanıltıcı ani değişimlere neden olmaktadır. Bu yorum deney sonrası referans kroze olarak kullanılan alümina kroze içine ve fırının alümina borusunun tabanına birkaç katı tanenin sıçradığının belirlenmesi sonucu yapılmıştır. Bu nedenle tüm TGA / DTA analizlerine tabi tutulacak selestit konsantresi içeren numunelerin deney öncesi çok küçük tane boyutuna öğütülmesi gerekmektedir.



Şekil 4.4: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine çözelti bileşenlerinin etkisinin belirlendiği deneylerde elde edilen katı maddelerin XRD diyagramları. (Selestit: 57.58 g(SrSO_4 : 0.3 mol), Tane boyutu: -125 + 90 μm , AC çözeltisi: 1 L, a: 0.15 mol AC, b: 0.30 mol AC + 0.30 mol NH_3 , Sıcaklık: 323 K, Karıştırma hızı: 500 rpm).



Şekil 4.5: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümüne çözelti bileşenlerinin etkisinin belirlendiği deneylerde elde edilen katı maddelerin havada çekilen TGA/DTA diyagramları. (Selestit: 57.58 g(SrSO_4 : 0.3 mol), Tane boyutu: -125 + 90 μm AC çözeltisi: 1 L, a: 0.15 mol AC, b: 0.30 mol AC + 0.30 mol NH_3 , Sıcaklık: 323 K, Karıştırma hızı: 500 rpm).

0.15 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak gerçekleştirilen deney sonunda süzülüp etüvde kurutulan numunenin

XRD diyagramı reaksiyona girmemiş SrSO_4 'ın (ICDD 05-0593) ve dönüşüm reaksiyonu ürünü SrCO_3 'ın (ICDD 71-2393) piklerini birlikte içermektedir (Şekil 4.4). Bu sonuç Şekil 4-3'deki SrSO_4 'ın % 48.32 dönüşüm ile SrCO_3 'a dönüştüğü şeklindeki bulgu ile uyum içindedir. 0.30 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ve 0.30 mol NH_3 katılarak hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak gerçekleştirilen deney sonunda süzülüp kurutulan numunenin XRD diyagramının sadece SrCO_3 piklerini içerdiği görülmektedir (Şekil 4.4). XRD diyagramında sadece SrCO_3 'a ait piklerin görülmesi SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunun % 100 dönüşümle tamamlandığı şeklindeki bulgu (Şelil 4.3) ile uyum içindedir.

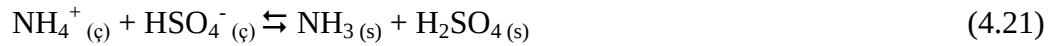
0.15 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak 323 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonunda süzülüp etüvde kurutulan numunenin havada çekilen TGA diyagramı SrSO_4 'ın ısısal analizi sırasında herhangi bir bozunmaya uğramadığı için SrSO_4 ve SrCO_3 karışımı içinde bulunan sadece SrCO_3 'ın Reaksiyon 2.14'e göre SrO 'e bozunmasına ait % 12.81 ağırlık azalmasını göstermektedir (Şekil 4.5). TGA diyagramında elde edilen % 12.81 ağırlık azalması değerinden SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü % 48.42 olarak hesaplanmıştır. TGA diyagramından elde edilen ağırlık azalması değerinden hesaplanan % 48.42 SrSO_4 dönüşüm değerinin reaktörde gerçekleştirilen deney sırasında elde edilen % 48.32 SrSO_4 dönüşüm değeri ile uyum içinde olduğunu ve dönüşüm reaksiyonu sonunda elde edilen katı maddenin TGA diyagramından SrSO_4 'ın dönüşüm değerinin hesaplanabileceğini göstermektedir.

0.30 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiye 0.30 mol NH_3 katılarak hazırlanan 1 L çözelti ile 323 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonunda süzülüp etüvde kurutulan numunenin havada çekilen TGA diyagramı % 29.85 ağırlık azalması göstermektedir (Şekil 4.5). TGA diyagramından elde edilen % 29.85 ağırlık azalması değeri Reaksiyon 2.14'e göre SrCO_3 'ın SrO 'e bozunması için teorik olarak hesaplanan % 29.81 değeri ile oldukça iyi bir uyum içindedir ve numunenin sadece SrCO_3 'tan oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bu bulgu aynı zamanda XRD diyagramında sadece SrCO_3 'a ait piklerin elde edilmiş olması ile de uyum içindedir (Şekil 4.4).

0.15 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ve 0.30 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürüldükten sonra 0.30 mol NH_3 katılarak hazırlanan 1 L çözeltilerle 323 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonunda süzülüp etüvde kurutulan numunelerin havada çekilen DTA diyagramları birbirine benzemektedir (Şekil 4.5). İki numunenin DTA diyagramları SrCO_3 'ın SrO 'e bozunmasını (Reaksiyon 2.14) 1278 K sıcaklıkta minimum içeren yayvan bir endotermik pik, SrCO_3 'ın ısısal bozunması sırasında bünyesinde arta kalan SrCO_3 'ın rombohedral kristal yapıdan hekzagonal kristal yapıya reversibl allotropik dönüşümünü 1204 K sıcaklıkta minimum içeren keskin endotermik pik [51] ve SrSO_4 'ın reversibl allotropik dönüşümünü 1426 K sıcaklıkta minimum içeren endotermik pik [61] olarak göstermektedir (Şekil 4.5). Literatürde SrSO_4 'ın allotropik dönüşümünden söz edilmiş ancak allotropik dönüşüm sırasında oluşan kristal yapı değişikliği hakkında bir bilgiye rastlanmamıştır. Numunelerin DTA diyagramlarından elde edilen bulgular ICP – OES, XRD ve TGA bulgularını destekler niteliktedir. Özellikle SrSO_4 'ın allotropik dönüşümünü gösteren 1426 K sıcaklıktaki endotermik pik analiz numunesinin az miktarda da olsa SrSO_4 içerip içermediği konusunda önemli bilgiler sunmaktadır (Şekil 4.5). AC çözeltisine NH_3 katmaksızın gerçekleştirilen deneyden elde edilen katı ürünün havada çekilen DTA diyagramı karışım içinde fazla miktarda SrSO_4 bulunduğundan dolayı allotropik dönüşüm pikini şiddetli endotermik pik olarak içermektedir. 0.30 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ve 0.30 mol NH_3 katılarak hazırlanan 1 L çözelti ile 323 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde elde edilen katı numunenin havada çekilen DTA diyagramı ise SrSO_4 'ın allotropik dönüşümünü belli belirsiz endotermik pik olarak içermektedir (Şekil 4.5). Bu durum SrCO_3 'ın çok az miktarda SrSO_4 ile kontamine durumda olduğunu göstermektedir. ICP – OES, XRD ve TGA ile uyum içinde 0.30 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ve 0.30 mol NH_3 katılarak hazırlanan 1 L çözelti ile 323 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonunda süzülüp kurutulan numunede SrSO_4 'ın katı karışım içinde çok az miktarda bulunması nedeni ile allotropik dönüşümü gösteren endotermik pikin şiddeti de çok zayıf olmaktadır. Bu sonuç, katı karışım içinde kontaminasyon olarak çok az miktarda bulunan SrSO_4 miktarını XRD yöntemi ile belirlemenin mümkün olmadığını; DTA ile belirlemenin ise mümkün olduğunu göstermektedir.

SrSO₄'ın SrCO₃'a dönüşümü sırasında çözeltide CO₃²⁻ iyonları ile yer değiştiren SO₄²⁻ iyonları geçmektedir. 0.30 mol SrSO₄ ve 0.15 mol AC maddesinin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak 323 K'de gerçekleştirilen deneyde reaksiyon başlangıcında AC çözeltisinde 0.0034 mol CO₃²⁻, 0.2937 mol HCO₃⁻, 0.0029 mol H₂CO₃^{*}, 0.1495 mol NH₃ ve 0.3005 mol NH₄⁺ bulunmaktadır. H₂CO₃^{*}, CO₃²⁻ ve NH₃ limitlenen maddeler olup tamamen tükendiklerinde SrSO₄'ın SrCO₃'a dönüşüm reaksiyonunun % 50 dönüşümle gerçekleşmesi gerekmektedir. % 50 dönüşüme erişildiğinde dönüşüm reaksiyonu limitlenen maddeler tükendiği için durmaktadır. Reaksiyon tamamlandığında denge reaksiyonlarının oluşmadığı kabulüne dayanarak çözeltide SrSO₄'tan çözeltide geçen 0.15 mol SO₄²⁻ ile 0.15 mol HCO₃⁻ ve 0.45 mol NH₄⁺ iyonları birlikte bulunmaktadır.

SrSO₄'ın SrCO₃'a dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan SO₄²⁻ iyonlarının HSO₄⁻ iyonlarına ve H₂SO₄ nötral bileşiğine; HCO₃⁻ iyonlarının ise H₂CO₃^{*} nötral bileşiğine ne oranda dönüştüğünün de irdelenmesi gerekmektedir. Çözeltide mevcut NH₄⁺ iyonları HCO₃⁻ iyonları ile Reaksiyon 4.8, SO₄²⁻ iyonları ile Reaksiyon 4.20 ve Reaksiyon 4.20'ye göre oluşan HSO₄⁻ iyonları ile Reaksiyon 4.21'egöre denge reaksiyonları oluşturmaktadır.



Reaksiyon 4.8'in pK değeri Bağntı 4.13 ile verilmiştir. Reaksiyon 4.20 ve 4.21'in sırasıyla pK₂₀ (Bağntı 4.26) ve pK₂₁ (Bağntı 4.27) değerleri HSO₄⁻ (Reaksiyon 4.22) ve H₂SO₄'ın (Reaksiyon 4.23) asit dissosiyasyon reaksiyonlarına ait pK₂₂ (Bağntı 4.24) ve pK₂₃ (Bağntı 4.25) değerlerinden hesaplanmıştır [62]. H₂SO₄ kuvvetli asit olduğundan asit dissosiyasyon sabiti çok büyüktür. Bu nedenle Reaksiyon 4.23'ün bir denge reaksiyonu olmayıp tamamen sağ tarafın lehine gerçekleşen tek yönlü bir reaksiyon olduğunu kabul etmek gerekmektedir. Bu çalışmada tüm deney sıcaklıkları için pK₂₃ = - 6.3802 değeri kullanılmıştır.



$$pK_{22} = 5.911 - 1169.887 / T \quad (4.24)$$

$$pK_{23} = - 6.3802 \quad (4.25)$$

$$pK_{20} = - 5.8206 + 3899.22 / T \quad (4.26)$$

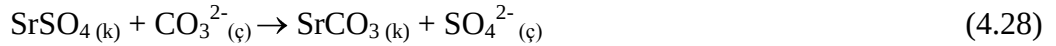
$$pK_{21} = 6.4706 + 2729.33 / T \quad (4.27)$$

pK_8 , pK_{20} ve pK_{21} değerlerinden hesaplanan K_8 , K_{20} ve K_{21} değerleri; $SrSO_4$ 'ın $SrCO_3$ 'a dönüşüm reaksiyonu tamamlandığında ancak Reaksiyon 4.8, 4.20 ve 4.21 denge reaksiyonlarının oluşmadığı kabulüne dayanarak çözeltideki 0.15 mol SO_4^{2-} , 0.15 mol HCO_3^- ve 0.45 mol NH_4^+ şeklindeki konsantrasyonları dikkate alınarak Reaksiyon 4.8, 4.20 ve 4.21 denge reaksiyonlarında yer alan bileşenlerin denge durumundaki konsantrasyonları hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu denge reaksiyonları tamamlandığında 1 L çözeltide 0.433 mol NH_4^+ , 0.1333 mol HCO_3^- , 0.15 mol SO_4^{2-} , 1.674×10^{-2} mol NH_3 , 1.674×10^{-2} mol $H_2CO_3^*$, 2.177×10^{-6} mol HSO_4^- ve 6.76×10^{-20} mol H_2SO_4 bulunmaktadır. 323 K sıcaklıkta çözelti pH = 7.13 değerine sahiptir. $SrSO_4$ 'ın $SrCO_3$ 'a dönüşümü sırasında çözeltinin pH değerinin 8.24 değerinden 7.13 değerine düşeceği görülmektedir. Elde edilen bu değerler $SrSO_4$ 'ın $SrCO_3$ 'a dönüşümü sırasında çözeltiye geçen SO_4^{2-} iyonlarının ihmal edilebilecek kadar az miktarda HSO_4^- ve yok sayılacak miktarda H_2SO_4 oluşturduğu görülmektedir. Bu bulgular denge reaksiyonlarından sadece Reaksiyon 4.8'in dikkate alınması ve Reaksiyon 4.20 ve 4.21'in dikkate alınmaması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Benzer yorumları 0.30 mol $SrSO_4$ ve 0.30 mol AC maddesinin hidrolizlenerek çözündürülmesi ve 0.30 mol NH_3 katılarak hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak 323 K'de gerçekleştirilen deney sonuçları için de yapmak mümkündür. Reaksiyon başlangıcında çözeltide dengede 0.0029 mol $H_2CO_3^*$, 0.0132 mol CO_3^{2-} , 0.5839 mol HCO_3^- , 0.5898 mol NH_3 ve 0.6102 mol NH_4^+ bulunurken $SrSO_4$ 'ın $SrCO_3$ 'a dönüşüm reaksiyonu % 100 dönüşümle tamamlandığında ve Reaksiyon 4.9, 4.8, 4.20 ve 4.21 denge reaksiyonlarının oluşmadığı kabul edildiğinde çözeltide 0.30 mol SO_4^{2-} , 0.30 mol CO_3^{2-} ve 1.20 mol NH_4^+ iyonlarının bulunduğu hesaplanmıştır. Reaksiyon 4.20 ve 4.21'in ihmal edilmesi gerektiği belirlendiğinden $SrSO_4$ 'ın $SrCO_3$ 'a dönüşüm reaksiyonu sırasında çözeltide NH_4^+ ve CO_3^{2-} iyonları varlığı dikkate alınarak sadece Reaksiyon 4.9 ve 4.8 etkin olmaktadır.

323 K sıcaklıkta Reaksiyon 4.9 ve 4.8'in denge sabitleri ve reaksiyon stokiometrisi dikkate alınarak hesaplama yapılacak olursa dönüşüm reaksiyonu tamamlandığında 1 L çözeltide 0.0042 mol H_2CO_3^* , 0.0023 mol CO_3^{2-} , 0.2935 mol HCO_3^- , 0.3019 mol NH_3 ve 0.8981 mol NH_4^+ dengede bulunmaktadır. 323 K sıcaklıkta çözelti pH = 8.07 değerine sahiptir. SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu sırasında çözeltinin pH'sının 8.53'ten 8.07'ye düştüğü görülmektedir.

Gerçekleştirilen deneyler, elde edilen analiz sonuçları, sonuçların termodinamik yorumlanması ve yukarıdaki açıklamalar yardımı ile deneylerde kullanılan SrSO_4 'ın mol miktarı kadar AC maddesinin mol miktarının hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin kullanılması durumunda SrSO_4 'ın SrCO_3 'a % 100 dönüşümünün mümkün olacağı anlaşılmaktadır. Ayrıca, SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunda AC çözeltisindeki bileşenlerden CO_3^{2-} iyonlarının SrSO_4 ile reaksiyona giren madde (reaktan) olarak etki ettiği kanıtlanmış olmaktadır. Dönüşüm reaksiyonu sırasında reaksiyon ürünü olarak katı SrCO_3 oluşurken çözeltiye SO_4^{2-} iyonları çözünerek geçmektedir. Elde edilen bulgular ışığında SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunun Reaksiyon 4.28 şeklinde gerçekleşmesi gerektiği açıklık kazanmaktadır.



Eğer SrSO_4 : AC = 1: 1 (molce) olacak şekilde SrSO_4 ve AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak dönüşüm reaksiyonunun Reaksiyon 4.28'e göre % 100 dönüşümle gerçekleştiği durumda çözeltide SO_4^{2-} ve HCO_3^- anyonları NH_4^+ katyonları ile birlikte bulunmaktadır. Bu iyonların katı halde NH_4HCO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tuzlarını oluşturarak SrCO_3 ile birlikte çökmemesi için çözünürlüklerinin irdelenmesi gerekmektedir. NH_4HCO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın çözünürlükleri Tablo 4.4'de verilmiştir [63].

Tablo 4.4: NH_4HCO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın sudaki çözünürlükleri [63].

T (K)	273	283	293	303	313	333	353	363
Çözünürlük, NH_4HCO_3 (g / 1000 g su)	119.0	161.0	217.0	284.0	366.0	592.0	1090.0	Bozunma
Çözünürlük, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g / 1000 g su)	706.0	730.0	754.0	781.0	812.0	874.0	941.0	---

Tablo 4.4 incelenecek olursa NH_4HCO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın oda sıcaklığında çözünürlüklerinin oldukça yüksek olduğu ve dolayısıyla SrCO_3 ile birlikte çökme olasılığının bulunmadığı görülmektedir.

4.2.2. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşüm Kinetiği

Reaksiyon 4.28'e göre gerçekleşen SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu katı – sıvı heterojen tipte bir reaksiyondur. Bu reaksiyonda katı reaktan olan SrSO_4 'ın çözünürlük çarpımı ($K_{\text{sp},\text{SrSO}_4} = 2.8 \times 10^{-7}$) katı ürün olan SrCO_3 'ın çözünürlük çarpımından ($K_{\text{sp},\text{SrCO}_3} = 9.4 \times 10^{-10}$) büyüktür [18]. Bu durumda SrCO_3 'ın sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü ($3.07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) SrSO_4 'ın çözünürlüğüne ($5.29 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) nazaran daha azdır ve bu durum katı – sıvı heterojen tipte dönüşüm reaksiyonu için itici gücü oluşturmaktadır. Diğer bir ifade ile Sr^{2+} iyonlarının CO_3^{2-} iyonlarına karşı olan afinitesi SO_4^{2-} iyonlarına karşı olan afinitesinden daha fazladır.

SrSO_4 taneleri gözenek içermedikleri için yoğun bir yapıya sahiptir (Şekil 4.2). SrSO_4 'ın kristal yoğunluğu (3960 kg m^{-3}) dikkate alınarak hesaplanan molar hacmi ($46.38 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$) SrCO_3 'ın kristal yoğunluğu (3740 kg m^{-3}) dikkate alınarak hesaplanan molar hacminden ($39.47 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$) daha büyüktür [39]. Bu durumda katı reaksiyon ürünü olarak oluşan ve reaksiyona girmemiş katı SrSO_4 'ın dış yüzeylerini çevreleyen katı ürün SrCO_3 'ın gözenekli yapıda olması gerekmektedir. Gözenekli ürün tabakası arasından ekimolar ters akım şeklinde SrSO_4 tane yüzeylerinden ayrılan SO_4^{2-} iyonlarının çözelti ortamına ve çözelti ortamında bulunan CO_3^{2-} iyonlarının SrSO_4 tanelerinin yüzeyine hareketiyle reaksiyon devam etmektedir.

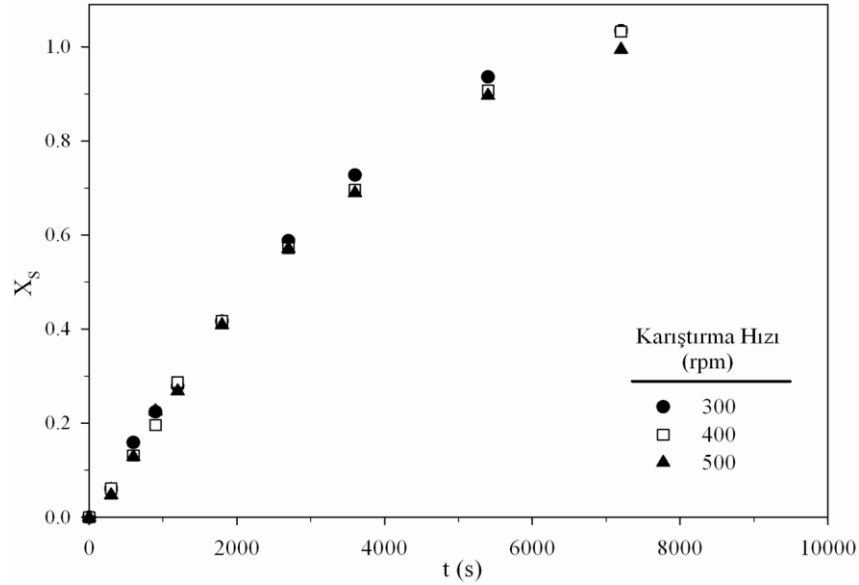
SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonuna ait kinetik verilerin elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığına sahip selestit konsantrasyonundan 2 g (0.0194 mol SrSO_4) ve Tablo 4.3'de gösterilen CO_3^{2-} konsantrasyonlarında AC çözeltileri kullanılmıştır. Dönüşüm reaksiyonu devam edip CO_3^{2-} iyonları çözeltiden ayrıldıkça çözeltide bulunan NH_3 'ın Reaksiyon 4.18 ve 4.19' a göre HCO_3^- ve H_2CO_3^* ile birleşerek sırasıyla CO_3^{2-} ve HCO_3^- iyonları oluşturması söz konusu olduğundan tablodaki $\text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{CO}_3^*$ miktarlarını dikkate almak gerekmektedir. Deneylerde kullanılan en düşük $\text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{CO}_3^*$ miktarı 0.10 mol L^{-1} olduğu ve 1 L AC çözeltileri ile deneylerin gerçekleştirildiği dikkate alınırse dönüşüm reaksiyonu sırasında bu en düşük konsantrasyonlardaki deneylerde tam dönüşümün olduğu durumlarda dahi çözeltide oluşabilecek CO_3^{2-} iyonlarının sadece % 10'unun tükenebileceği ve bu oranın 1 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin kullanıldığı deneylerde % 1'e kadar azalacağı görülmektedir. Tam dönüşüm elde edilemeyen deneylerde ve özellikle düşük dönüşüm değerlerinde bu oranlar daha da azalmaktadır. Dolayısıyla tüm deneylerde uygulanan deney koşulları nedeni ile çözeltideki CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonunun dönüşüm reaksiyonu süresince sabit kaldığı diğer bir ifade ile ihmal edilebilecek boyutta değiştiği anlaşılmaktadır. Dönüşüm reaksiyonuna ait kinetik verilerin elde edilmesinde böyle bir uygulama önemli katkılar sağlamakta ve kinetik bağıntıların matematiksel irdelenmesine büyük kolaylıklar getirmektedir.

4.2.2.1. AC'nin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşümü Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

Katı – sıvı heterojen tip reaksiyonlarda katı tanelerin çevresini bir sıvı film tabakasının çevrelediği kabul edilmektedir [64]. Sıvı film tabakası katı tanelerin yüzeyinden desorbe olan iyonların çözeltiliye geçişine ve çözeltideki reaktif iyonların çözelti ortamından katının yüzeyine geçişine direnç oluşturmaktadır. Katı – sıvı reaksiyonlarında çözeltinin karıştırılma hızını reaksiyon hızını etkilemediği değere kadar arttırmakla sıvı film tabakasının direncini bertaraf etmek mümkün olmaktadır.

AC çözeltilerinde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L reaksiyon hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığında 2 g selestit konsantrasyonu (0.0104 mol

SrSO_4), 0.30 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile elde edilen 1 L çözelti, 323 K sıcaklık ve 300, 400 ile 500 rpm karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.01 mol SrSO_4), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, Sıcaklık: 323 K, AC: 0.3 mol, AC çözeltisi: 1 L).

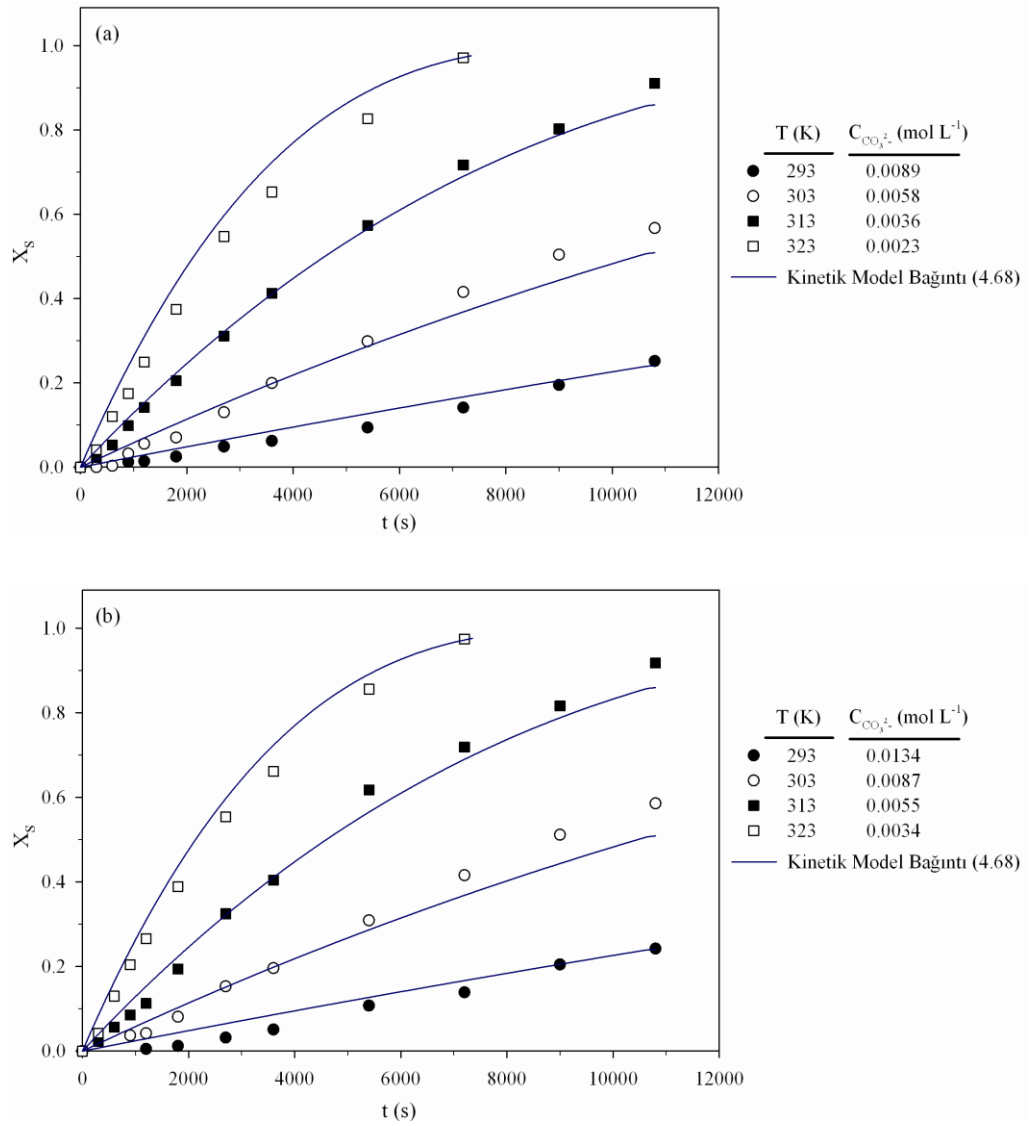
Şekil 4.6'dan 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızlarının kullanıldığı deneylerde aynı reaksiyon sürelerinde hemen hemen aynı dönüşümlerin elde edildiği görülmektedir. Bu durum SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine uygulanan karıştırma hızlarının etkisinin olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla 500 rpm karıştırma hızının kullanılması durumunda SrSO_4 katı reaktan tanelerini çevreleyen sıvı film tabakasının direncini elimine etmek mümkün olmaktadır ve kinetik bağıntıların türetilmesi sırasında sıvı film tabakası arasından iyonların difüzyonu, hızı belirleyen adım olmamaktadır. Bu nedenle kinetik verileri elde etmek için gerçekleştirilen tüm deneylerde 500 rpm karıştırma hızı uygulanmıştır.

4.4.2.2. AC'nin Suda hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşümü Üzerine Sıcaklığın ve CO_3^{2-} İyonlarının Konsantrasyonunun Etkisi

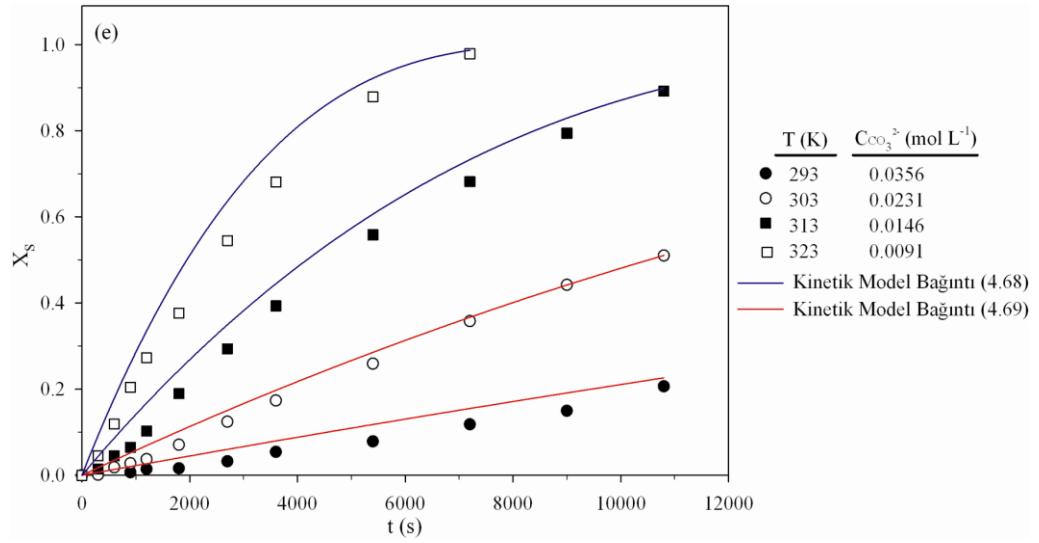
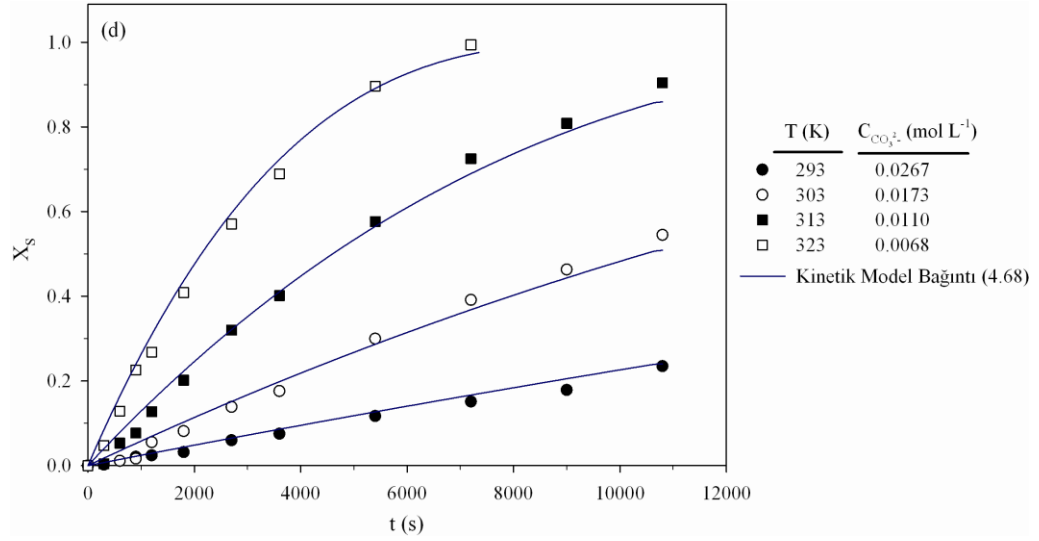
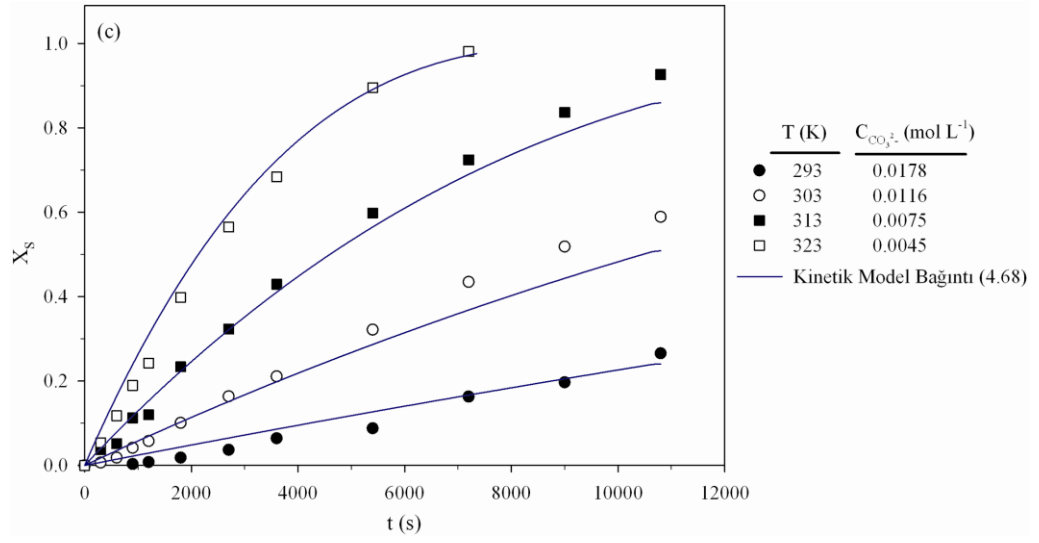
AC çözeltilerinin ısıtılması sırasında Reaksiyon 4.9 ve 4.8' in birbirini takip ederek gerçekleşmesi sonucu H_2CO_3^* oluşmaktadır. H_2CO_3^* 331 K sıcaklıkta Reaksiyon 4.29'a göre CO_2 gaz kabarcıkları oluşturarak bozunmaktadır [65].



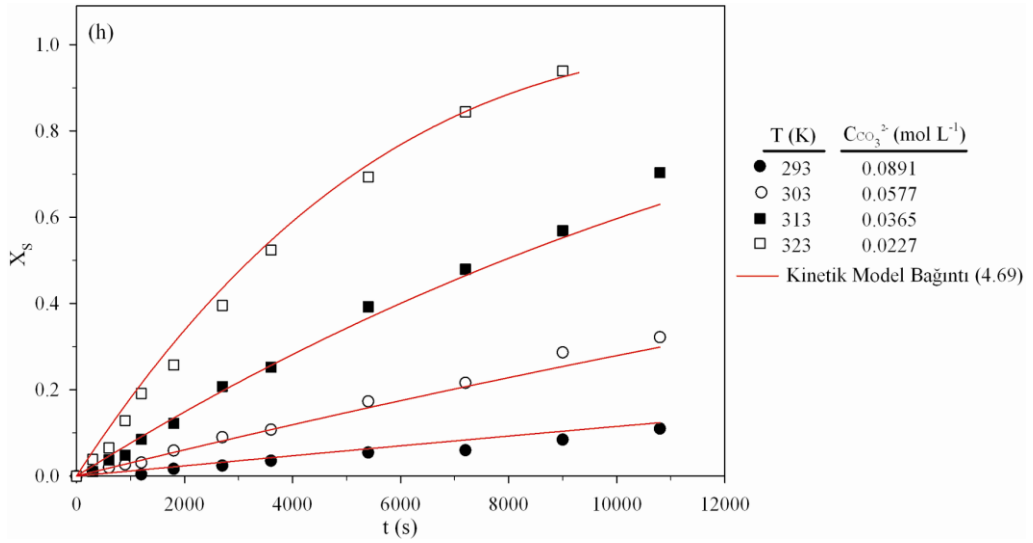
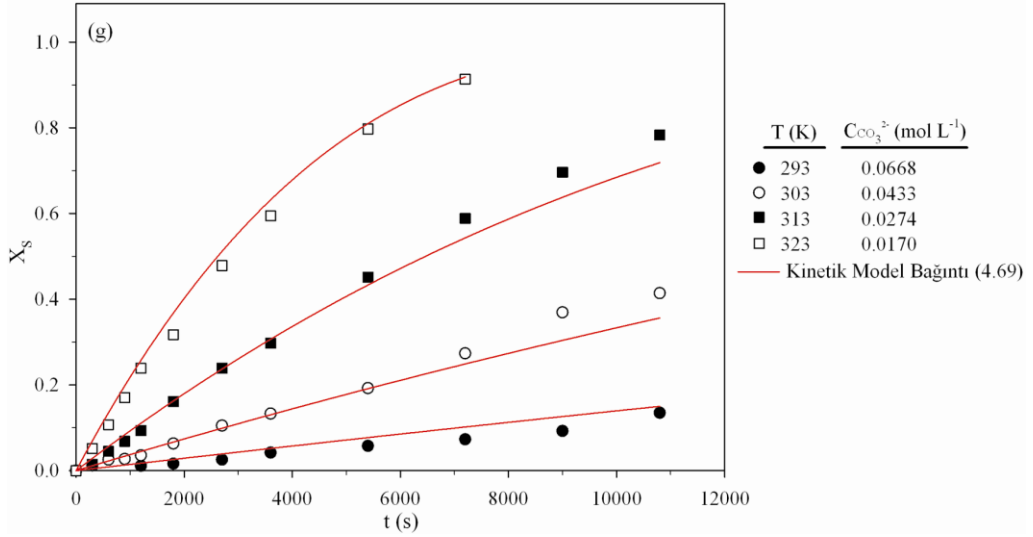
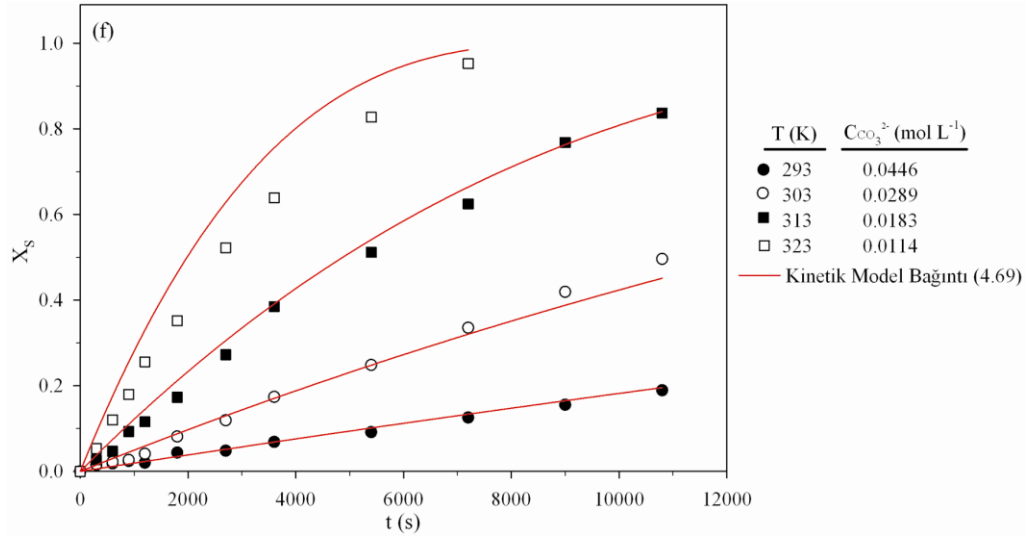
H_2CO_3^* 'in bozunması nedeni ile deneylerin 323 K sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi mümkün olmamıştır. AC çözeltilerinde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine sıcaklığın ve çözeltide bulunan CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun etkilerini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L reaksiyon hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığında 2 g selestit konsantresi (0.0104 mol SrSO_4), 0.10, 0.15, 0.30, 0.40, 0.50, 0.75 ve 1 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltiler, 293, 303, 313 ve 323 K sıcaklıklar ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir. 7 diyagramdan oluşan Şekil 4.7'nin her bir diyagramı 0.10, 0.15, 0.30, 0.40, 0.50, 0.75 ve 1 mol AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile elde edilen 1 L çözeltilerin her biri için 293, 303, 313 ve 323 K sabit sıcaklığında gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilen $X_s - t$ diyagramlarını göstermektedir. AC çözeltilerini hazırlamak için kullanılan AC mol miktarları ile çözeltide oluşan CO_3^{2-} iyonları miktarları aynı olmadığından her bir diyagramda çözeltide mevcut CO_3^{2-} iyonları konsantrasyonları Tablo 4.3'deki değerler kullanılarak farklı sembollerle gösterilmiştir. Reaksiyon 4.8 ve 4.9 denge reaksiyonlarının sıcaklıkla değişmesinden dolayı sabit CO_3^{2-} konsantrasyonları kullanıp sıcaklığın değiştirildiği diyagramları oluşturmak mümkün olmamıştır. Şekil 4.8'deki diyagramlar Şekil 4.7'deki diyagramları kapsamaktadır, ancak sabit sıcaklıkta artan CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonlarında dönüşüm reaksiyonlarının nasıl etkilendiğini açık bir şekilde görmek amacı ile tekrar çizilmiştir.



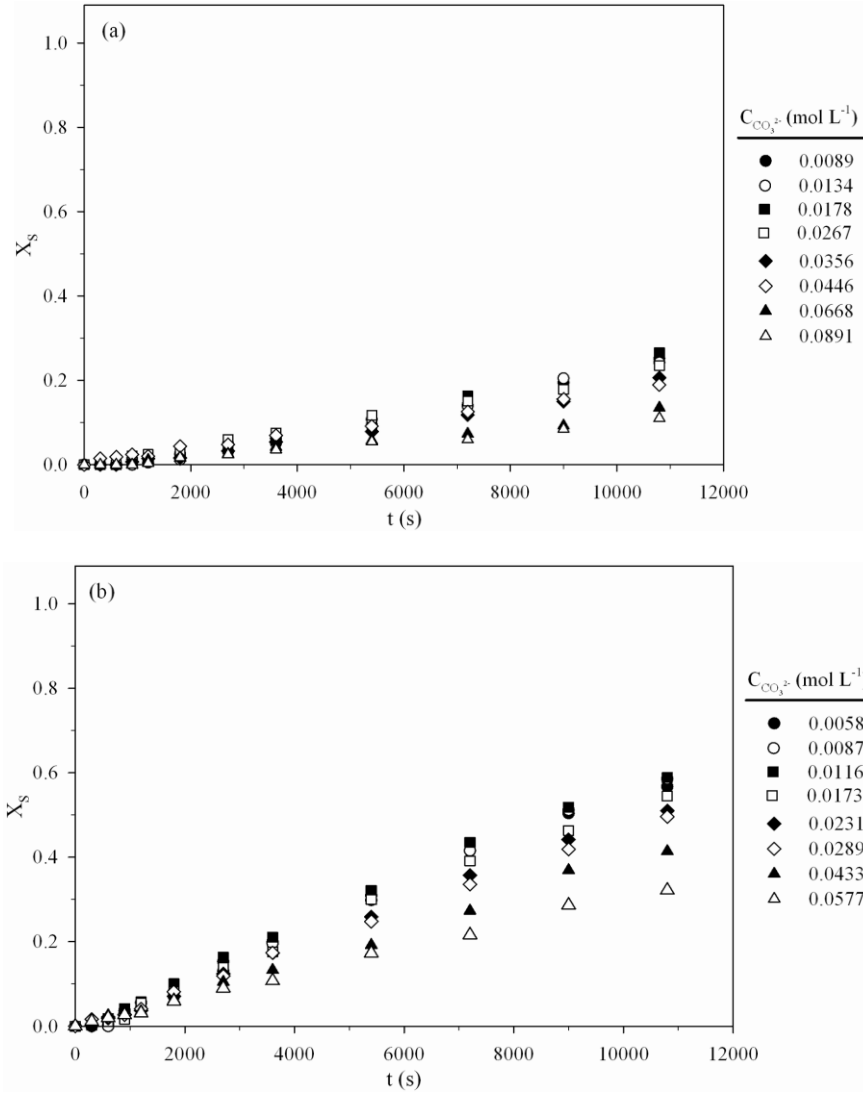
Şekil 4.7: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine sıcaklığın ve CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun etkilerinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.0104 mol SrSO_4), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, AC çözeltisi: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm, AC Konsantrasyonu: a: 0.1, b: 0.15, c: 0.20, d: 0.30, e: 0.40, f: 0.50 mol, g: 0.75 ve h: 1 mol)



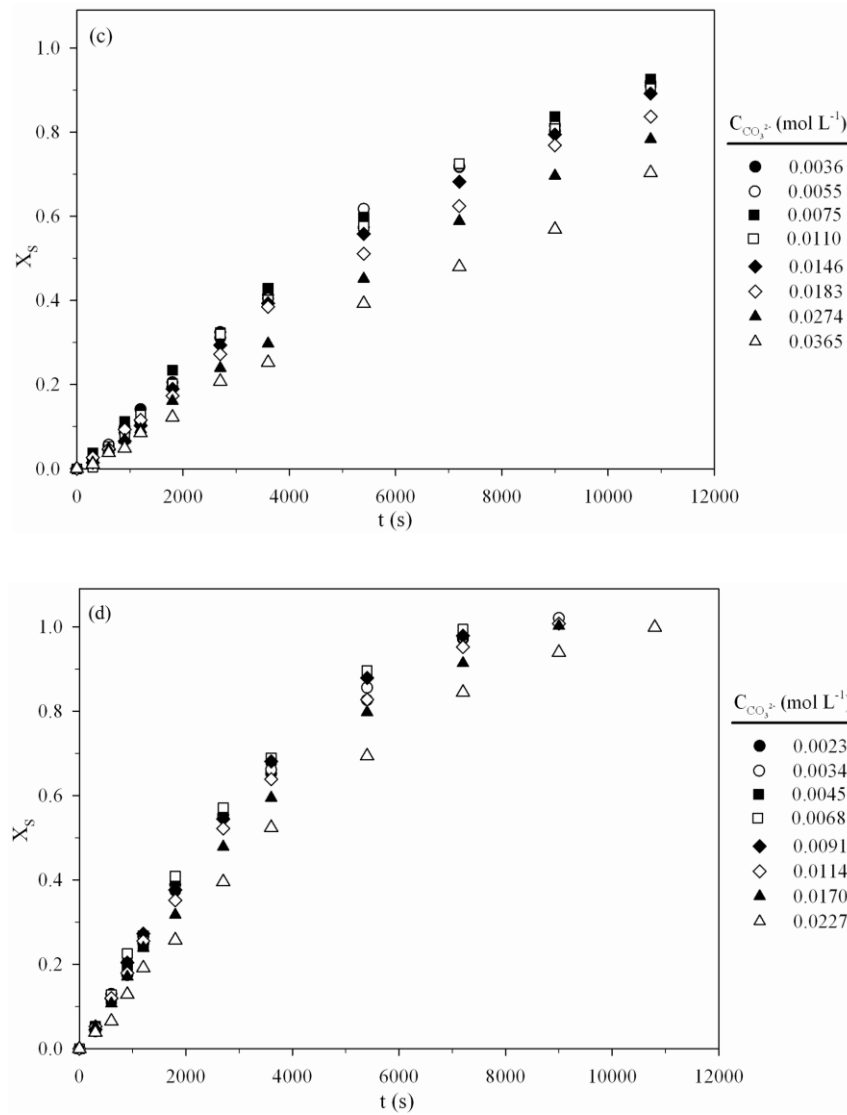
Şekil 4.7 (devam):



Şekil 4.7 (devam):



Şekil 4.8: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine sabit sıcaklıkta CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun etkilerinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.0104 mol SrSO_4), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, AC çözeltisi: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık: a: 293, b: 303, c: 313 ve d: 323 K).



Şekil 4.8 (devam):

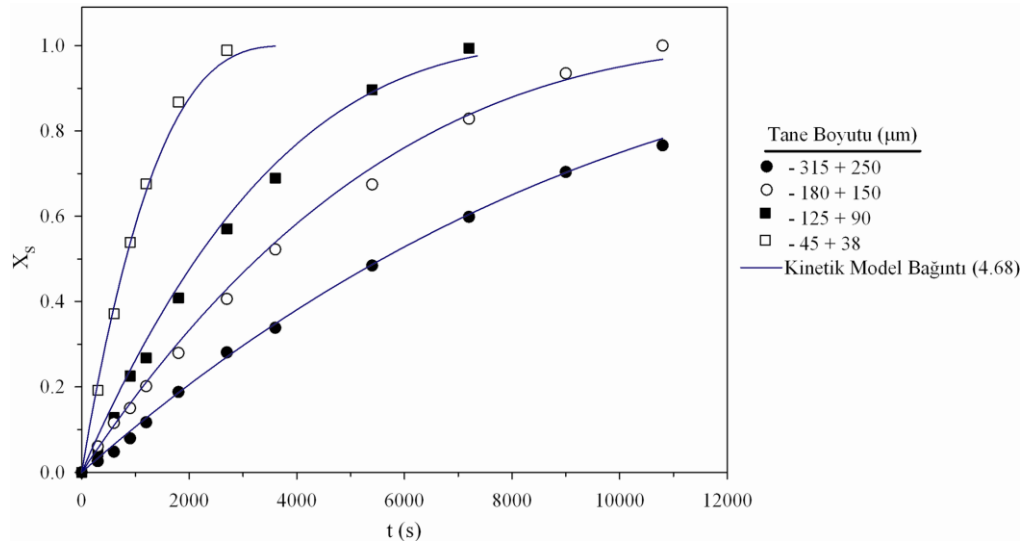
Şekil 4.7 – a’daki $X_s - t$ diyagramlarının elde edildiği deneylerin her birinde 0.10 mol AC’nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile elde edilen 1 L çözeltiler kullanılmasına rağmen Reaksiyon 4.9 ve 4.8’in sıcaklığa bağımlı olması nedeniyle deneylerin her birindeki çözeltilerin CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonlarının artan deney sıcaklığı ile beraber azaldığı görülmektedir. Çözeltilerin artan deney sıcaklıklarında içerdikleri CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonları azalmasına rağmen artan deney sıcaklığı ile birlikte dönüşüm değerlerinin de arttığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuçtan dönüşüm reaksiyonunun sıcaklığa bağımlılığının oldukça fazla olduğu anlaşılmaktadır. Dönüşümün sıcaklığa bağımlılığının fazla oluşu, reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğini kanıtlamakta ve dolayısıyla gözenekli yapıda $SrCO_3$ tabakasının gözenek direncinin etkin olmadığını ortaya koymaktadır. Difüzyon

kontrolünde gerçekleşen bir reaksiyonda sıcaklığa bağımlılık oldukça azdır. Şekil 4.7 – a için yapılan yorumlar Şekil 4.7 – b, c, d, e, f, g ve h için de aynen geçerlidir.

293 K sabit sıcaklıkta farklı CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilen Şekil 4.8 – a'daki $X_s - t$ diyagramları incelendiğinde 0.40 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile elde edilen 1 L çözeltide bulunan $0.0356 \text{ mol L}^{-1} \text{CO}_3^{2-}$ iyonu konsantrasyonuna kadar diyagramların üst üste çakıştığı ve bu konsantrasyon değerinden daha büyük konsantrasyon değerlerinde aynı deney sürelerinde elde edilen fraksiyonel dönüşüm değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç $0.0356 \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyon değerine kadar olan düşük CO_3^{2-} iyonu konsantrasyon değerlerinde reaksiyon hızının CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonundan etkilenmediği (sıfırıncı mertebeden reaksiyon) görülmektedir. $0.0356 \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyon değerinden daha büyük CO_3^{2-} iyonu konsantrasyon değerlerinde reaksiyon hızının kinetik çalışmalarda nadiren rastlanan CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun artması ile birlikte azaldığı (negatif mertebeden reaksiyon) görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilen $X_s - t$ diyagramlarını içeren Şekil 4.8 – b, c ve d'deki diyagramlar için de aynı yorumları yapmak mümkündür.

4.2.2.3. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşümü Üzerine Selestit Konsantrasyonunun Tane Boyutunun Etkisi

AC çözeltilerinde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine reaktan SrSO_4 'ın tane boyutunun etkisini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L reaksiyon hacimli reaktör, $-125 + 90 \text{ } \mu\text{m}$ tane boyut aralığında 2 g selestit konsantrasyonu ($0.0104 \text{ mol SrSO}_4$), 0.30 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesi ile elde edilen 1 L çözeltiler, 323 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



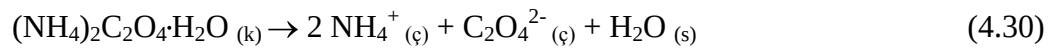
Şekil 4.9: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü üzerine selestit konsantrasyonunun tane boyutunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.01 mol SrSO_4), AC: 0.3 mol, AC çözeltisi: 1 L, Sıcaklık: 323 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

Şekil 4.9'daki diyagramlar incelendiğinde katı reaktan olarak kullanılan SrSO_4 'ın tane boyutu arttıkça aynı sürelerde elde edilen fraksiyonel dönüşümler beklenildiği şekilde azalmaktadır. Bunun nedeni her deneyde aynı miktarda kullanılan katı reaktanın tane boyutu arttıkça tane sayısının azalması ve buna bağlı olarak katı tanelerin reaksiyona giren toplam yüzeyinin azalmasıdır.

4.3. DİAMONYUM OKZALAT MONOHİDRATIN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM OKZALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ

4.3.1. Diamonyum Okzalat Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşümü Üzerine Çözeltideki Bileşenlerin Etkisi

Ticari olarak satın alınan $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Reaksiyon 4.30'a göre suda çözünmesi sırasında çözeltide NH_4^+ ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları oluşmaktadır.



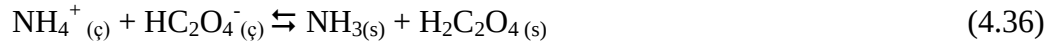
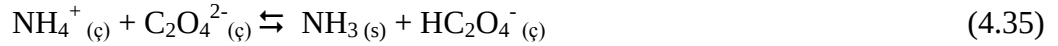
NH_4^+ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve HC_2O_4^- 'in asit disosiyasyon reaksiyonları Reaksiyon 4.3, 4.31 ve 4.32 şeklindedir.



Reaksiyon 4.3'e göre çözeltide mevcut NH_4^+ iyonlarından oluşan H^+ iyonları Reaksiyon 4.32'nin ters yönde gerçekleşmesi ile çözeltide mevcut $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları ile reaksiyona girmektedir (Reaksiyon 4.33). Reaksiyon 4.33'e göre oluşan HC_2O_4^- iyonları H^+ iyonları ile ters yönde gerçekleşen Reaksiyon 4.31'e göre reaksiyona girmektedir (Reaksiyon 4.34). Reaksiyon 4.33 ve 4.34 çözeltide denge durumu oluşuncaya kadar devam etmektedir.



Reaksiyon 4.3 ve Reaksiyon 4.33 ile 4.34'in dikkate alınması ile Reaksiyon 4.35 ve 4.36'ya göre denge durumları oluşmaktadır.



Reaksiyon 4.35 ve 4.36'ya göre gerçekleşen reaksiyonlarda denge durumuna hızlı bir şekilde erişilmektedir. Dolayısıyla NH_4^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve HC_2O_4^- iyonlarının ve nötral bileşik halinde çözünmüş $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve NH_3 'in çözeltideki konsantrasyonları denge durumundaki değerlerdedir.

Reaksiyon 4.3, 4.31 ve 4.32'ye ait asit dissosiyasyon sabitleri sıcaklığın fonksiyonu olarak sırasıyla Bağıntı 4.10, 4.37 ve 4.38 şeklinde verilmiştir [58, 62].

$$\text{pK}_{31} = 1.953 - 203.686 / T \quad (4.37)$$

$$\text{pK}_{32} = 5.492 - 365.59 / T \quad (4.38)$$

Bağıntı 4.10 ve 4.37 kullanılarak Reaksiyon 4.36 için denge sabitini (K_{36}) ve Bağıntı 4.10 ve 4.38 kullanılarak Reaksiyon 4.35 için denge sabitini (K_{35}) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösteren Bağıntı 4.39 ve 4.40 türetilmektedir.

$$pK_{36} = pK_3 - pK_{31} = -1.862613 + 2933.016 / T \quad (4.39)$$

$$pK_{35} = pK_3 - pK_{32} = -5.401613 + 3094.920 / T \quad (4.40)$$

Bağıntı 4.39 ve 4.40 kullanılarak sırasıyla Reaksiyon 4.36 ve 4.35'e ait K_{36} ve K_{35} denge sabitleri her bir deney sıcaklığı için hesaplanmış ve Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5: Deney sıcaklıkları için hesaplanmış K_{35} ve K_{36} denge sabiti değerleri.

T (K)	298	313	328	343	358
K_{35}	1.037×10^{-5}	3.264×10^{-5}	9.245×10^{-5}	2.390×10^{-4}	5.709×10^{-4}
K_{36}	1.048×10^{-8}	3.104×10^{-8}	8.327×10^{-8}	2.049×10^{-7}	4.675×10^{-7}

Tablo 4.5'de verilen K_{35} ve K_{36} değerleri, 298, 313, 328, 343 ve 358 K deney sıcaklıkları ve 1 L çözelti hazırlamak için kullanılan 0.08, 0.16, 0.24, 0.32 ve 0.40 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ miktarları dikkate alınarak elde edilen iki bilinmeyenli iki bağıntıyı çözerek çözeltilerde denge halinde bulunan NH_4^+ , $C_2O_4^{2-}$ ve $HC_2O_4^-$ iyonları ile $H_2C_2O_4$ ve NH_3 nötral bileşiklerinin konsantrasyonları hesaplanmış ve toplu halde Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Deney sıcaklıklarında ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın değişik mol miktarları kullanılarak hazırlanan 1 L çözeltilerde $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_3 , HC_2O_4^- , NH_4^+ ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın konsantrasyonları.

1 L çözeltilerde çözüldürülmüş $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarı (mol)					
	0.08	0.16	0.24	0.32	0.40
T (K)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ konsantrasyonu (mol L^{-1})				
298	0.0796	0.1593	0.2389	0.3185	0.3982
313	0.0794	0.1587	0.2381	0.3174	0.3968
328	0.0789	0.1578	0.2368	0.3157	0.3946
343	0.0783	0.1566	0.2348	0.3131	0.3914
358	0.0774	0.1547	0.2321	0.3095	0.3868
	NH_3 konsantrasyonu (mol L^{-1})				
298	0.0004	0.0007	0.0011	0.0015	0.0018
313	0.0006	0.0013	0.0019	0.0026	0.0032
328	0.0011	0.0022	0.0032	0.0043	0.0054
343	0.0017	0.0034	0.0052	0.0069	0.0086
358	0.0026	0.0053	0.0079	0.0105	0.0132
	HC_2O_4^- konsantrasyonu (mol L^{-1})				
298	0.0004	0.0007	0.0011	0.0015	0.0018
313	0.0006	0.0013	0.0019	0.0026	0.0032
328	0.0011	0.0022	0.0032	0.0043	0.0054
343	0.0017	0.0034	0.0052	0.0069	0.0086
358	0.0026	0.0053	0.0079	0.0105	0.0132
	NH_4^+ konsantrasyonu (mol L^{-1})				
298	0.1596	0.3193	0.4789	0.6385	0.7982
313	0.1594	0.3187	0.4781	0.6374	0.7968
328	0.1589	0.3178	0.4768	0.6357	0.7946
343	0.1583	0.3166	0.4748	0.6331	0.7914
358	0.1574	0.3147	0.4721	0.6295	0.7868
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonu (mol L^{-1})				
298	1.673×10^{-9}	3.346×10^{-9}	5.019×10^{-9}	6.692×10^{-9}	8.365×10^{-9}
313	4.946×10^{-9}	9.823×10^{-9}	1.484×10^{-8}	1.979×10^{-8}	2.473×10^{-8}
328	1.323×10^{-8}	2.647×10^{-8}	13.970×10^{-8}	5.293×10^{-8}	6.617×10^{-8}
343	3.244×10^{-8}	6.486×10^{-8}	9.729×10^{-8}	1.297×10^{-7}	1.621×10^{-7}
358	7.356×10^{-8}	1.471×10^{-7}	2.207×10^{-7}	2.943×10^{-7}	3.678×10^{-7}

Tablo 4.6 incelenecek olursa sıcaklık sabit tutulup 1 L çözeltilerdeki $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddesinin miktarı arttırıldığında çözeltilerde bulunan NH_4^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve HC_2O_4^- iyonlarının ve NH_3 ile $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nötral bileşiklerinin konsantrasyonlarının arttığı; $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddesinin miktarı sabit tutulup sıcaklık arttırıldığında NH_4^+ ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarının konsantrasyonlarının azaldığı ve HC_2O_4^- iyonları ile $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve NH_3 nötral bileşiklerinin konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir.

Bağıntı 4.39 ile 4.40 kullanılarak Reaksiyon 4.36 ve 4.35 için reaksiyon ısıları sırasıyla tüm deney sıcaklıklarında 56160 ve 59260 kJ kmol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon ısıları değerlerinin pozitif olarak bulunması reaksiyonların endotermik olduğunu göstermektedir. Reaksiyonların endotermik oluşu sıcaklık artışı uygulamasının denge durumunu sağ tarafın lehine değiştireceğini göstermektedir. Dolayısıyla artan sıcaklıklarda denge durumundaki C₂O₄²⁻ ve NH₄⁺ iyonlarının konsantrasyonlarının azalması, H₂C₂O₄ ve NH₃'ün konsantrasyonlarının ise artması gerekmektedir. HC₂O₄⁻ iyonları Reaksiyon 4.36'ya göre reaktan olduğundan tükenmekte ve Reaksiyon 4.35'e göre ürün olduğundan oluşmaktadır. Ancak Tablo 4.5'den görüleceği üzere Reaksiyon 4.36'nın denge sabiti Reaksiyon 4.35'in denge sabitinden çok küçük olduğundan Reaksiyon 4.35 baskın gelmekte ve bunun sonucu olarak HC₂O₄⁻ iyonlarının miktarı artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Termodinamik yorumlara uygun bir şekilde reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyonlarındaki artma ve azalma şeklindeki değişim, Tablo 4.6'da verilen reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyon değerlerinde açıkça görülmektedir.

C₂O₄²⁻, NH₄⁺, HC₂O₄⁻, NH₃ ve H₂C₂O₄ ile birlikte çözeltide H⁺ ve OH⁻ iyonları da bulunmakta ve bu iyonların konsantrasyonları çözeltinin pH değerini belirlemektedir. (NH₄)₂C₂O₄.H₂O maddesinin değişik miktarlarının 1 L çözelti oluşturacak şekilde çözündürülmesi ile hazırlanan tüm çözeltilerin pH değerleri 298 K'de 6.70 olarak ölçülmüştür. Bu pH değerinden H⁺ ve OH⁻ iyonlarının konsantrasyonları sırası ile 2.0x10⁻⁷ ve 5.0x10⁻⁸ mol L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. H⁺ ve OH⁻ iyonlarının konsantrasyon değerlerinin çözeltide bulunan H₂C₂O₄ hariç diğer reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyon değerlerinden oldukça küçük olduğu görülmektedir.

Farklı miktarlardaki (NH₄)₂C₂O₄.H₂O maddesinin çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerde sabit sıcaklıkta Tablo 4.6'da verilen konsantrasyon değerleri kullanılarak hesaplanan NH₄⁺ / NH₃ mol oranları birbirinin aynısıdır. Aynı bulgu H₂C₂O₄ / HC₂O₄⁻ ve HC₂O₄⁻ / C₂O₄²⁻ mol oranları için de geçerlidir. Bu sonuç farklı miktarda (NH₄)₂C₂O₄.H₂O çözündürülerek elde edilen çözeltilerin aynı pH değerinde olduğuna açıklık getirmektedir. Bağıntı 4.10, 4.37 ve 4.38'den hesaplanan asit disosiyasyon sabitleri ve Tablo 4.6'dan NH₄⁺ / NH₃, H₂C₂O₄ / HC₂O₄⁻ ve HC₂O₄⁻ / C₂O₄²⁻ oranları dikkate alınarak çözeltilerin pH değerleri 298 K'de 6.65 olarak hesaplanmıştır. 6.70

olarak ölçülen ve 6.65 olarak hesaplanan pH değerlerinin birbirine çok yakın değerlerde olması reaksiyon bileşenlerinin aktiviteleri dikkate alınarak hesaplanan reaksiyonların denge sabitleri (K) ile konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanan reaksiyonların denge sabitlerinin (K_c) birbirine eşit olduğunu, dolayısıyla çözeltinin iyonik kuvveti dikkate alınarak belirlenen reaksiyon bileşenlerinin aktivite katsayılarından hesaplanan reaksiyon denge aktivite katsayılarının ($K_{c,\gamma}$) 1'e eşit olduğunu göstermektedir.

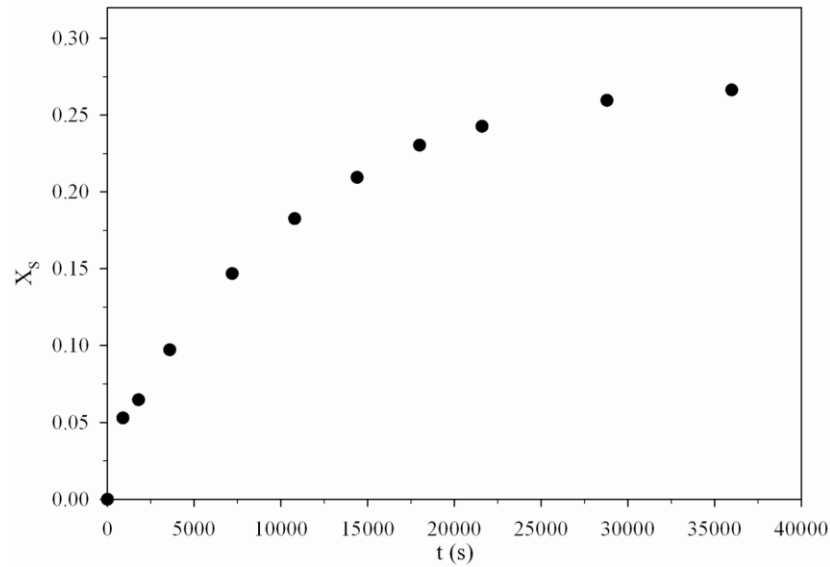
Tablo 4.6'da çözeltide bulunan $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun diğer reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyonlarına göre çok küçük değerlerde dolayısıyla ihmal edilecek büyüklükte olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç Reaksiyon 4.36'nın oluşmadığını sadece Reaksiyon 4.35'in gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun nedeni her iki denge reaksiyonunun denge sabitleri (Tablo 4.5) karşılaştırıldığında Reaksiyon 4.36'nın denge sabitinin Reaksiyon 4.35'in denge sabitinden oldukça küçük (yaklaşık bin misli) olmasıdır. Reaksiyon 4.35'in denge sabitinin deney sıcaklıklarında oldukça küçük değerlerde (Tablo 4.5) olmasından dolayı oluşan $HC_2O_4^-$ iyonlarının ve NH_3 nötral bileşiğinin konsantrasyonları da çözeltide oldukça düşük değerlerde olmaktadır. Tablo 4.6'daki konsantrasyon değerlerinden $C_2O_4^{2-}$ iyonlarının $HC_2O_4^-$ iyonlarına dönüşümleri deneylerde kullanılan tüm $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 'ın mol miktarlarında en düşük deney sıcaklığı olan 298 K'de % 0.50 ve en yüksek deney sıcaklığı olan 358 K'de % 3.30 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre belirli mol miktarında $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin içerdiği $C_2O_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonlarının Reaksiyon 4.35 nedeni ile % 0.50 ile 3.30 kadar düştüğü görülmektedir.

$SrSO_4$ 'ın $SrC_2O_4.H_2O$ 'a dönüşüm reaksiyonu sırasında çözeltide mevcut $C_2O_4^{2-}$ ve $HC_2O_4^-$ iyonlarından hangisinin etkin olduğunu belirlemek ve oluşan katı reaksiyon ürününü karakterize etmek amacı ile Bölüm 3.1'de açıklanan deney düzeneği kullanılarak ve Bölüm 3.2'de açıklanan deney yöntemi uygulanarak $SrSO_4$: $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O = 1: 1$ (molce) olacak şekilde – 125 + 90 μm tane boyut aralığındaki selestit konsantresinin 95.928 g (0.50 mol $SrSO_4$) miktarı ve 0.50 mol $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak deney gerçekleştirilmiştir. $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 'ın sudaki çözünürlüğü Tablo 4.7'de verilmiştir

[63]. Tablo 4.7'deki çözünürlük değerinden görüleceği üzere 0.50 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 298 K'de suda tamamen çözündürülüp 1 L çözelti olarak hazırlanması mümkün değildir. Bu nedenle 0.50 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ deney sıcaklığı olarak seçilen 328 K'de 1 L çözelti oluşturacak şekilde çözündürülmüştür. Çözelti sıcaklığının 298 K'den 328 K'e çıkarılması durumunda $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın tamamının suda çözündüğü görülmüştür. Deney 1 L reaksiyon hacimli reaktör, 328 K sıcaklık, 500 rpm karıştırma hızı ve 36000 s reaksiyon süresi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. ICP – OES analiz bulgularından Bağıntı 4.17'ye göre SrSO_4 'ın fraksiyonel dönüşüm değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.10'da $X_s - t$ diyagramları şeklinde gösterilmiştir.

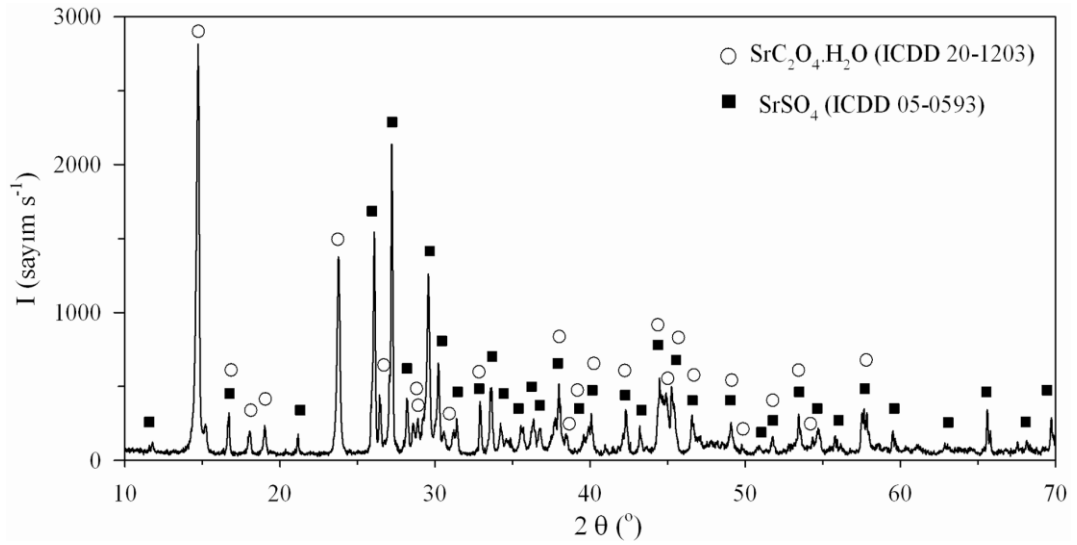
Tablo 4.7: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın sudaki çözünürlüğü [63].

T (K)	273	283	293	303	313	333	353	363
Çözünürlük (g / 1000 g su)	25.2	36.8	50.9	69.7	93.7	160.3	256.5	319.5

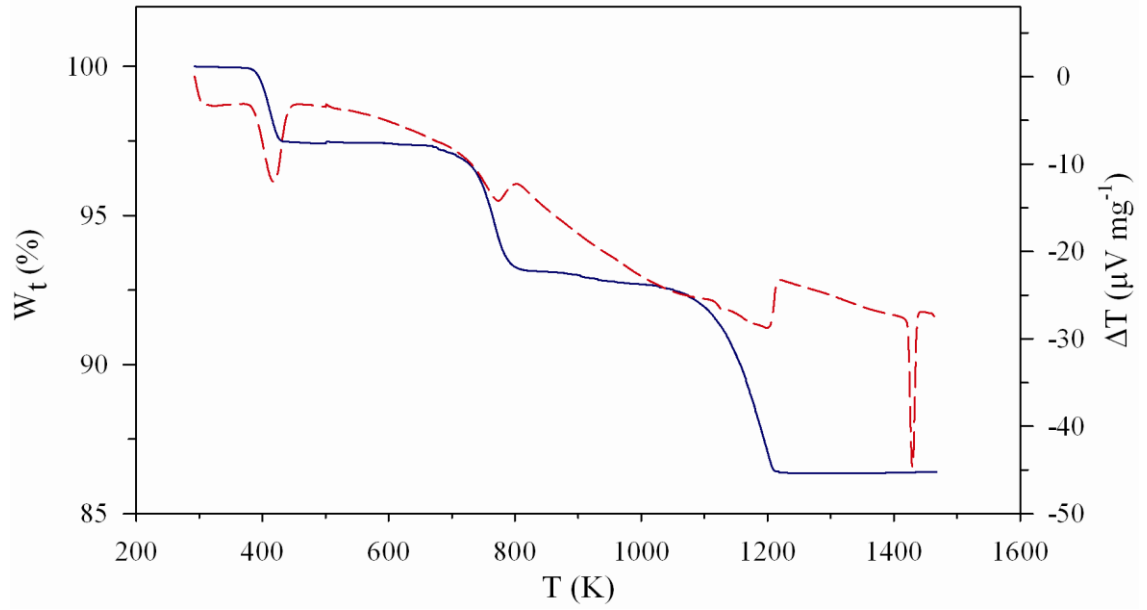


Şekil 4.10: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi hazırlanan çözeltide SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine çözeltideki bileşenlerin etkisinin belirlendiği deneye ait $X_s - t$ diyagramı.
(Selestit: 95.928 g (SrSO_4 : 0.50 mol), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.50 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 328 K, Karıştırma hızı: 500 rpm).

Şekil 4.10'dan SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonunun % 26.70 dönüşümle gerçekleştiği görülmektedir. Reaksiyon sonunda reaktör muhteviyatı oda sıcaklığına soğutulmuş, çökelti G – 3 Gooch krozesinden süzölmüş, saf su ile yıkanarak $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın tamamen çözünerek uzaklaştırılması sağlanmış ve etüvde 353 K'de 10800 s süre ile kurutulmuştur. Kurutulan numunenin XRD diyagramı Şekil 4.11'de ve Ar gazı atmosferinde çekilen TGA / DTA diyagramları Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözöndürölmesi hazırlanan çözeltide SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine çözeltideki bileşenlerin etkisinin belirlendiğı deneyde elde edilen çökeltinin XRD diyagramı. (Selestit: 95.928 g (SrSO_4 : 0.50 mol), Tane boyutu: – 125 + 90 μm , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.50 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 328 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)



Şekil 4.12: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi hazırlanan çözeltide SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine çözeltideki bileşenlerin etkisinin belirlendiği deneyde elde edilen çökeltinin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları. (Selestit: 95.928 g (SrSO_4 : 0.50 mol), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.50 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 328 K, Karıştırma hızı: 500 rpm).

Numunenin Şekil 4.11'deki XRD diyagramının değerlendirilmesi sonucu maddenin reaksiyona girmemiş SrSO_4 (ICDD 05-0593) ile dönüşüm reaksiyonu ürünü olan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın (ICDD 20-1203) karışımından oluştuğu belirlenmiştir.

Şekil 4.11'deki XRD diyagramının değerlendirilmesi sonucu elde edilen bulgular yardımı ile Şekil 4.12'deki TGA diyagramı değerlendirilmiştir. Numunede bulunan SrSO_4 TGA sırasında herhangi bir ısısal bozunmaya uğramamaktadır. Numunenin Ar atmosferinde çekilen TGA diyagramında 379 – 427 K sıcaklıkları arasındaki birinci ağırlık azalması kademesi $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristal suyunu kaybederek susuz hale (SrC_2O_4) geldiğini (Reaksiyon 2.16), 667 – 822 K sıcaklıkları arasındaki ikinci ağırlık azalması kademesi SrC_2O_4 'ın CO kaybederek SrCO_3 'a dönüştüğünü (Reaksiyon 2.17), 822 – 1211 K sıcaklıkları arasındaki üçüncü ağırlık azalması kademesi SrCO_3 'ın CO_2 kaybederek SrO 'e dönüştüğünü (Reaksiyon 2.14) göstermektedir. TGA diyagramından birinci, ikinci ve üçüncü ağırlık azalması kademeleri için başlangıç maddesine göre sırasıyla % 2.60, 6.89 ve 13.69 ağırlık azalması değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler her bir bozunma kademesi için başlangıç maddesine göre hesaplanan teorik % 9.30, 23.76 ve 46.48 değerlerinden oldukça farklıdır. Bu farklılık numunenin sadece $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tan oluşmadığını kanıtlamaktadır. Reaktörde

gerçekleştirilen dönüşüm reaksiyonunda kantitatif analiz sonucu hesaplanan % 26.70 dönüşüm değerinin (Şekil 4.10) TGA diyagramındaki son kademe ağırlık azalması değerinden stokiometrik hesaplamalar sonucu hesaplanan % 28.36 değerine yakın bir değer olduğu görülmektedir.

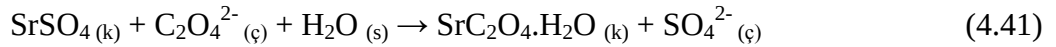
Numunenin Ar gazı atmosferinde çekilen DTA diyagramında (Şekil 4.12) beş adet endotermik etki görülmektedir. 417, 772 ve 1199 K sıcaklıklarında minimum gösteren pikler sırasıyla Reaksiyon 2.16, 2.17 ve 2.14'e aittir. DTA diyagramında 1127 K sıcaklıkta görülen belli belirsiz endotermik pik ısısal bozunmaya uğramamış SrCO_3 'ın reversibl olarak ortorombik kristal yapıdan hekzagonal kristal yapıya ve 1429 K sıcaklıkta görülen şiddetli ve keskin endotermik pik numunede bulunan SrSO_4 'ın reversibl allotropik dönüşümüne aittir [51, 61].

XRD ve TGA / DTA bulguları uygulanan deney koşullarında $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde fazla miktarda bulunan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve az miktarda bulunan HC_2O_4^- iyonlarından hangisinin SrSO_4 ile reaksiyona girdiği hususuna oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ katı ürünü ve çözeltinin pH değerinin dönüşüm reaksiyonu sırasında düşüş göstermesi dikkate alınarak açıklık getirilmiştir. 0.40 mol SrSO_4 'ın 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti ile reaksiyonu ele alınacak olursa reaksiyon başlangıcında Tablo 4.6'daki NH_4^+ ve NH_3 konsantrasyon değerleri NH_4^+ 'nın asit disosiyasyon sabiti (Bağıntı 4.10) dikkate alınarak çözeltinin 298 K'deki pH'ı 6.60 olarak hesaplanmıştır. SrSO_4 ile reaksiyonu sırasında $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarının konsantrasyonunun azalması Reaksiyon 4.35'in sol tarafın lehine ilerlemesine neden olmakta ve bunun sonucu olarak çözeltideki NH_4^+ iyonlarının konsantrasyonunun artmasına ve NH_3 ile HC_2O_4^- iyonlarının azalmasına neden olmaktadır. Dönüşüm reaksiyonunun % 100 dönüşümle gerçekleşmesi durumunda çözeltideki tüm $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve HC_2O_4^- iyonları tükenecek ve çözeltide sadece NH_4^+ ve SO_4^{2-} iyonları bulunacaktır. NH_4^+ ve SO_4^{2-} iyonlarının Reaksiyon 4.20'ye göre gerçekleşen denge reaksiyonunun denge sabitinin küçük olması nedeni ile dengenin sol tarafın lehine geliştiği dolayısıyla HSO_4^- oluşumunun ihmal edilebilecek büyüklükte olduğu AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile

hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümü sırasında etraflı bir şekilde açıklanmıştır. SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu tamamlandığında 0.80 mol NH_4^+ iyonları yanında 0.40 mol SO_4^{2-} iyonları bulunmaktadır. Çözeltide bulunan 0.80 mol NH_4^+ iyonları Reaksiyon 4.3'e göre NH_3 ve H^+ 'ya disosiyasyon olmakta ve oluşan H^+ iyonları dönüşüm reaksiyonu tamamlandığında çözeltinin pH değerini oluşturmaktadır. Reaksiyon 4.3'ün 298 K'deki denge sabiti değerinden çözeltinin dönüşüm reaksiyonu tamamlandığındaki pH değeri 4.67 değerine düşmektedir. 0.40 mol SrSO_4 'ın ekimolar miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren 1 L çözeltide $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü sırasında çözeltinin başlangıçtaki 6.60 olarak ölçülen değeri dönüşüm reaksiyonu tamamlandığında 4.67 değerine düşmektedir.

Yukarıdaki bilgiler ışığında SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonunda çözeltide bulunan bileşenlerden $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarının reaktan olarak davrandığı anlaşılmaktadır. Bu durumda SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu Reaksiyon 4.41 şeklinde katı – sıvı heterojen tipte reaksiyon şeklinde gerçekleşmektedir.



4.3.2. Diamonyum Okzalat Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşüm Kinetiği

Reaksiyon 4.41'de katı reaktan olan selestit konsantrisindeki SrSO_4 'ın çözünürlük çarpımı ($K_{\text{Sp}, \text{SrSO}_4} = 2.8 \times 10^{-7}$) katı ürün olan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünürlük çarpımından ($K_{\text{Sp}, \text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 5.6 \times 10^{-8}$) [18, 53] büyüktür. Bu durumda $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü ($2.37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) SrSO_4 'ın çözünürlüğüne ($5.29 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) nazaran daha azdır ve dönüşüm reaksiyonu için itici gücü oluşturmaktadır.

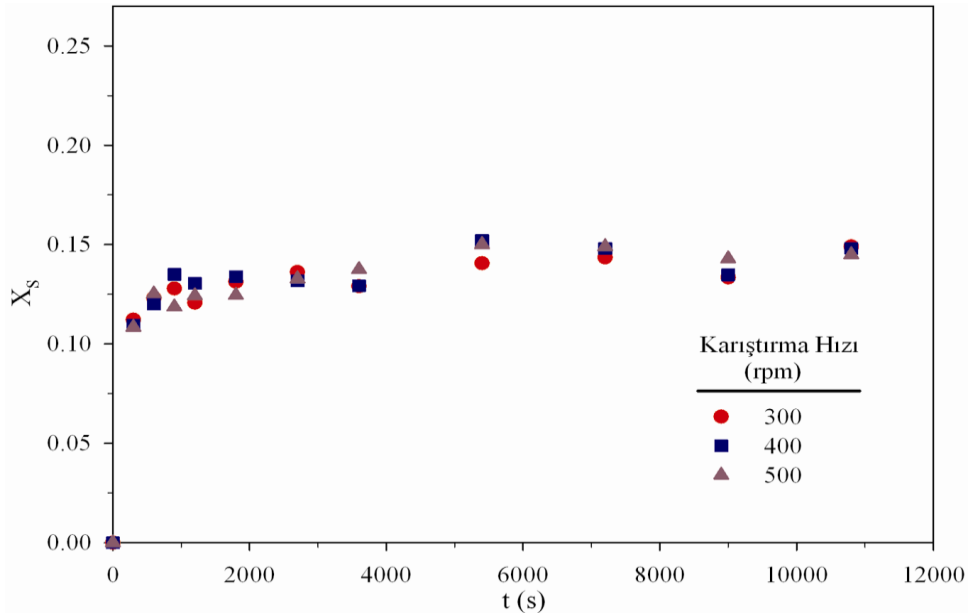
Selestit konsantrisindeki SrSO_4 taneleri gözenek içermedikleri için yoğun bir yapıya sahiptir (Şekil 4.2). SrSO_4 'ın 3960 kg m^{-3} [39] olan kristal yoğunluğu ve mol ağırlığı dikkate alınarak molar hacmi $46.38 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristal yoğunluğu 2720 kg m^{-3} 'tür [46]. Kristal yoğunluğu ve mol ağırlığı dikkate alınarak molar hacmi $71.18 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın molar hacmi SrSO_4 'ın molar hacminden büyüktür. Bu durumda katı reaksiyon ürünü olarak oluşan ve reaksiyona girmemiş SrSO_4 tanelerinin yüzeylerini

çevreleyen $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yoğun (gözeneksiz) yapıdadır. Oluşan katı ürün tabakası katı reaktan tanelerinin yüzeyini tamamen çevrelediğinde ve belirli bir kalınlığa eriştiğinde koruyucu tabaka özelliği göstermektedir. Koruyucu tabaka yoğun yapısından dolayı iyon difüzyonuna izin vermemekte ve bunun sonucu olarak dönüşüm reaksiyonu durma noktasına gelmektedir. Şekil 4.10'dan görüleceği üzere dönüşüm reaksiyonu katı reaktan tanelerinin yüzeyinde tutunan yoğun yapıda $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşumu nedeni ile ancak % 26.70 gibi düşük dönüşümle gerçekleşmiştir.

SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonuna ait kinetik verilerin elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığına sahip selestit konsantrasyonundan 2 g ($0.0104 \text{ mol SrSO}_4$) ve 0.08, 0.16, 0.24, 0.32 ve 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L hacminde çözeltiler kullanılmıştır. Dönüşüm reaksiyonu başlangıcında çözeltideki bileşenlerin konsantrasyonları Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Dönüşüm reaksiyonu sırasında $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları çözeltiden tükenirken çözeltide ekimolar miktarda bulunan NH_3 ve HC_2O_4^- Reaksiyon 4.35'in sol tarafın lehine ilerlemesi ile $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve NH_4^+ iyonlarını oluşturmaktadır. Deneylerde kullanılan en düşük $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve HC_2O_4^- konsantrasyonlarının 1 L çözelti hazırlamak için 0.08 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile elde edildiği ve bu çözeltilerle deneylerin gerçekleştirildiği dikkate alınırsa dönüşüm reaksiyonu sırasında tam dönüşümün olduğu durumlarda dahi çözeltide oluşabilecek $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarının sadece % 12.50'sinin tüketilebileceği ve bu oranın 1 L çözelti hazırlamak için kullanılan 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin kullanıldığı deneylerde % 2.50'a kadar azalacağı görülmektedir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın koruyucu tabaka oluşturması nedeni ile deneylerde düşük dönüşümlerin elde edildiği dikkate alınırsa bu oranların daha da azalacağı açıkça görülmektedir. Örneğin % 25 dönüşüm elde edilen deneyde % 12.50 değeri % 3.12'ye ve % 2.50 değeri % 0.62'ye düşmektedir. Dolayısıyla tüm deneylerde uygulanan deney koşulları nedeni ile çözeltideki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarının konsantrasyonunun dönüşüm reaksiyonu süresince sabit kaldığı diğer bir ifade ile ihmal edilebilecek boyutta değiştiği anlaşılmaktadır.

4.3.2.1. Diamonyum Okzalat Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşümü Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L reaksiyon hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığında 2 g selestit konsantresi ($0.0104 \text{ mol SrSO}_4$), 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen 1 L çözelti, 358 K sıcaklık ve 300, 400 ile 500 rpm karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümüne karıştırma hızının etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.0104 mol), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.40 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K).

Şekil 4.13'den 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızlarının kullanıldığı deneylerde aynı reaksiyon sürelerinde hemen hemen aynı dönüşümlerin elde edildiği görülmektedir. Bu durum $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyon hızı üzerine uygulanan karıştırma hızlarının etkisinin olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla 500 rpm karıştırma hızının kullanılması durumunda SrSO_4 katı reaktan tanelerini çevreleyen sıvı film tabakasının direncini elimine etmek mümkün olmaktadır ve kinetik bağıntıların türetilmesi sırasında sıvı film tabakası arasından iyonların difüzyonu, hızı belirleyen adım

olmamaktadır. Bu nedenle kinetik verileri elde etmek için gerçekleştirilen tüm deneylerde 500 rpm karıştırma hızı uygulanmıştır.

4.3.2.2. Diamonyum Okzalat Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşümü Üzerine Sıcaklığın ve Okzalat İyonlarının Konsantrasyonunun Etkisi

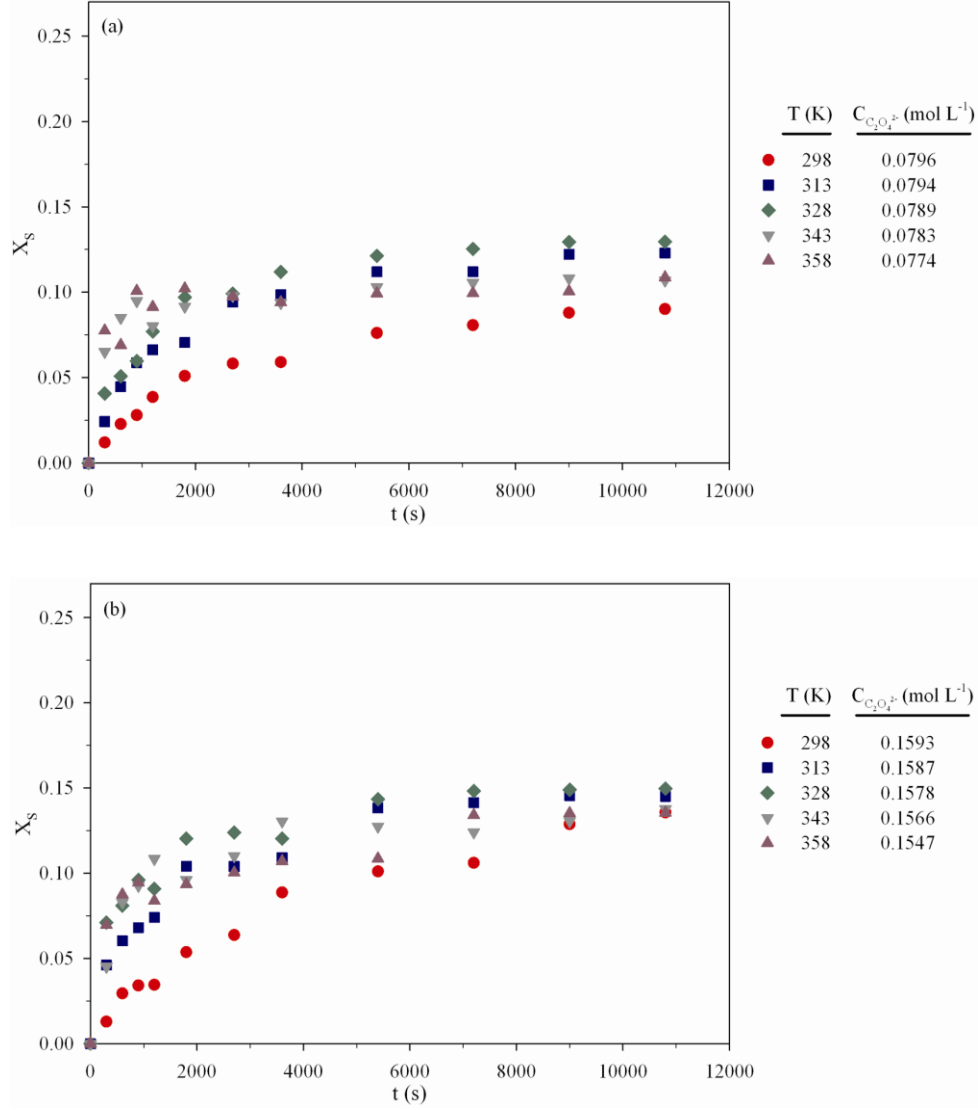
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'adönüşümü üzerine sıcaklığın ve çözeltide bulunan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarının konsantrasyonunun etkilerini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L reaksiyon hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığında 2 g selestit konsantresi (0.0104 mol SrSO_4), 0.08, 0.16, 0.24, 0.32 ve 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltiler, 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklar ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.14 ve 4.15'de gösterilmiştir. Şekil 4.14'deki 5 diyagramdan her biri 0.08, 0.16, 0.24, 0.32 ve 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerin her biri için 298, 313, 328, 343 ve 358 K deney sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramlarını göstermektedir. Çözeltileri hazırlamak için kullanılan $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mol miktarları ile çözeltide oluşan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları mol miktarları az da olsa farklılık gösterdiğinden her bir diyagramda çözeltide mevcut $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları konsantrasyonları Tablo 4.6'daki değerler kullanılarak farklı sembollerle gösterilmiştir. Reaksiyon 4.35'in denge durumu sıcaklıkla az da olsa değişmektedir. Bu nedenle sabit $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ konsantrasyonları kullanılıp sıcaklığın değiştirildiği diyagramları oluşturmak mümkün olmamıştır.

Şekil 4.14 – a'daki $X_s - t$ diyagramlarının elde edildiği deneylerin her birinde 0.08 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'insuda çözündürülmesi ile elde edilen 1 L çözeltiler kullanılmasına rağmen Reaksiyon 4.35'in sıcaklığa azda olsa bağımlı olması nedeniyle deneylerin her birindeki çözeltilerin $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonlarının artan deney sıcaklığı ile beraber az da olsa azaldığı görülmektedir. Artan deney sıcaklığı ile birlikte reaksiyonun başlangıç sürelerinde dönüşüm değerlerinin de arttığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuçtan dönüşüm reaksiyonunun sıcaklığa bağımlılığının fazla olduğu anlaşılmaktadır. Reaksiyon başlangıcında dönüşümün sıcaklığa bağımlılığının fazla

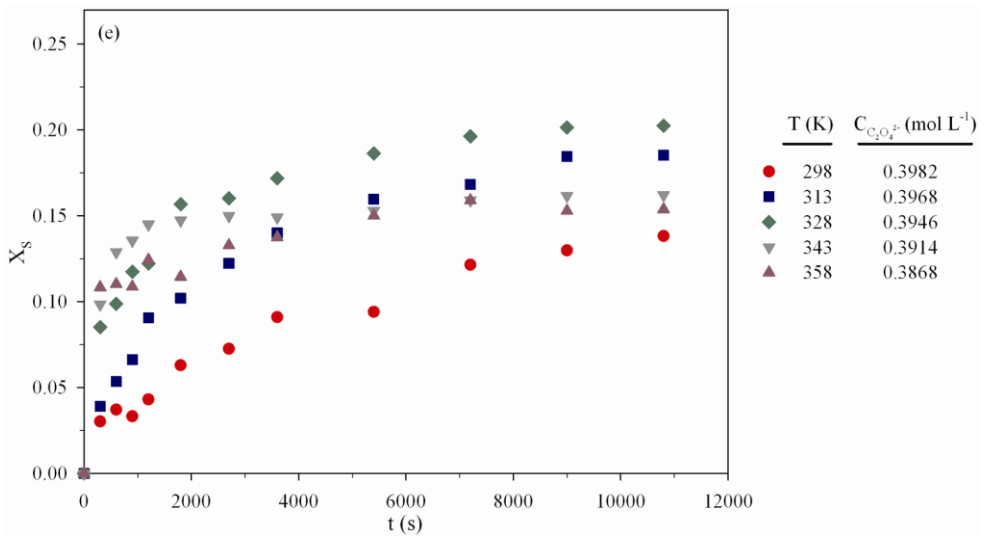
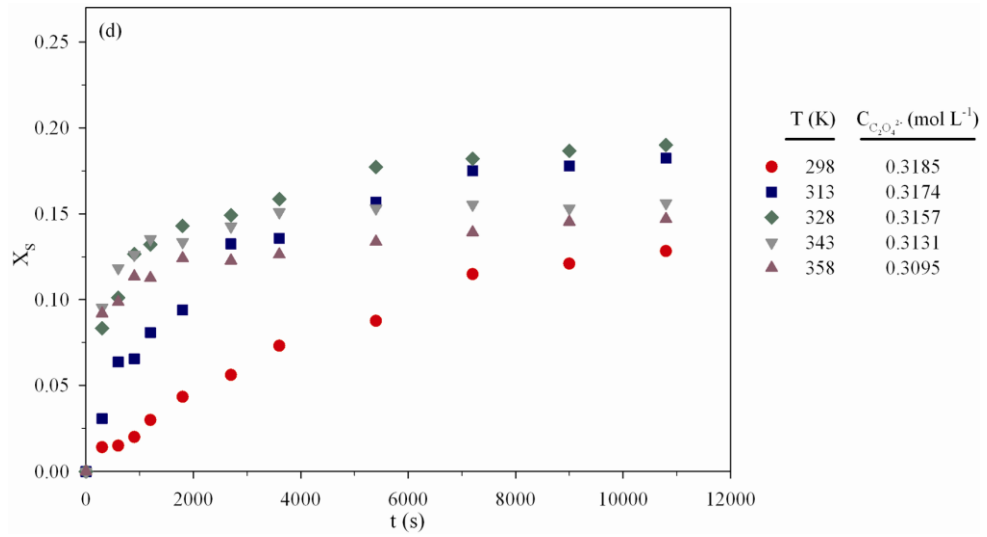
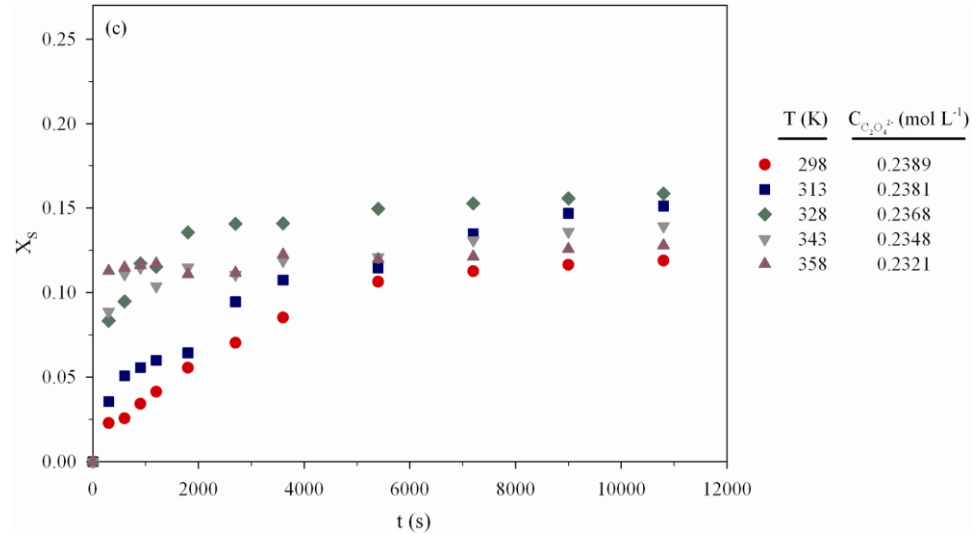
oluşu reaksiyonun başlangıç sürelerinde kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Belirli bir reaksiyon süresinden sonra katı reaktan tanelerinin yüzeylerinde oluşan ve tane yüzeylerini çevreleyerek belirli bir kalınlığa ulaşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın koruyucu tabaka özelliği göstermeye başlaması nedeniyle $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarının katı reaktan yüzeyine doğru ve SO_4^{2-} iyonlarının katı reaktan yüzeyinden sıvı çözelti ortamına doğru ters akım şeklinde geçişine izin vermemesi nedeni ile reaksiyon durma noktasına gelmektedir. Bu durum $X_s - t$ diyagramlarında belirli bir dönüşüm değerinden sonra reaksiyon süresi artmasına rağmen fraksiyonel dönüşüm değerlerinin değişmemesinden anlaşılmaktadır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın koruyucu tabaka özelliği nedeni ile en yüksek deney sıcaklığı olan 358 K sıcaklık ve en yüksek deney konsantrasyonu olan 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak gerçekleştirilen deneyde bile dönüşümün yaklaşık % 20 değerini aşmadığı görülmektedir. 0.08 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerin ve 298, 313 ve 328 K sıcaklıkların kullanıldığı deneylerde artan sıcaklıkla birlikte aynı sürelerde dönüşümlerin de arttığı görülmektedir. Sıcaklığın 343 ve 358 K'e çıkarıldığı deneylerde reaksiyon başlangıç sürelerinde artan sıcaklıkla birlikte dönüşümlerde artış görülürken belli bir süreden sonra reaksiyonun durduğu ve bu deneylerde elde edilen dönüşümleri 328 K'de elde edilen dönüşümlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu davranışı oluşan koruyucu tabakanın yüksek sıcaklıklarda daha yoğun olarak oluştuğu ve katı reaktan yüzeylerine daha güçlü tutunduğu şeklinde açıklamak mümkündür. 4.14 – a için yapılan yukarıdaki yorumlar Şekil 4.14 – b, c, d ve e'deki diyagramlar için de aynen geçerlidir.

Şekil 4.15'deki diyagramlar Şekil 4.14'deki diyagramları kapsamaktadır, ancak sabit sıcaklıkta artan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonlarında dönüşüm reaksiyonlarının nasıl etkilendiğini açık bir şekilde görmek amacı ile tekrar çizilmiştir. 298 K sabit sıcaklıkta farklı $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilen Şekil 4.15 – a'daki $X_s - t$ diyagramları incelendiğinde reaksiyon başlangıç sürelerinde artan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ konsantrasyonları ile birlikte fraksiyonel dönüşüm değerlerinin de arttığı dolayısıyla dönüşüm reaksiyon hızının $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğunu ve belirli bir mertebe dahilinde etkin olduğunu göstermektedir. 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler

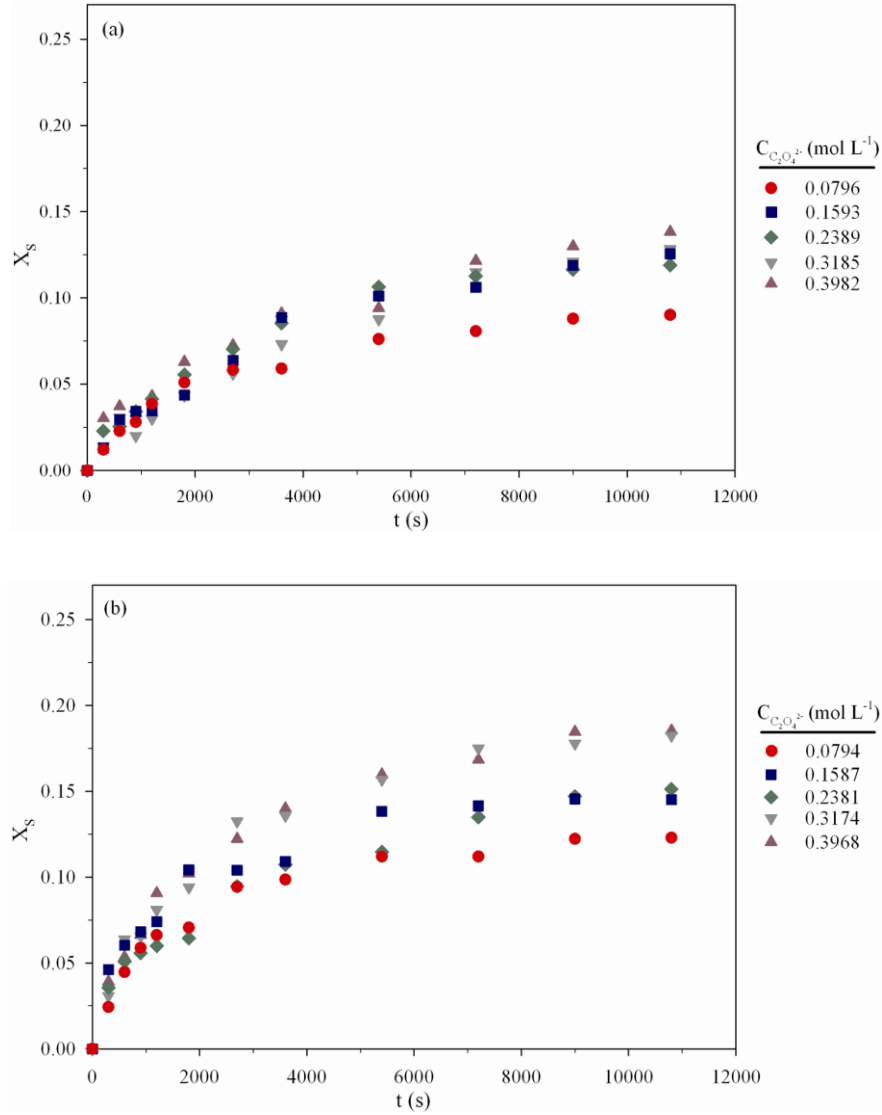
sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramlarını içeren Şekil 4.8– b, c, d ve e için de aynı yorumları yapmak mümkündür.



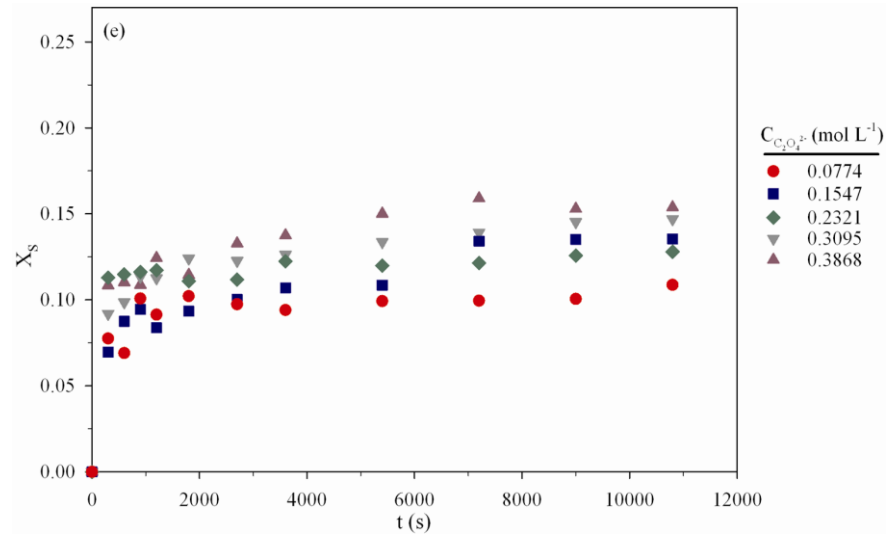
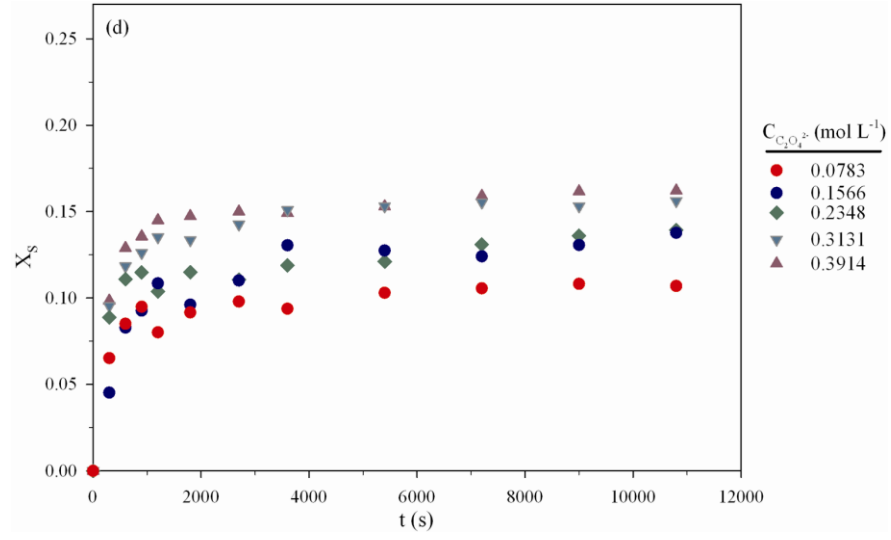
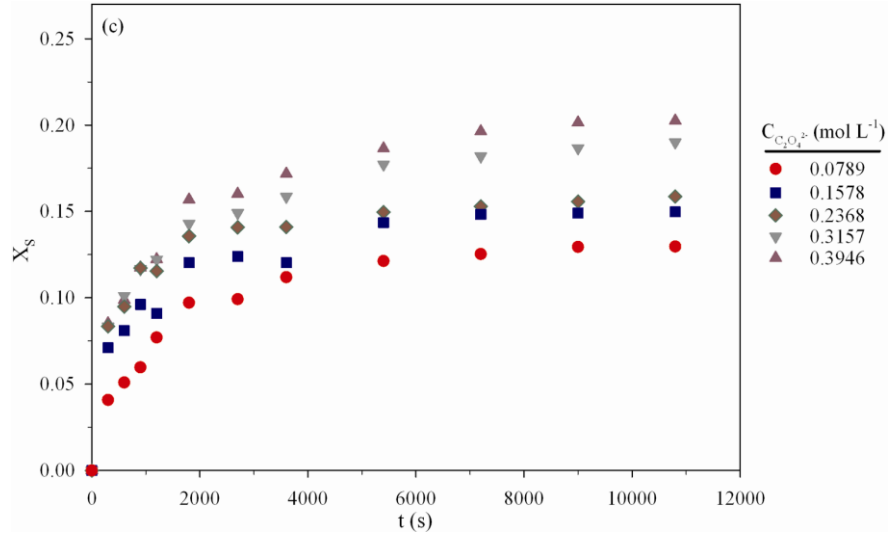
Şekil 4.14: $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $SrSO_4$ 'ın $SrC_2O_4.H_2O$ 'a dönüşümü üzerine yaklaşık sabit okzalit iyonu konsantrasyonunda sıcaklığın etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestite: 2 g (0.0104 mol $SrSO_4$), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu m$, $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$: a- 0.08, b- 0.16, c- 0.24, d- 0.32, e- 0.40 mol, Çözelti: 1 L).



Şekil 4.14 (devam):

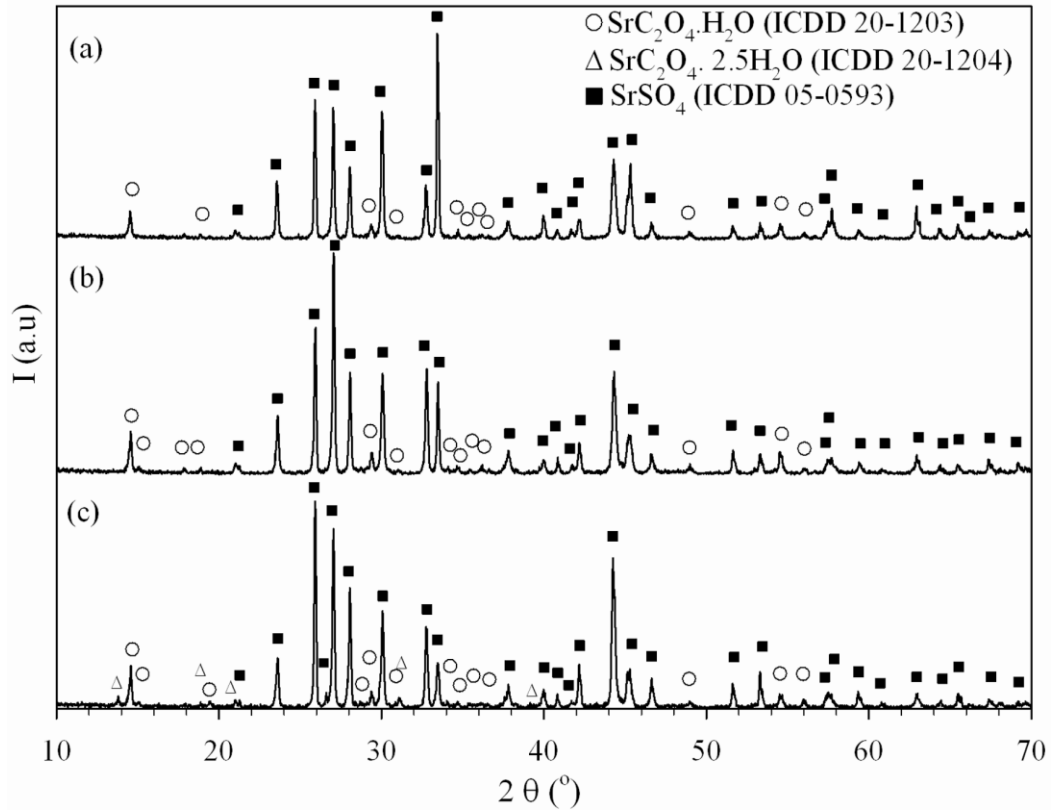


Şekil 4.15: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine sabit sıcaklıkta okzalit iyonu konsantrasyonunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (0.01 mol SrSO_4), Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: a- 298, b- 313, c- 328, d- 343, e- 358 K).

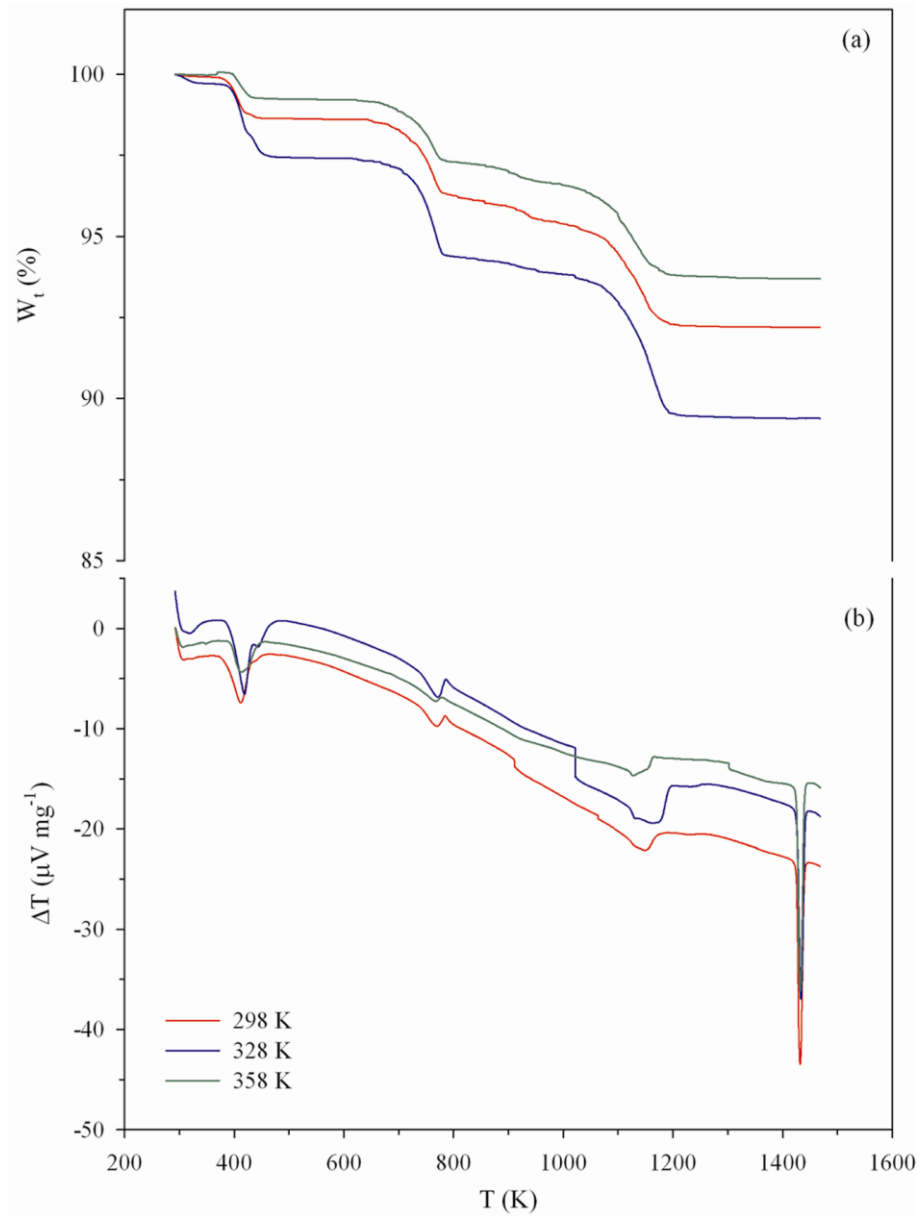


Şekil 4.15 (devam):

2 g selestit konsantresi (0.0104 mol SrSO_4), 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 298, 328 ve 358 K sıcaklıklar ve 500 rpm karıştırma hızı uygulanarak gerçekleştirilen üç deney sonrası çözeltiden süzülerek ayrılan çökeltilerin etüvde 303 K'de kurutulduktan sonra çekilen XRD diyagramları Şekil 4.16 ve Ar atmosferinde çekilen TGA / DTA diyagramları Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.16: Deney sonrası çözeltiden süzülerek ayrılan çökeltilerin etüvde 303 K'de kurutulduktan sonra çekilen XRD diyagramları. (SrSO_4 : 0.0104 mol, Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.40 mol, Çözelti: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık: a- 358, b- 328, c- 298).



Şekil 4.17: Deney sonrası çözeltiden süzülerek ayrılan çökeltilerin etüvde 303 K’de kurutulduktan sonra Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları. (SrSO_4 : 0.0104 mol, Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.40 mol, Çözelti: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm, a- TG, b- DTA)

Şekil 4.16’daki XRD diyagramları 298 K’de gerçekleştirilen reaksiyon sırasında elde edilen numunenin reaksiyona girmemiş SrSO_4 ’ın (ICDD 05-0593) ve dönüşüm reaksiyonu sırasında ürün olarak oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD 20-1203) ile $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 20-1204) bileşiklerinin piklerini içermektedir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ’e ait pikler numunede birlikte bulunan diğer bileşiklerin pikleri yanında oldukça yavaş şiddettedir. 328 ve 358 K’de gerçekleştirilen deneyler sırasında

elde edilen numunenin XRD diyagramları SrSO_4 'ın yanında sadece $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a ait pikleri içermektedir.

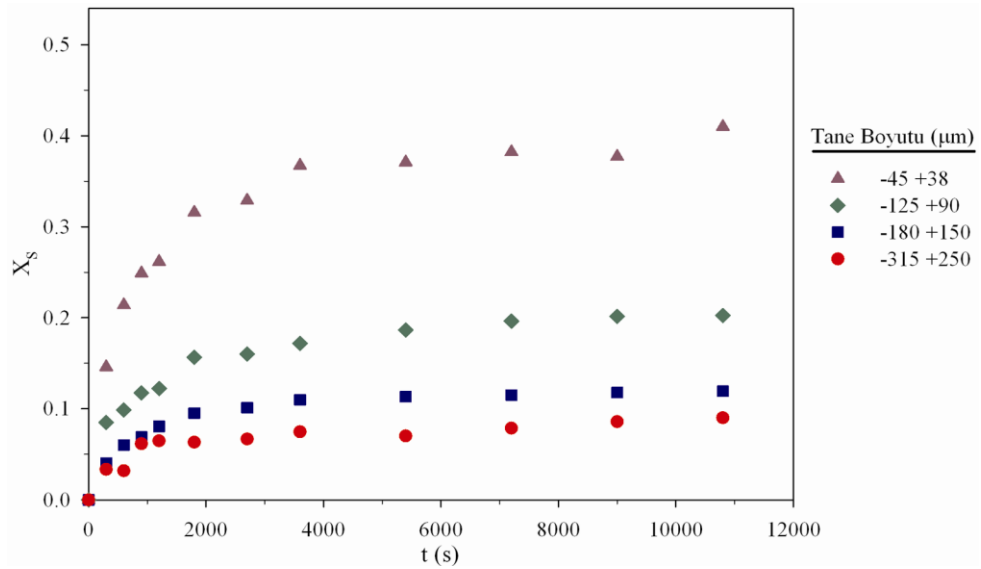
Şekil 4.17'deki Ar atmosferinde çekilen TGA diyagramları birbirine benzemektedir. Numunenin ısıtılması sırasında SrSO_4 kararlı bir bileşik olduğu için herhangi bir bozunmaya uğramamaktadır. 379 – 427 K sıcaklık aralığında oluşan ilk bozunma kademesinde $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ dehidratasyona uğrayarak susuz hale gelmekte; 667 – 812 K sıcaklık aralığında oluşan ikinci bozunma kademesinde SrC_2O_4 , CO kaybederek SrCO_3 'a dönüşmekte ve 822 – 1211 K sıcaklık aralığında oluşan üçüncü bozunma kademesinde SrCO_3 , CO_2 kaybederek SrO 'e dönüşmektedir. TGA diyagramlarında SrO 'in oluştuğu üçüncü bozunma adımı sonrası oluşan ağırlık azalmaları değerleri ve analiz numunesinde başlangıçta SrSO_4 yanında sadece $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın bulunduğu dikkate alınarak stokiyometrik hesaplamalar sonucu 298, 328 ve 358 K'de gerçekleştirilen deneyler sırasında SrSO_4 sırasıyla % 14.87, 17.39 ve 13.09 dönüşüme uğramaktadır. TGA diyagramlarından hesaplanan bu dönüşüm değerleri ICP – OES kantitatif analiz yöntemi uygulanarak deneyler sonunda elde edilen sırasıyla % 12.71, 18.85 ve 14.61 SrSO_4 'ın dönüşüm değerleri ile iyi bir uyum içindedir. Elde edilen bu dönüşüm değerleri gerek TGA ve gerekse ICP – OES yöntemlerinden deney sonundaki dönüşüm hesabının yapılabileceğini göstermektedir.

Şekil 4.17'deki Ar atmosferinde elde edilen DTA diyagramları birinci bozunma kademesini 417 K'de; ikinci bozunma kademesini 772 K'de ve üçüncü bozunma kademesini 1199 K'de minimum gösteren endotermik pikler şeklinde içermektedir. 1429 K'de görülen şiddetli ve keskin endotermik pik numunede bulunan reaksiyona girmemiş SrSO_4 'ın reversibl allotropik dönüşümüne aittir.

XRD, TGA ve DTA diyagramlarının değerlendirilmesi sonucu reaksiyonların düşük dönüşümle gerçekleştiğini; 298 K'de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yanında az miktarda da olsa $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 'ın da oluştuğunu ve 328 ve 358 K sıcaklıklarda reaksiyon ürünü olarak sadece $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluştuğu kanıtlanmış olmaktadır.

4.3.2.3. Diamonyum Okzalat Monohidrat Çözeltilerinde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşümü Üzerine Selestit Konsantresinin Tane Boyutunun Etkisi

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine selestit konsantresinin tane boyutunun etkisini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L reaksiyon hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığında 2 g konsantre selestit konsantresi (0.0104 mol SrSO_4), 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 358 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



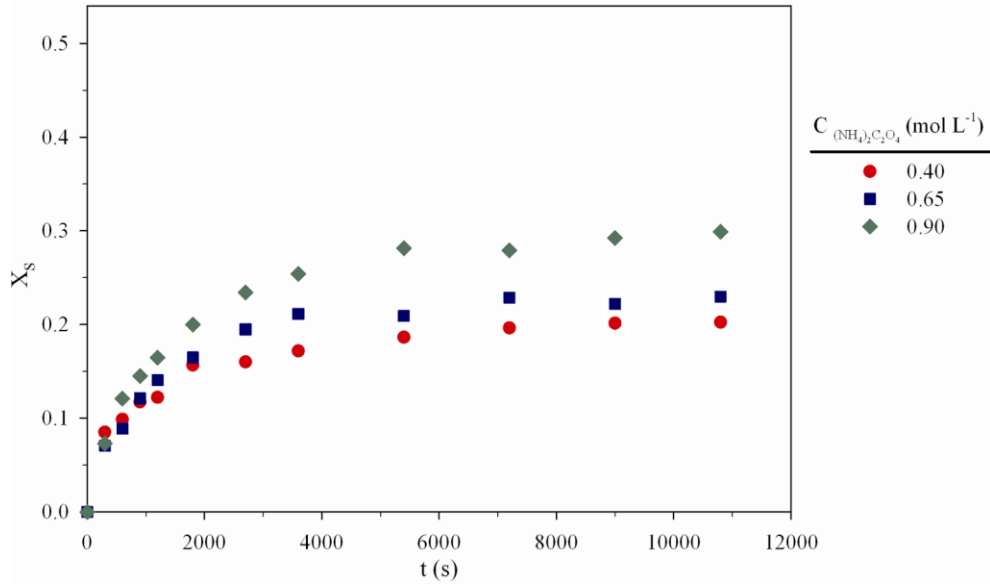
Şekil 4.18: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine selestit konsantresinin tane boyutunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (SrSO_4 : 0.0104 mol), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.40 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

Şekil 4 – 18'deki diyagramlar incelendiğinde katı reaktan olarak kullanılan SrSO_4 'ın tane boyutu arttıkça aynı sürelerde elde edilen fraksiyonel dönüşümler beklenildiği şekilde azalmaktadır. Bunun nedeni her deneyde aynı miktarda kullanılan selestit konsantresinin tane boyutu arttıkça tane sayısının azalması ve buna bağlı olarak katı tanelerin reaksiyona giren toplam yüzeyinin azalmasıdır. Bu bulgu, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın koruyucu tabaka özelliğinin başladığı kalınlığa erişememesi için selestit konsantresinin tane boyutunun düşürülmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

4.3.2.4. Diamonyum Okzalat Monohidrat Çözeltilerinde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşümü Üzerine Amonyum Okzalat Monohidrat Çözeltilerinin Oda Sıcaklığındaki Çözünürlüğünün Üzerindeki Konsantrasyonlarının Etkisi

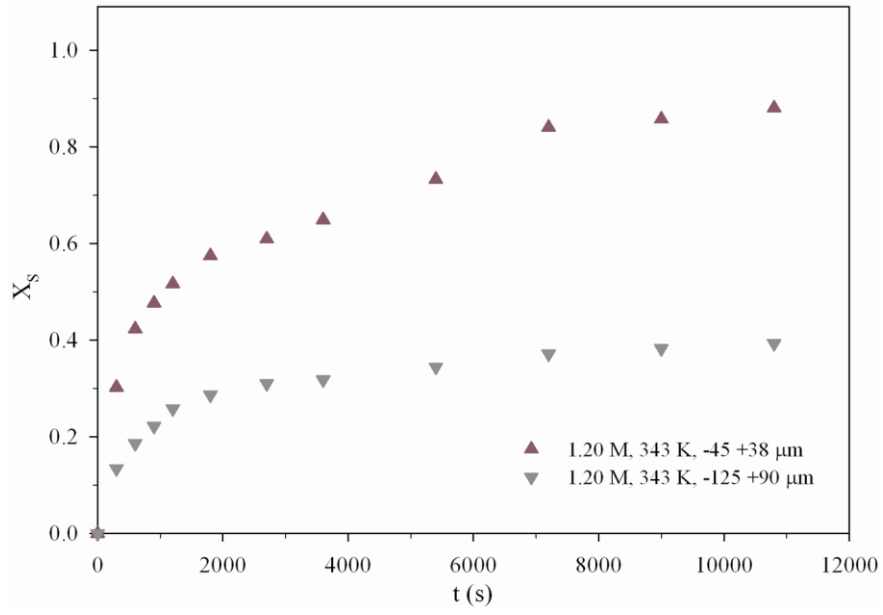
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın sudaki çözünürlüğü Tablo 4.7'de verilmiştir [63]. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın farklı sıcaklıklardaki çözünürlük değerlerinden (Tablo 4.7) görüleceği üzere 1 L çözeltide 0.40 mol'den daha yüksek miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltileri hazırlamak için çözeltilerin sıcaklığının arttırılması gerekmektedir.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın oda sıcaklığındaki çözünürlüğünün üzerindeki miktarlarının etkisini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L reaksiyon hacimli reaktör, $-125 + 90$ μm tane boyut aralığında 2 g selestit konsantresi (0.0104 mol SrSO_4), 0.65 ve 0.90 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltiler, 328 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Farklılığı görebilmek amacı ile aynı deney koşulları ancak 0.40 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak elde edilen deney sonucu da Şekil 4.19'da gösterilmiştir. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide miktarının 0.40 mol'den 0.90 mol'e arttırılması ile dönüşümün 1.50 misli arttığı görülmüştür. Bu bulgu dönüşüm reaksiyonu hızının çözelti hazırlamak için kullanılan $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın miktarının arttırılması ile birlikte artmaya devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.19: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın oda sıcaklığındaki çözünürlük değerinden daha yüksek miktarlarının çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları (Selestit: 2 g (SrSO_4 : 0.0104 mol), Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 328 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın oda sıcaklığındaki çözünürlüğünün üzerindeki miktarlarının ve selestit konsantrisinin tane boyutunun düşürülmesinin etkilerini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L reaksiyon hacimli reaktör, $-125 + 90$ ve $-45 + 38 \mu\text{m}$ tane boyut aralıklarında 2 g selestit konsantrisi (0.0104 mol SrSO_4), 1.20 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 343 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın oda sıcaklığındaki çözünürlük değerinden daha yüksek miktarlarının çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin ve selestit konsantresinin tane boyutunun SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine etkilerinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g (SrSO_4 : 0.01 mol), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1.2 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 343 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen miktarı 1.20 mol'de sabit tutulup tane boyutunun $-125 + 90'$ dan $-45 + 38'$ e küçültülmesi ile SrSO_4 dönüşümün % 88 değerine yükseldiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuca göre dönüşümün tamamlanması için çok düşük tane boyutunda konsantre ve oda sıcaklığındaki çözünürlük değerinden daha yüksek miktarda $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin kullanılması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç mekanokimyasal yöntemin uygulanması ile SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümünün tamamlanabileceğini göstermektedir. Mekanokimyasal yöntemin uygulanması sırasında hem reaktör içindeki tanelerin dönüşüm reaksiyonu sırasında daha küçük boyutlara öğütülmesi ve hem de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ koruyucu tabakasının kırılması / dağılması sağlanacağı için dönüşüm reaksiyonunun tamamlanması mümkün olacaktır. Ancak mekanokimyasal yöntemin uygulanması bu çalışmanın amacı dışında bırakılmıştır.

4.4. OKZALİK ASİTİN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN ASİT STRONSIYUM OKZALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ

4.4.1. Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalate Monohidrata Dönüşümü Üzerine Çözelti Bileşenlerinin Etkisi

$H_2C_2O_4$ 'in sudaki çözünürlüğü Tablo 4.8'de verilmiştir [63]. Tablo 4.8'deki çözünürlük değerlerinden dolayı oda sıcaklığında 1 L çözelti hazırlamak için 1.2 mol'den daha yüksek miktarlarda $H_2C_2O_4$ 'in suda çözündürülmesi mümkün olmamaktadır.

Tablo 4.8: $H_2C_2O_4$ 'in sudaki çözünürlüğü [63].

T (K)	273	283	293	303	313	333	353	363
Çözünürlük (g / 1000 g su)	35.4	60.8	95.0	142.1	215.0	443.6	842.9	1200.0

$H_2C_2O_4$ diprotik bir asit olup suda çözünmesi sırasında Reaksiyon 4.31'e göre gerçekleşen birinci disosiyasyon adımı sonucu $HC_2O_4^-$ oluşmakta ve $HC_2O_4^-$ Reaksiyon 4.32'ye göre gerçekleşen ikinci disosiyasyon adımı sonucu $C_2O_4^{2-}$ oluşmaktadır. Reaksiyon 4.31 ve 4.32'ye ait asit dissosiyasyon sabitleri sıcaklığın fonksiyonu olarak sırasıyla Bağlantı 4.37 ve 4.38 şeklinde verilmiştir [62]. Bağlantı 4.37 ve 4.38'e göre Reaksiyon 4.31 ve 4.32 için K_{31} ve K_{32} denge sabitleri her bir deney sıcaklığı için hesaplanmış ve Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9: 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K için hesaplanmış K_{31} ve K_{32} denge sabiti değerleri.

T (K)	301.5	313	328	343	358
K_{31}	5.279×10^{-2}	4.986×10^{-2}	4.656×10^{-2}	4.373×10^{-2}	4.135×10^{-2}
K_{32}	5.255×10^{-5}	4.743×10^{-5}	4.194×10^{-5}	3.748×10^{-5}	3.382×10^{-5}

Tablo 4.9'da verilen K_{31} ve K_{32} değerleri, 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K deney sıcaklıkları ve 1 L çözelti hazırlamak için kullanılan 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $H_2C_2O_4$ miktarları dikkate alınarak elde edilen iki bilinmeyenli iki bağlantıyı çözerek

çözeltilerde denge halinde bulunan H^+ , $C_2O_4^{2-}$ ve $HC_2O_4^-$ iyonları ile $H_2C_2O_4$ nötral bileşiğinin konsantrasyonları hesaplanmış ve toplu halde Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K ve 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $H_2C_2O_4$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerde mevcut bileşenlerin konsantrasyonları.

1 L çözeltide çözündürülmüş $H_2C_2O_4$ miktarı (mol)					
	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20
T (K)	$C_2O_4^{2-}$ konsantrasyonu (mol L ⁻¹)				
301.5	5.2442x10 ⁻⁵	5.2481x10 ⁻⁵	5.2505x10 ⁻⁵	5.2519x10 ⁻⁵	5.2526x10 ⁻⁵
313	4.7340x10 ⁻⁵	4.7372x10 ⁻⁵	4.7392x10 ⁻⁵	4.7404x10 ⁻⁵	4.7410x10 ⁻⁵
328	4.1868x10 ⁻⁵	4.1894x10 ⁻⁵	4.1909x10 ⁻⁵	4.1919x10 ⁻⁵	4.1924x10 ⁻⁵
343	3.7421x10 ⁻⁵	3.7442x10 ⁻⁵	3.7455x10 ⁻⁵	3.7463x10 ⁻⁵	3.7467x10 ⁻⁵
358	3.3771x10 ⁻⁵	3.3789x10 ⁻⁵	3.3799x10 ⁻⁵	3.3806x10 ⁻⁵	3.3809x10 ⁻⁵
	$HC_2O_4^-$ konsantrasyonu (mol L ⁻¹)				
301.5	0.050855	0.079641	0.121244	0.180745	0.226623
313	0.049906	0.077947	0.118429	0.176292	0.220895
328	0.048775	0.075945	0.115119	0.171074	0.214194
343	0.047747	0.074140	0.112150	0.166411	0.208215
358	0.046837	0.072551	0.109550	0.162342	0.203004
	$H_2C_2O_4$ konsantrasyonu (mol L ⁻¹)				
301.5	0.049092	0.120307	0.278704	0.619203	0.973324
313	0.050047	0.122005	0.281523	0.623660	0.979057
328	0.051183	0.124013	0.284839	0.628884	0.985764
343	0.052215	0.125823	0.287812	0.633551	0.991747
358	0.053120	0.127415	0.290416	0.637625	0.996962
	H^+ konsantrasyonu (mol L ⁻¹)				
301.5	0.050960	0.079746	0.121348	0.180850	0.226728
313	0.050001	0.078042	0.118524	0.176387	0.220990
328	0.048859	0.076029	0.115203	0.171158	0.214278
343	0.047822	0.074177	0.112225	0.166486	0.208290
358	0.046905	0.072619	0.109618	0.162409	0.203072

Bağıntı 4.37 ve 4.38 kullanılarak Reaksiyon 4.31 ve 4.32 için reaksiyon ısıları sırasıyla tüm deney sıcaklıklarında – 3900 ve – 7000 kJ kmol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon ısıları değerlerinin negatif olarak bulunması her iki reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Reaksiyonların ekzotermik oluşu sıcaklık artışı uygulamasının Le Chatelier Prensibi gereği denge durumunu sol tarafın lehine değiştireceğini göstermektedir. Dolayısıyla çözündürülen $H_2C_2O_4$ mol miktarı sabit tutulup sıcaklığın artırıldığı çözeltilerde artan sıcaklıklarda denge durumundaki $H_2C_2O_4$ nötral bileşiğinin konsantrasyonunun artması ve $C_2O_4^{2-}$ iyonlarının

konsantrasyonlarının ise azalması gerekmektedir. HC_2O_4^- iyonları Reaksiyon 4.31'e göre ürün olduğundan oluşmakta ve Reaksiyon 4.32'ye göre reaktan olduğundan tükenmektedir. Ancak Tablo 4.9'dan görüleceği üzere Reaksiyon 4.32'nin denge sabiti Reaksiyon 4.31'in denge sabitinden çok küçük olduğundan Reaksiyon 4.32 etkin olmamakta ve bunun sonucu olarak Reaksiyon 4.31'in ekzotermik olmasından dolayı HC_2O_4^- iyonlarının konsantrasyonu artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. H^+ iyonlarının konsantrasyonu Reaksiyon 4.31 ve 4.32'nin ekzotermik olmalarından dolayı artan sıcaklarda azalma (pH değerinde artma) göstermektedir. Sıcaklık sabit tutulup 1 L çözeltide çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in mol miktarı arttırıldığında çözeltilerdeki H^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve HC_2O_4^- iyonları ile $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nötral bileşiğinin konsantrasyonları artmaktadır. Termodinamik yorumlara uygun bir şekilde reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyonlarındaki artma ve azalma şeklindeki değişimler Tablo 4.10'da çözeltinin iyonik kuvvetinin sıfır olarak kabul edilerek hesaplanan reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyon değerlerinde açıkça görülmektedir.

Tablo 4.10'daki H^+ konsantrasyon değerleri farklı miktarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözündürülerek elde edilen çözeltilerin farklı pH değerlerinde olması gerektiğini ortaya koymaktadır. Deney çözeltilerinin ölçülen pH değerleri ile hesaplanan ve Tablo 4.10'da verilen H^+ değerlerinin birbirine çok yakın değerlerde olduğu görülmüştür. 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülerek hazırlanan 1 L çözeltinin pH değeri 301.5 K sıcaklıkta 0.65 olarak ölçülmüş iken Tablo 4.10'da verilen H^+ değerinden pH değeri 0.64 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.10'da çözeltide bulunan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ konsantrasyonunun diğer reaksiyon bileşenlerinin konsantrasyonlarına göre çok küçük değerlerde olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç Reaksiyon 4.32 şeklindeki denge reaksiyonunun çok az etkin, Reaksiyon 4.31 şeklindeki denge reaksiyonunun ise çok etkin olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni her iki denge reaksiyonunun denge sabitleri değerleri (Tablo 4.9) karşılaştırıldığında Reaksiyon 4.32'nin denge sabitinin Reaksiyon 4.31'in denge sabitinden oldukça küçük (yaklaşık olarak bin misli) olmasıdır. Tablo 4.10'daki değerlerden $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nötral bileşiğinin HC_2O_4^- iyonlarına dönüşümleri deneylerde kullanılan en düşük $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarı olan 0.10mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide ve en düşük deney sıcaklığı olan 301.5 K'de % 50.86 ve en

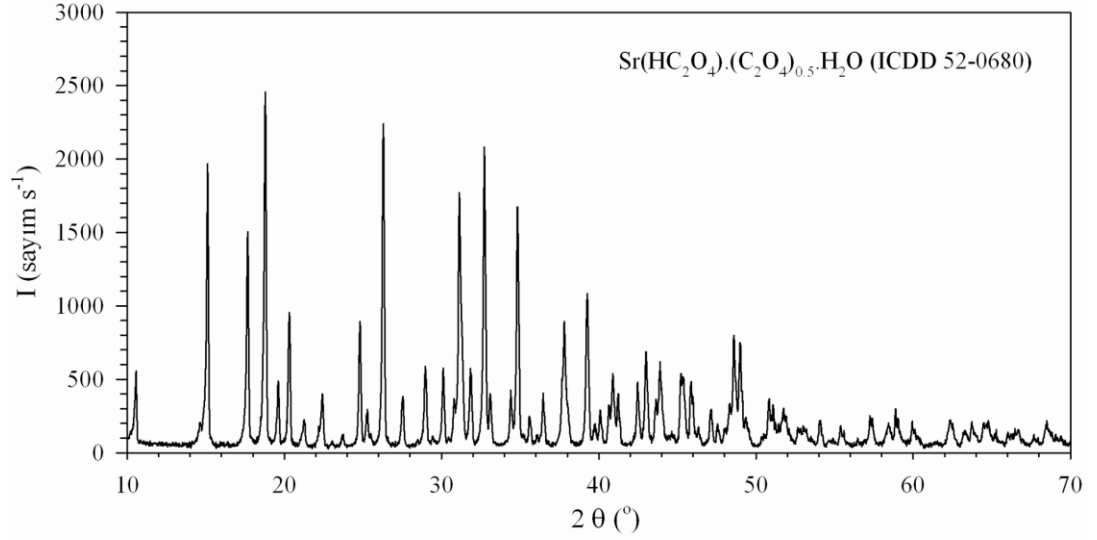
yüksek $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarı olan 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide ve en yüksek deney sıcaklığı olan 358 K'de % 16.92 olarak hesaplanmıştır.

4.4.2. Asit Stronsiyum Okzalat Monohidratın Karakterizasyonu, Okzalik Asitli ve Sulu Çözeltilerde Çözünme Davranışı

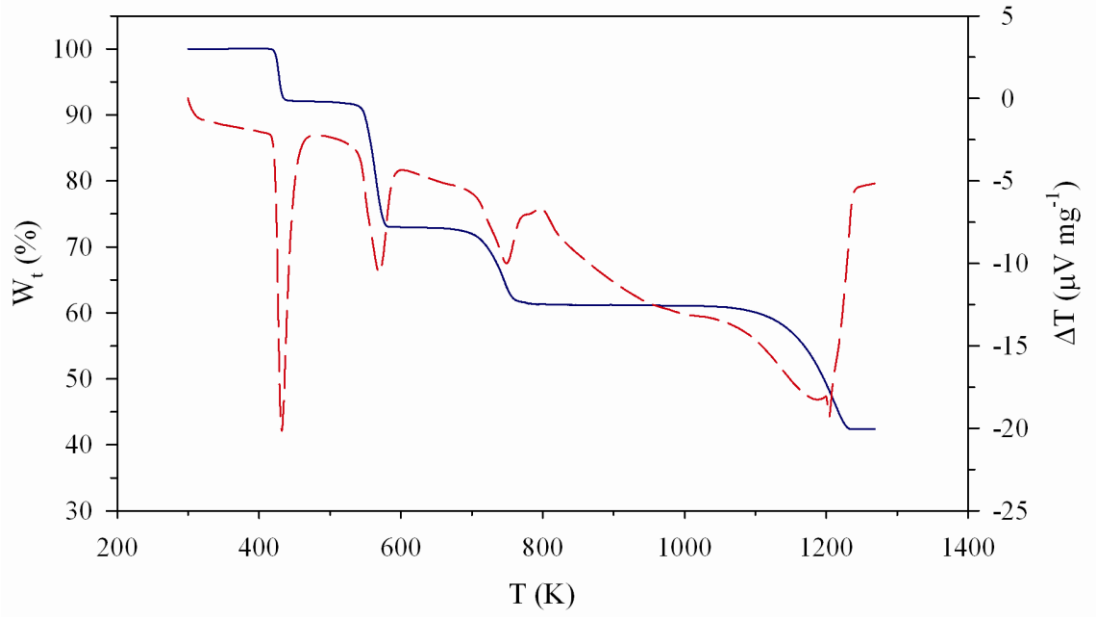
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltiye Sr^{2+} iyonlarını içeren çözelti eklendiğinde asit stronsiyum okzalat monohidrat kristallenerek çökmektedir. Asit stronsiyum okzalat monohidratın kristal yapısı Vanhoyland ve diğ. tarafından incelenmiş ve $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile karşılaştırıldığında beklenildiğinin aksine $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın yapıya basit bir şekilde bağlanmadığı belirtilmiştir [48]. Asit stronsiyum okzalat monohidrat için Knaepen ve diğ.'nin önerdiği $\text{SrC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklindeki yapısal formül yerine Vanhoyland ve diğ. $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısal formülünü önermiştir [42, 48]. $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristal yapısında her bir asimetric birim 1 mol $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve 1 mol HC_2O_4^- anyonlarını içermektedir. Diğer bilinen stronsiyum okzalat yapılarla tamamen uyum içinde Sr atomu 8 adet O atomu ile koordinasyon halindedir. Bu koordinasyon küresinde hem $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve hem de HC_2O_4^- bir kere çift dişli bir kere de tek dişli olarak davranmaktadır. Arta kalan iki yer H_2O molekülleri ile işgal edilmektedir. SrO_8 polihedrası çarpıtılmış çift şapkalı üçgen prizma şeklinde tanımlanmıştır. Bu polihedralar birbirine kenar paylaşımı ile c – eksen boyunca tek yönlü zincirler oluşturmak üzere birleşmektedir ki H_2O 'nın iki Sr atomu arasında köprü oluşturuca ligand olarak davrandığını göstermektedir. Bu durum, herhangi bir köprü oluşturmaksızın H_2O 'nın Sr ile koordinasyona girmesi bütün diğer stronsiyum okzalatlara zıt bir durum arz etmektedir. Polihedra zincirleri ac düzleminde $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ grupları ile birbiriyle birleşirken bc düzleminde HC_2O_4^- gruplarıyla birleşmektedir. İlave olarak, tüm ağ yapısına ek bir kararlılık kazandıran zincir içi hidrojen köprüleri oluşma olasılığı mevcut olduğu gibi zincirler arası hidrojen köprüleri oluşma olasılığı da mevcuttur. HC_2O_4^- grubu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ grubuna benzer şekilde daima düzlemseldir [46, 48].

Karakterizasyonunu yapmak ve 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerdeki çözünme davranışını incelemek amacı ile Bölüm 3.6.3'de açıklandığı şekilde $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sentez

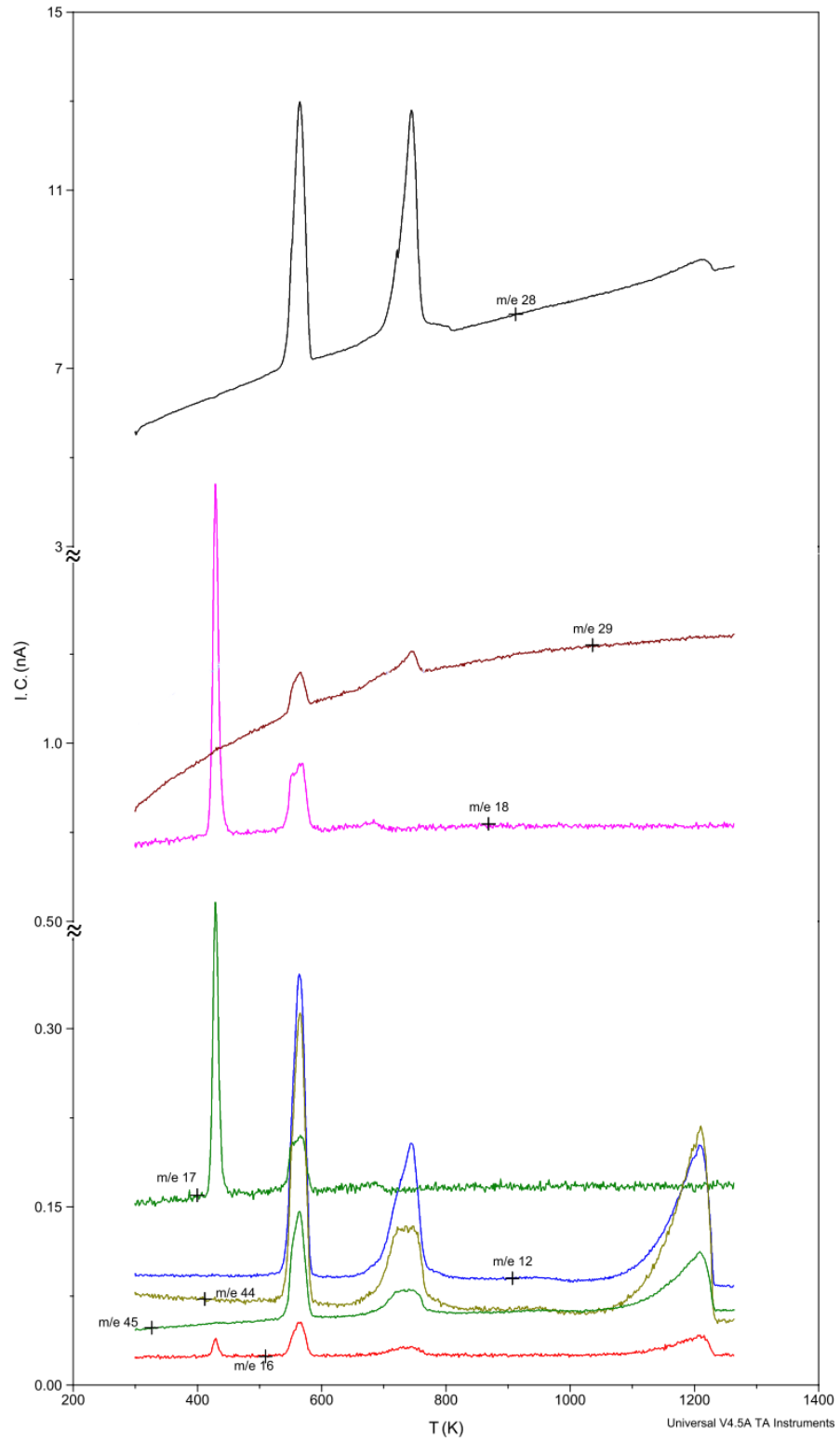
edilmiştir. Sentez edilen $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın XRD diyagramı Şekil 4.21'de ve Ar gazı atmosferinde çekilen TGA / DTA ve MS diyagramları sırasıyla Şekil 4.22 ve 4.23'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın XRD diyagramı.



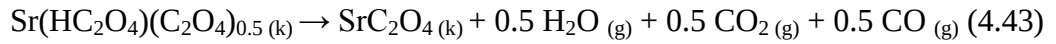
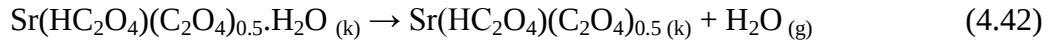
Şekil 4.22: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları.



Şekil 4.23: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Ar gazında ısısal bozunması sırasında oluşan gazların MS diyagramları.

$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın XRD diyagramı (Şekil 4.21) kimyasal formülü $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklinde verilen maddenin pikleri (ICDD 52-0680) ile bire bir uyum içinde olduğunu ve başka bir maddeye ait pikleri içermediğini göstermektedir.

$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Ar gazı atmosferinde çekilen TGA diyagramındaki (Şekil 4.22) 415 – 446 sıcaklıkları arasındaki birinci ağırlık azalması kademesi $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristal suyunu kaybederek susuz hale ($\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}$ geldiğini (Reaksiyon 4.42), 521 – 588 sıcaklıkları arasındaki ikinci ağırlık azalması kademesi $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}$ 'ın HCOOH , H_2O , CO_2 ve CO şeklinde $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kaybederek SrC_2O_4 'a dönüştüğünü (Reaksiyon 4.43), 642 – 802 sıcaklıkları arasındaki üçüncü ağırlık azalması kademesi SrC_2O_4 'ın SrCO_3 'a dönüştüğünü (Reaksiyon 2.17) ve 1040 – 1247 sıcaklıkları arasındaki dördüncü ağırlık azalması kademesi SrCO_3 'ın SrO 'e dönüştüğünü (Reaksiyon 2.14) göstermektedir. TGA diyagramından birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü ağırlık azalması kademeleri için sırasıyla bulunan % 7.89, 27.01, 38.74 ve 57.62 şeklindeki ağırlık azalması değerlerinin her bir bozunma kademesi için teorik olarak hesaplanan % 7.54, 26.40, 38.13 ve 56.57 değerlerine yakın değerler olduğu görülmektedir. Deneysel olarak bulunan ve reaksiyon stokiometrisi dikkate alınarak teorik olarak hesaplanan ağırlık azalması değerleri arasındaki ufak farklılık ileride etraflıca anlatılacağı üzere numunenin çöktürülmesi sırasında ve çökeltinin süzülmesi sırasında hidrolizlenmesi sonucu az miktarda oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğini içermesinden kaynaklanmaktadır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın karışım içindeki miktarı az olduğu için XRD ile belirlenmesi mümkün olmamaktadır.

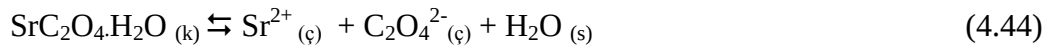


$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Ar atmosferinde çekilen DTA diyagramında (Şekil 4.22) beş adet endotermik etki görülmektedir. 432, 570, 748 ve 1188 K sıcaklıklarında minimum gösteren pikler sırasıyla Reaksiyon 4.42, 4.43, 2.17 ve 2.14'e aittir. DTA diyagramında 1204 K sıcaklıkta görülen endotermik pik SrCO_3 'ın reversibl olarak ortorombik kristal yapıdan hekzagonal kristal yapıya allotropik dönüşümüne aittir [51].

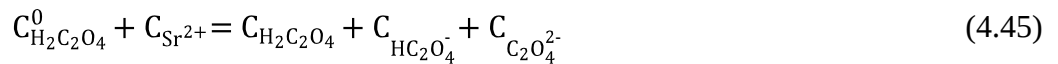
$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın ısısal bozunması sırasında oluşan gazların MS diyagramları (Şekil 4.23) birinci bozunma kademesinde H_2O [$m / e = 18 (\text{H}_2\text{O}^+)$, $m / e = 17 (\text{OH}^+)$, $m / e = 16 (\text{O}^+)$], ikinci bozunma kademesinde $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [$m / e = 18 (\text{H}_2\text{O}^+)$, $m / e = 17 (\text{OH}^+)$, $m / e = 44 (\text{CO}_2^+)$, $m / e = 45 (\text{C}^{13}\text{O}_2^+)$, $m / e = 28 (\text{CO}^+)$, $m / e = 29 (\text{C}^{13}\text{O}^+)$, $m / e = 16 (\text{O}^+)$, $m / e = 12 (\text{C}^+)$], üçüncü bozunma kademesinde CO [$m / e = 28 (\text{CO}^+)$, $m / e = 29 (\text{C}^{13}\text{O}^+)$, $m / e = 16 (\text{O}^+)$, $m / e = 12 (\text{C}^+)$] ve dördüncü bozunma kademesinde CO_2 [$m / e = 44 (\text{CO}_2^+)$, $m / e = 45 (\text{C}^{13}\text{O}_2^+)$, $m / e = 28 (\text{CO}^+)$, $m / e = 29 (\text{C}^{13}\text{O}^+)$, $m / e = 16 (\text{O}^+)$, $m / e = 12 (\text{C}^+)$] gaz çıkışlarının olduğunu teyit etmektedir.

4.4.3. Stronsiyum Sülfatın Okzalik Asitin Suda Çözündürülerek Hazırlanan Çözeltiler İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Reaksiyon Ürünlerinin İrdelenmesi

SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a veya $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüştüğünün irdelenmesi gerekmektedir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 298 K sıcaklıkta çözünürlük çarpımı ($K_{\text{Sp}, \text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-8}$) dikkate alınarak saf suda $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tan çözünerek suya geçen Sr^{2+} iyonunun konsantrasyonu $2.24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ olmaktadır [53]. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tan çözünerek çözeltiliye geçen Sr^{2+} iyonlarının konsantrasyonlarını aşağıda açıklandığı şekilde hesaplamak mümkündür. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ orta kuvvette diprotik bir asit olup Reaksiyon 4.31 ve 4.32'ye göre suda disosiyasyon olurken $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın sudaki disosiyasyonu Reaksiyon 4.44'e göre gerçekleşmektedir.



Reaksiyon 4.31, 4.32 ve 4.44 denge reaksiyonları ve reaktif çözeltilerin hazırlanması sırasında kullanılan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in başlangıç miktarları dikkate alınarak stokiometrik hesaplamalar sonucu Bağlantı 4.45 elde edilmiştir.



Reaksiyon 4.31 ve 4.32'ye ait denge sabitleri termodinamikte Bağlantı 4.46 ve 4.47 şeklinde verilmektedir.

$$K_{31} = \frac{C_{H^+} C_{HC_2O_4^-}}{C_{H_2C_2O_4}} \quad (4.46)$$

$$K_{32} = \frac{C_{H^+} C_{C_2O_4^{2-}}}{C_{HC_2O_4^-}} \quad (4.47)$$

Bağıntı 4.45, 4.46 ve 4.47'den Bağıntı 4.48 türetilmiştir.

$$\alpha_{C_2O_4^{2-}} = \frac{C_{C_2O_4^{2-}}}{C_{Sr^{2+}} + C_{H_2C_2O_4}^0} = \frac{K_{31} K_{32}}{C_{H^+}^2 + K_{31} C_{H^+} + K_{31} K_{32}} \quad (4.48)$$

Reaksiyon 4.44 için $K_{Sp, SrC_2O_4 \cdot H_2O}$ değeri Bağıntı 4.49 şeklinde tanımlanmaktadır.

$$K_{Sp, SrC_2O_4 \cdot H_2O} = C_{Sr^{2+}} C_{C_2O_4^{2-}} \quad (4.49)$$

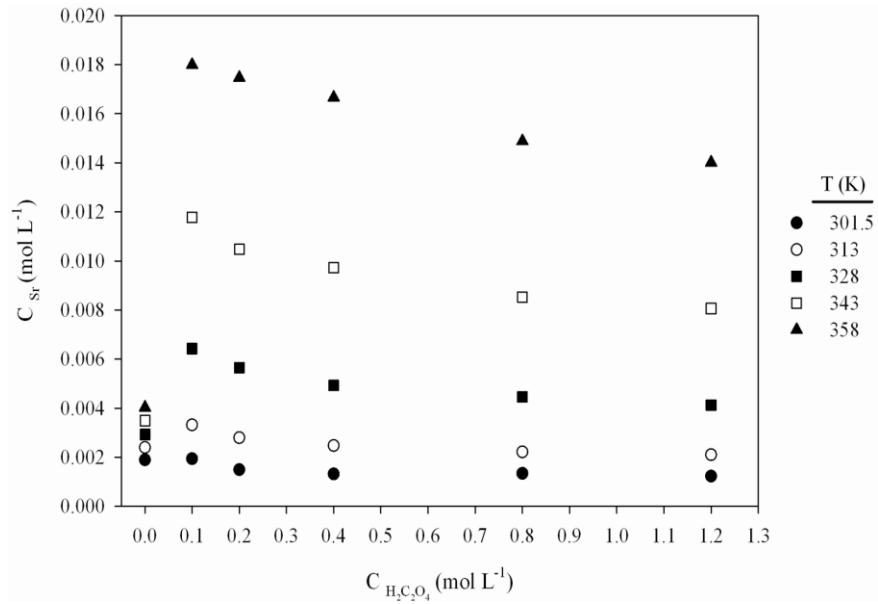
Bağıntı 4.48'deki $C_{C_2O_4^{2-}}$ değeri Bağıntı 4.49'da yerine konarak Bağıntı 4.50 elde edilmiştir.

$$C_{Sr^{2+}} (C_{Sr^{2+}} + C_{H_2C_2O_4}^0) \alpha_{C_2O_4^{2-}} = K_{Sp, SrC_2O_4 \cdot H_2O} \quad (4.50)$$

$SrC_2O_4 \cdot H_2O$ içeren $H_2C_2O_4$ çözeltilerinin ölçülen pH değerinden hesaplanan C_{H^+} değeri Bağıntı 4.48'de yerine konarak $\alpha_{C_2O_4^{2-}}$ değerini ve $\alpha_{C_2O_4^{2-}}$, $C_{H_2C_2O_4}^0$ ve $K_{Sp, SrC_2O_4 \cdot H_2O}$ değerlerini kullanarak Bağıntı 4.50'den çözeltiye geçen Sr^{2+} 'nin konsantrasyonunu ($C_{Sr^{2+}}$) hesaplamak mümkündür. $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ içeren 0.80 mol $H_2C_2O_4$ 'nin suda çözündürülmesiyle hazırlanan çözeltinin 298 K sıcaklıktaki pH = 0.74 olarak ölçülen değerinden C_{H^+} değeri 0.181 mol L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 298 K sıcaklıktaki K_{31} ve K_{32} değerleri ile C_{H^+} değeri Bağıntı 4.48'de yerine konarak $\alpha_{C_2O_4^{2-}}$ değeri 6.84×10^{-5} olarak hesaplanmıştır. Bilinen $\alpha_{C_2O_4^{2-}}$, $C_{H_2C_2O_4}^0$ ve $K_{Sp, SrC_2O_4 \cdot H_2O}$ değerleri kullanılarak Bağıntı 4.50'den $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın 298 K sıcaklığındaki 0.80 mol $H_2C_2O_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltideki çözünürlüğü 9.12×10^{-4} mol L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın 298 K sıcaklıkta sudaki çözünürlük değeri olan 2.24×10^{-4} 'den 4.10 misli büyüktür. Bu sonuca göre 298 K sıcaklıkta $H_2C_2O_4$ çözeltilerinde $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın çözünürlüğünün sudaki çözünürlüğüne nazaran 4.10 misli fazla olduğu görülmektedir.

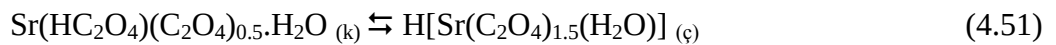
4.4.4. Asit Stronsiyum Okzalat Hidratın Okzalik asit ve Sulu Çözeltilerdeki Davranışı

$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K' deki ve 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerdeki davranışı Bölüm 3.6.4'de açıklanan şekilde belirlenmiş ve çözeltiliye geçen Sr elementinin konsantrasyonları Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



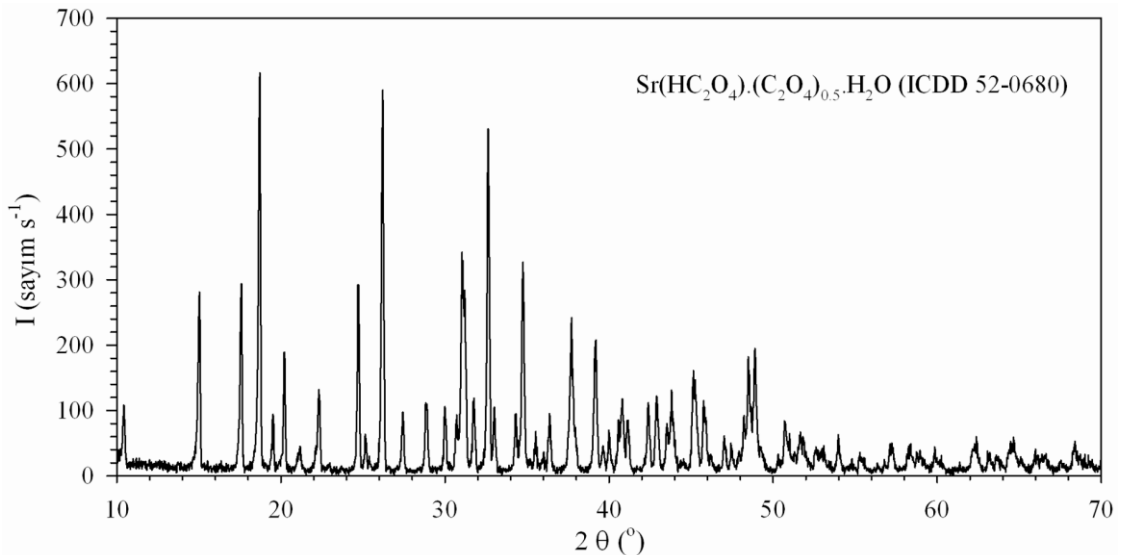
Şekil 4.24: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın sudaki ve 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerdeki konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.24 $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tan çözeltiliye geçen Sr elementinin konsantrasyonunun 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarının sabit tutulup sıcaklığın artması ile arttığı; sıcaklık sabit tutulup 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarının artması ile azaldığı görülmektedir. 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarı sabit tutulup sıcaklığın artması ile Sr elementinin konsantrasyonunun artması çözünme olayının endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın sabit tutulup 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarının artırılması Reaksiyon 4.51 şeklindeki denge reaksiyonunun sol tarafın lehine gelişmesine dolayısıyla $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tan çözeltiliye geçen Sr elementinin konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır.

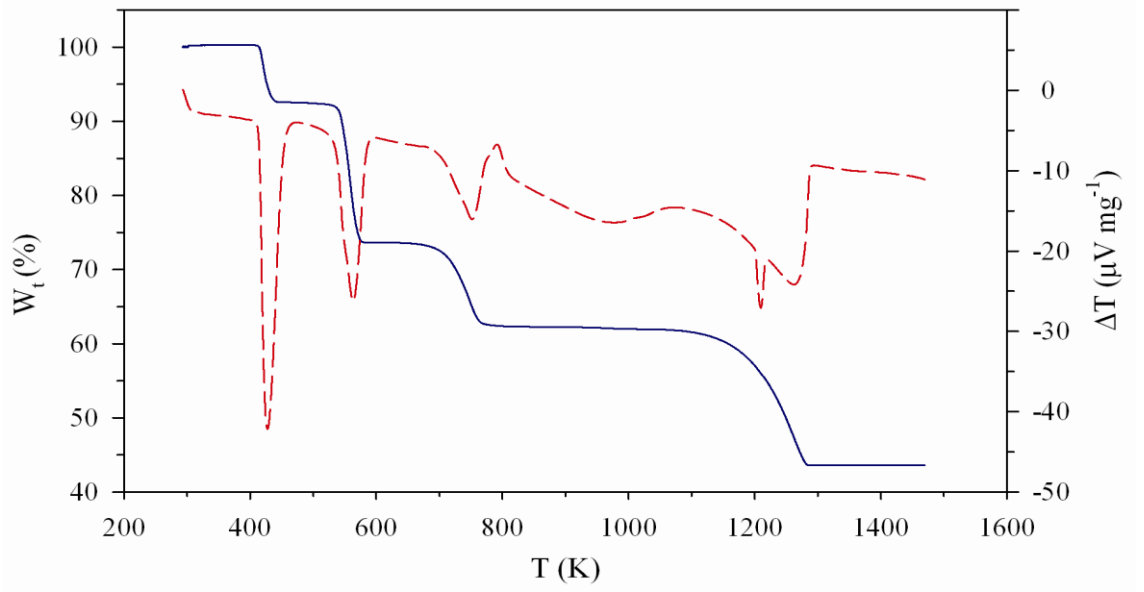


Şekil 4.24'den 301.5 K sıcaklığındaki 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltide Sr elementinin konsantrasyonunun $1.35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ olduğu görülmektedir. $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltide 301.5 K'deki $1.35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ olarak bulunan konsantrasyonu (Şekil 4.24), $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide 298 K'deki $9.12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ olarak hesaplanan değerinden % 48 kadar daha fazla olduğu görülmektedir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 298 K'deki 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide $9.12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ olarak hesaplanan konsantrasyonunun 301.5 K'de biraz daha artacağı dikkate alınırsa çözeltiye geçen miktarındaki artışın % 48'den biraz daha küçük olacağı anlaşılmaktadır.

$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilere geçen miktarına açıklık getirmek amacı ile behere konulan ve 1 L çözelti oluşturmak üzere 0.8 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 343 K sıcaklıktaki çözelti üzerine fazla miktarda $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ katılarak 14400 s süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda çözelti içindeki katı madde G – 3 Gooch krozesinden deney sıcaklığında vakum altında süzölmüştür. Katı madde 353 K'de 10800 s süre ile etüvde kurutulmuştur. Kurutulan maddenin XRD diyagramı Şekil 4.25'de ve Ar atmosferinde çekilen TGA / DTA diyagramları Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.25: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 1L çözeltide çözündürülmesi ile elde edilen çökeltinin XRD diyagramı.



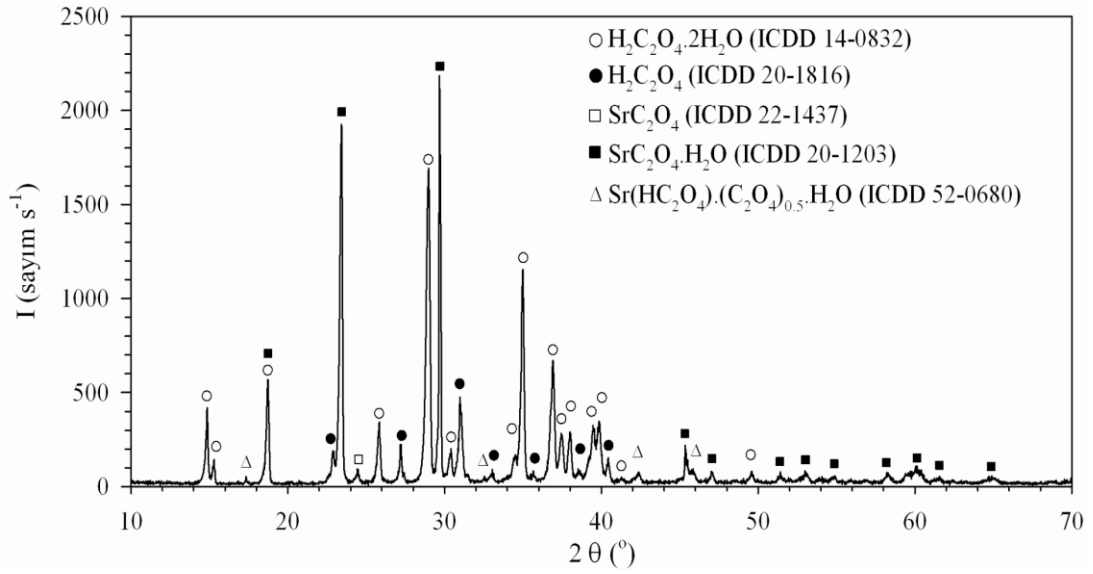
Şekil 4.26: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide çözündürülmesi ile elde edilen çökeltinin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları.

Maddenin XRD diyagramındaki (Şekil 4.25) pikler $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın pikleri (ICDD 52-0680) ile iyi bir uyum içindedir. Diyagram başka bir maddeye ait pikler içermemektedir.

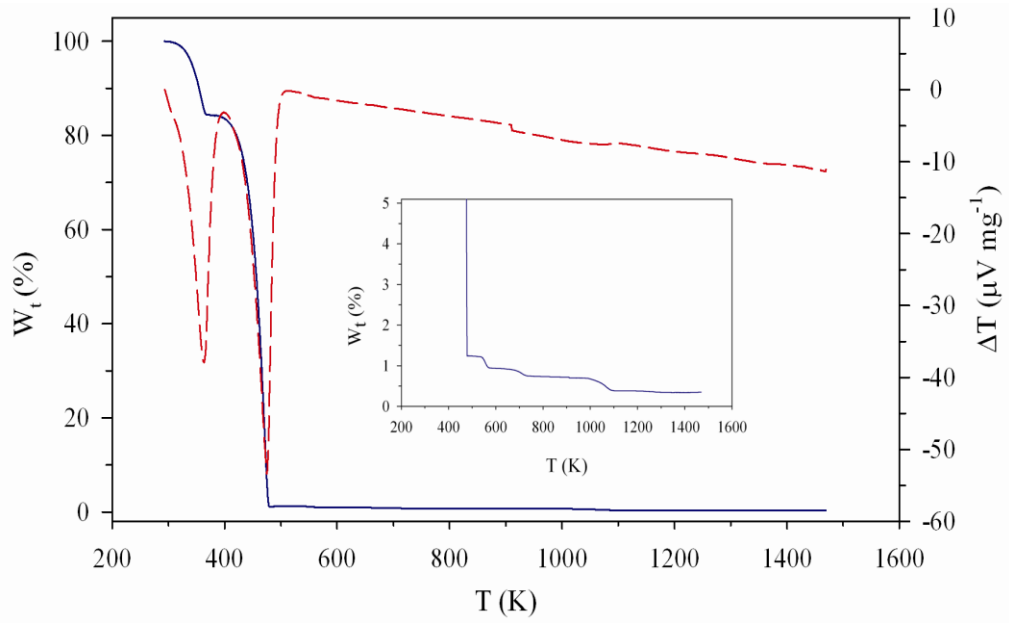
Maddenin TGA diyagramı (Şekil 4.26) $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 411 – 440 K sıcaklık aralığında dehidrasyona uğradığını (Reaksiyon 4.42), 528 – 578 K sıcaklık aralığında $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kaybettiğini (Reaksiyon 4.43), 653 – 794 K sıcaklık aralığında SrC_2O_4 'ın CO kaybettiğini (Reaksiyon 2.17) ve 1080 – 1283 K sıcaklık aralığında SrCO_3 'ın CO_2 kaybettiğini (Reaksiyon 2.14) göstermektedir. TGA sonunda elde edilen % 56.37 ağırlık azalması değerinin $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın SrO 'e dönüşmesi için hesaplanan teorik ağırlık azalması değeri olan % 56.58 ağırlık azalması değeri ile iyi bir uyum içindedir.

Maddenin DTA diyagramı (Şekil 4.26) TGA diyagramında belirlenen bozunma kademelerini endotermik etki olarak sırasıyla 428, 564, 751 ve 1261 K sıcaklıklarda minimum gösteren pikler olarak göstermektedir. DTA diyagramı ayrıca 791 K'de maksimum gösteren ekzotermik pik olarak SrC_2O_4 'tan oluşan amorf yapıdaki SrCO_3 'ın irreversibl olarak ortorombik kristal yapıya dönüşümünü ve 1211 K'de minimum gösteren endotermik pik henüz bozunmasını tamamlamamış SrCO_3 'ın reversibl olarak ortorombik yapıdan hekzagonal yapıya dönüşümünü göstermektedir.

$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide çözündürülmesi, çözünmeyen katı maddenin süzülmesi ve behere aktarılan süzüntünün önce 353 K'deki su banyosu üzerinde sonra aynı sıcaklıktaki etüvde 10800 s süre ile kurutulması sonucu elde edilen maddenin XRD diyagramı Şekil 4.27'de ve Ar atmosferinde çekilen TGA / DTA diyagramları Şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27: 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözündürülmesi ile çözeltiye geçen ve çözeltinin kurutulması ile elde edilen maddenin XRD diyagramı.

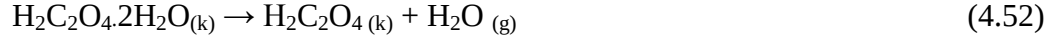


Şekil 4.28: 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltide $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in çözündürülmesi ile çözeltiye geçen ve çözeltinin kurutulması ile elde edilen maddenin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları.

Süzüntünün kurutulması ile elde edilen maddenin XRD diyagramı (Şekil 4.27) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ICDD 20-1816), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 14-0832), SrC_2O_4 (ICDD 22-1437), $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD 20-1203) ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD 52-0680) maddelerinin piklerini içermektedir. Bu bulgu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'in 353 K'de kurutma işlemi sırasında kısmen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'e dönüştüğünü göstermektedir. Çözelti hazırlamak için kullanılan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in tümü süzüntüye geçmektedir. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile birlikte çözünerek çözeltiye geçen $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ 'in miktarı oldukça azdır. Süzüntünün kurutulması sırasında çok miktarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yanında az miktarda SrC_2O_4 , $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallenmektedir.

Süzüntünün kurutulması ile elde edilen maddenin TGA diyagramı (Şekil 4.28) 291 – 366 K sıcaklık aralığında $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'in dehidrasyonuna ait % 14.90 ağırlık azalması (Reaksiyon 4.52) göstermektedir. Madde sadece $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'den oluşmuş olsaydı dehidrasyon sırasında teorik olarak % 28.57 ağırlık azalması göstermesi gerekirdi. Ağırlık azalmasının beklenenden az olması $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'in 353 K'de kurutulması sırasında kısmen dehidrasyona uğradığı dolayısıyla TGA analizine tabi tutulan numunenin $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içerdiğini göstermektedir. TGA diyagramı 388 – 477 K sıcaklık aralığında maddede mevcut $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in ve

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'in dehidrasyonundan oluşan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in bozunarak ortamı terk etmesine ait % 98.77 ağırlık azalması göstermektedir.

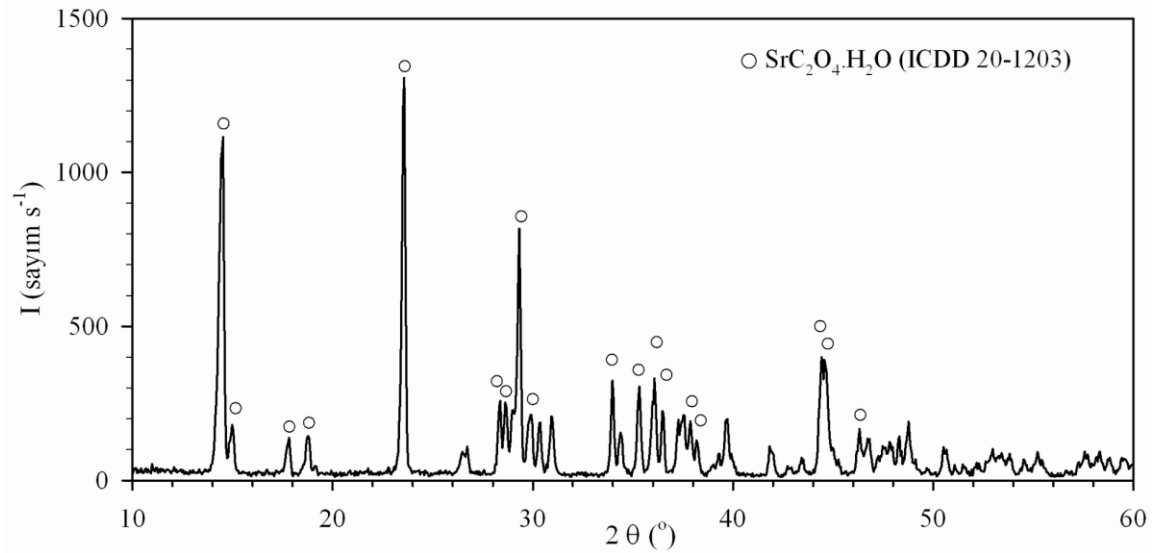


$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in bozunarak uzaklaşmasından sonra krozede % 1.23 kadar maddenin arta kalmış olması analiz maddesinde $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yanında az miktarda $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın bulunduğunu ortaya koymaktadır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın ısısal bozunmasını görmek amacı ile $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in bozunarak uzaklaşmasından sonraki ağırlık değişmesi kısmı aynı şekil içinde ordinat eksenini büyütülerek tekrar çizilmiştir. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın dehidrasyon kademeleri (Reaksiyon 2.17 ve 4.42) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in bozunması ile birlikte gerçekleştiğinden ayırt edilmesi mümkün olmamaktadır. Ancak küçük diyagramda 532 – 588 K sıcaklık aralığında $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}$ 'in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kaybederek SrC_2O_4 'e dönüşümüne (Reaksiyon 4.43) ait % 0.94 ağırlık azalması, 641 – 738 K sıcaklık aralığında SrC_2O_4 'in CO kaybederek SrCO_3 'a dönüşümüne (Reaksiyon 2.17) ait % 0.74 ağırlık azalması ve 979 – 1097 K sıcaklık aralığında SrCO_3 'ın CO_2 kaybederek SrO 'e dönüşümüne (Reaksiyon 2.14) ait % 0.39 ağırlık azalması görülmektedir. Ağırlık azalması değerleri başlangıç madde miktarına göre verilmiştir. TGA'dan elde edilen bu bulgu, süzütünün kurutulması sırasında kristallenen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yanında az miktarda $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristallendiğini göstermektedir.

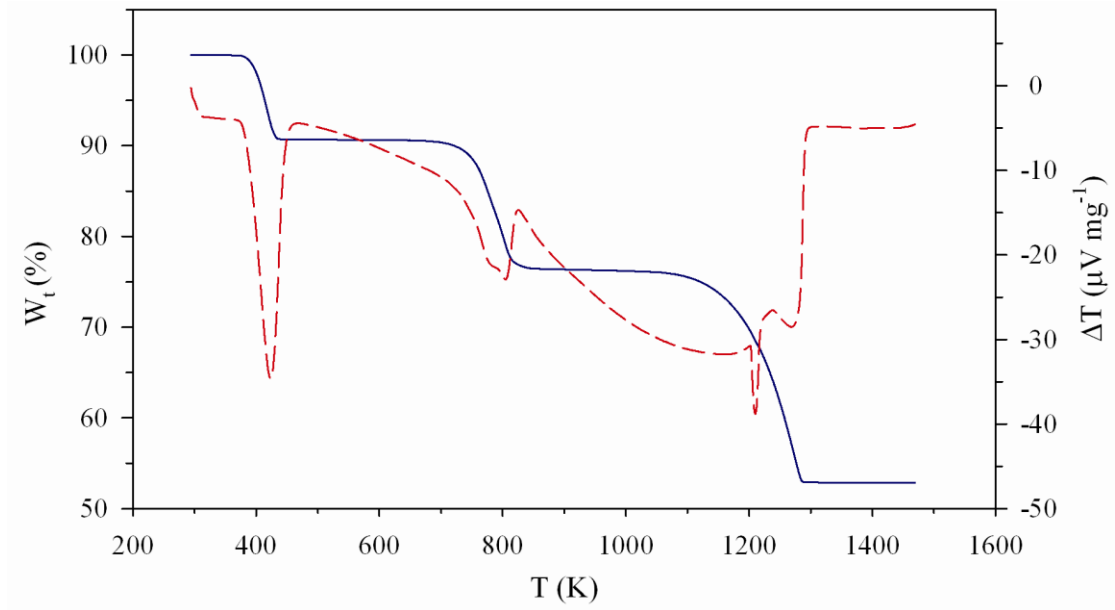
Süzütünün kurutulması ile elde edilen maddenin DTA diyagramı (Şekil 4.28) 363 ve 473 K sıcaklıklarda minimum gösteren iki adet endotermik pik içermektedir. İlk endotermik pik $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'in dehidrasyonuna (Reaksiyon 4.52) ve ikinci endotermik pik $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in bozunmasına (Reaksiyon 4.53) aittir. Karışım içindeki miktarının az olması nedeni ile $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın bozunmasına ait pikleri DTA analizi sırasında görmek mümkün olmamaktadır.

XRD, TGA ve DTA analiz sonuçları $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile elde edilen çözeltilerde belli bir kısmının çözünerek çözeltiye geçtiğini ve çözeltinin buharlaştırılması sırasında oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile birlikte kristallenerek çöktüğünü göstermektedir.

$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın saf sudaki çözünürlüğü Bölüm 3.6.4'de açıklanan şekilde deney 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in mol miktarının sıfır olduğu durum olarak gösterilmiştir. $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çökeltinin XRD diyagramı Şekil 4.29 ve Ar atmosferinde çekilen TGA / DTA diyagramları Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çökeltini XRD diyagramı.



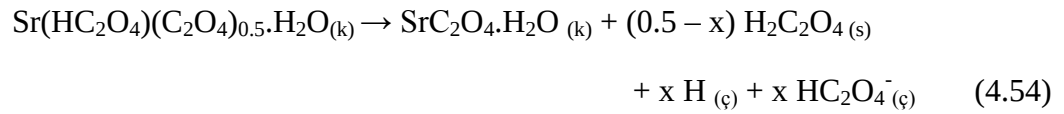
Şekil 4.30: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çökeltinin Ar gazında çekilen TGA / DTA diyagramları.

Şekil 4.29'daki XRD diyagramından çökeltinin $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD 20-1203) maddesinin pikleri ile iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

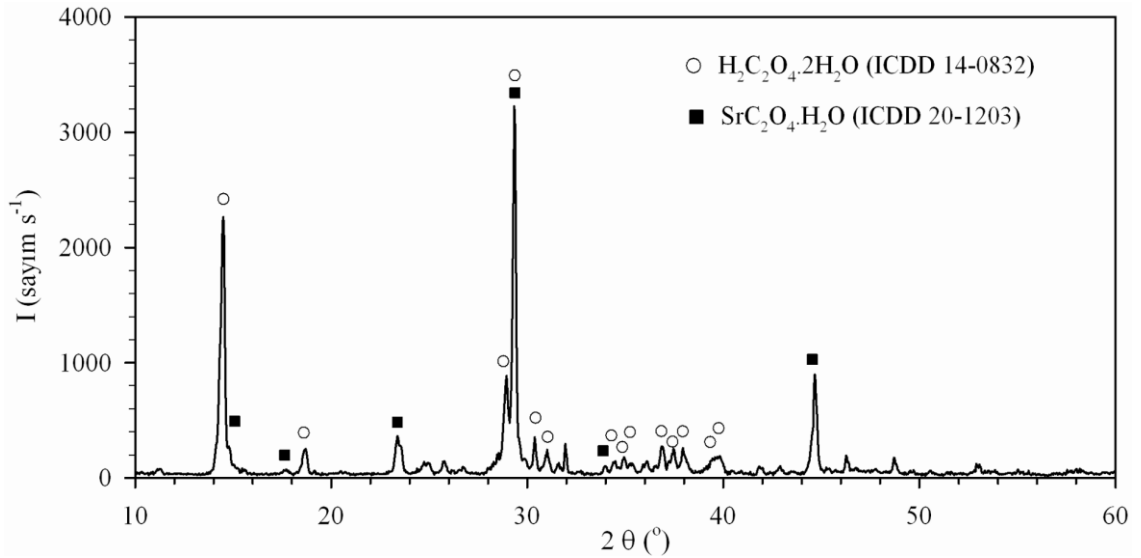
Şekil 4.30'daki TGA diyagramı 371 – 439 sıcaklık aralığında % 9.30 ağırlık azalması şeklinde $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın dehidrasyonunu (Reaksiyon 2.16), 681 – 857 sıcaklık aralığında % 23.57 ağırlık azalması şeklinde SrC_2O_4 'ın CO kaybettiğini (Reaksiyon 2.17) ve 1009 – 1294 K sıcaklık aralığında % 47.00 ağırlık azalması şeklinde SrCO_3 'ın CO_2 kaybettiğini (Reaksiyon 2.14) göstermektedir. Her bir bozunma reaksiyonu için deneysel olarak bulunan ağırlık azalması değerleri teorik olarak hesaplanan % 9.30, 23.76 ve 46.48 ağırlık azalması değerleri ile iyi bir uyum içindedir.

Şekil 4.30'daki DTA diyagramı yukarıdaki üç bozunma reaksiyonuna ait endotermik pikleri 422, 805 ve 1164 K sıcaklıklarda minimum vererek göstermektedir. 1210 K sıcaklıktaki keskin pik ısısal bozunma sırasında bozunmadan arta kalan SrCO_3 'ın ortorombik kristal yapıdan hekzagonal kristal yapıya reversibl allotropik [51] dönüşümüne aittir.

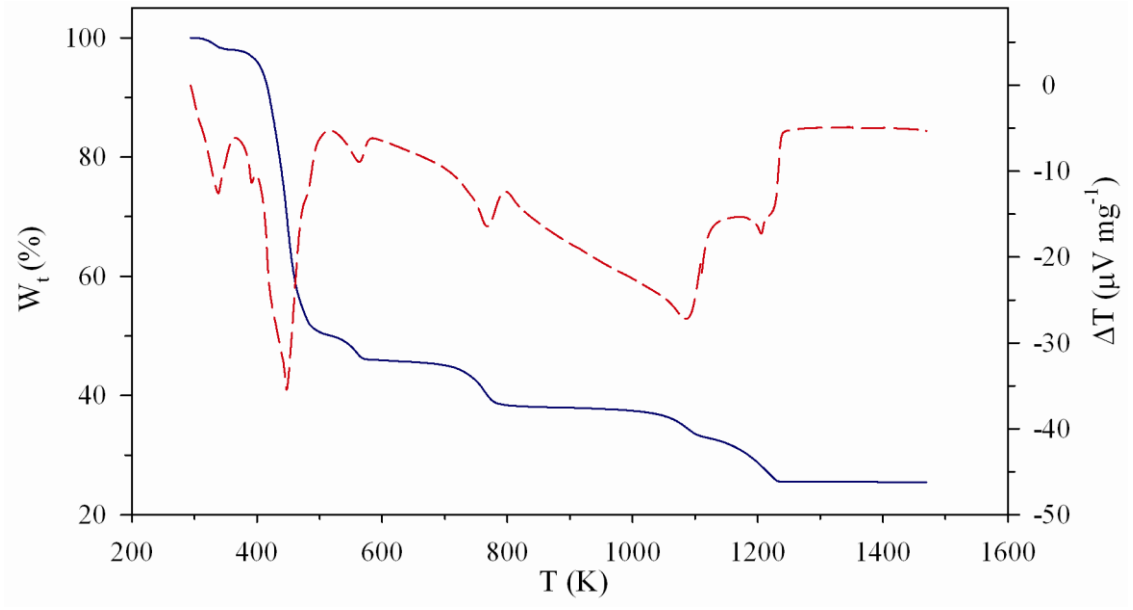
XRD ve TGA / DTA sonuçları $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözünmesi sırasında hidrolizlenerek elde edilen çökeltinin $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olduğunu kanıtlamaktadır. Bu bulguya göre $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın sudaki çözünürlük davranışının $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerindeki çözünürlük davranışından farklı olduğunu göstermektedir. Bu durumda $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ suda çözünme yerine Reaksiyon 4.54'e göre suda hidrolizlenmektedir. Dolayısı ile $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda hidrolizi sırasında bünyesinden $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H^+ ve HC_2O_4^- şeklinde) ayrılarak $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşmaktadır.



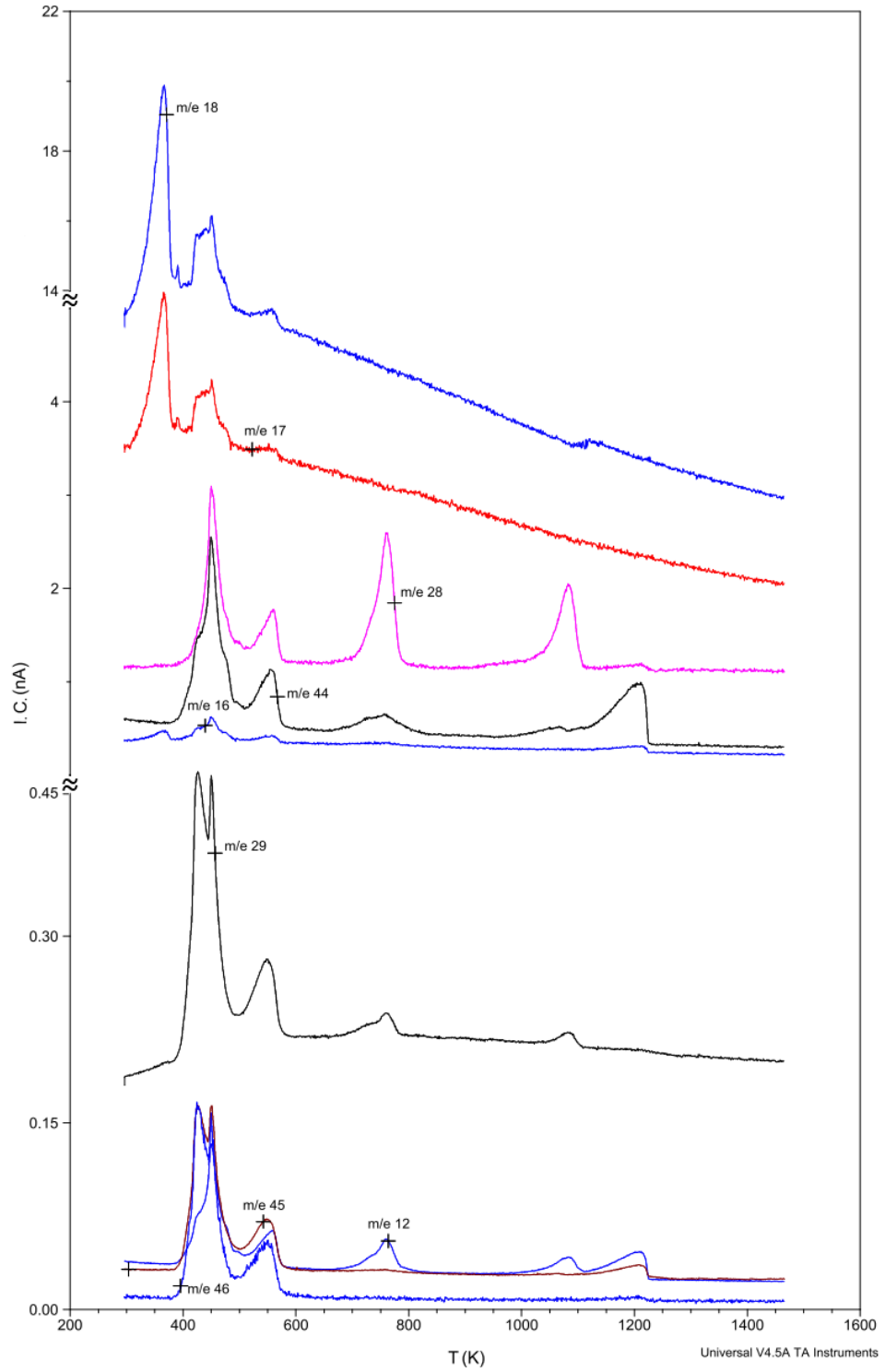
$\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülüp hidrolizlenmesi sonucu oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın süzülerek ayrılması ile elde edilen süzüntünün sırasıyla 353 K sıcaklıklardaki su banyosunda ve etüvde kurutulması ile elde edilen sarımsak renkli numunenin XRD diyagramı Şekil 4.31'de, Ar atmosferinde çekilen TGA / DTA diyagramları Şekil 4.32'de ve ısıl analiz sırasında oluşan gazların MS diyagramları Şekil 4.33'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi sırasında oluşan çökeltinin süzülerek ayrılmasından sonra elde edilen süzüntünün kurutulması ile elde edilen maddenin XRD diyagramı.



Şekil 4.32: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi sırasında oluşan çökeltinin süzülerek ayrılmasından sonra elde edilen süzüntünün kurutulması ile elde edilen maddenin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları.



Şekil 4.33: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi sırasında oluşan çökeltinin süzülerek ayrılmasından sonra elde edilen süzütünün kurutulması ile elde edilen maddenin Ar gazında ısısal analizi sırasında oluşan gazların MS diyagramları.

Şekil 4.31'deki XRD diyagramından $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın su ile muamelesi sonucu Reaksiyon 4.54'e göre oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın süzülmesiyle elde edilen süzüntünün suyunun buharlaştırılması ile oluşan numunenin $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 14-0832), $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD 20-1203) ve sarımtırak renkli asit stronsiyum okzalit (TGA ve DTA diyagramlarından belirlenmiştir) karışımından oluştuğu görülmektedir. Çelat bileşiklerinin kimyasal yapısında cis – trans izomerleşmesi olduğunda renk değişimi meydana gelmektedir [66]. Bu bulguya göre $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın bir kısmının suda çözünen farklı kimyasal yapıda asit stronsiyum okzalit hidrat çelat bileşiği şeklinde süzüntüye geçtiği ve süzüntünün buharlaşması ile farklı kimyasal yapıda asit stronsiyum okzalit hidrat şeklinde kristallendiği; süzüntünün buharlaştırılması sırasında farklı kimyasal yapıdaki asit stronsiyum okzalit hidratın hidroliz olmaya devam ederek $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H^+ ve HC_2O_4^- oluşturduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın geri kalan kısmının su ile ilk muamele sırasında Reaksiyon 4.54'e göre suda hidrolizlenerek katı $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yanında $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H^+ ile HC_2O_4^- oluşturduğu, bu bileşenlerin süzme sırasında süzüntüye geçtiği ve süzüntünün buharlaşması ile $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde kristallendiği anlaşılmaktadır.

Şekil 4.33'de verilen gaz halindeki ısıl bozunma ürünlerinin MS diyagramları dikkate alınarak Şekil 4.32'deki TGA diyagramından numunenin oda sıcaklığından itibaren 364 K sıcaklığa kadar karışımda mevcut $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın dehidrasyonu sonucu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oluşturması (Reaksiyon 4.52) sırasında % 2.33 ağırlık azalmasına uğradığı (birinci bozunma adımı); 364 – 395 K sıcaklık aralığında $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın dehidrasyonu sonucu SrC_2O_4 oluşturması (Reaksiyon 2.16) (ikinci bozunma adımı) ile birlikte 364 – 517 K sıcaklık aralığında $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın bozunarak (Reaksiyon 4.53) ortamı terk etmesi ve kimyasal yapısı bilinmeyen asit stronsiyum okzalit hidratın H_2O kaybetmesi ile birlikte % 50.22 ağırlık azalmasına uğradığı (üçüncü bozunma adımı); 517 – 570 sıcaklık aralığında kimyasal yapısı bilinmeyen asit stronsiyum okzalitin $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kaybederek % 53.78 ağırlık azalmasına uğradığı (dördüncü bozunma adımı); 680 – 806 K sıcaklık aralığında SrC_2O_4 'ın CO kaybederek SrCO_3 'a dönüşmesi (Reaksiyon 2.17) sırasında % 61.78 ağırlık azalmasına uğradığı (beşinci bozunma adımı); 974 – 1126 K sıcaklık aralığında $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Şekil 4.25) ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın (Şekil 4.22) ısısal bozunmasının TGA ile incelendiği deneylerde rastlanmayan okzalit içeren bir bileşiğin sadece CO vererek bozunduğu ve bu bozunma ile birlikte

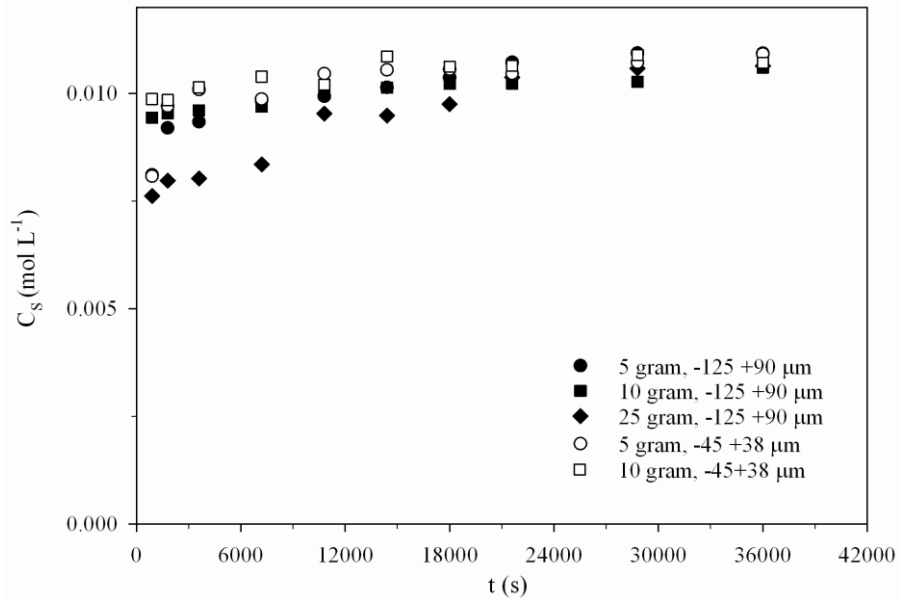
maddenin % 67.11 ağırlık azalmasına uğradığı (altıncı bozunma adımı) ve 1126 – 1233 K sıcaklık aralığında SrCO_3 'ın CO_2 kaybederek SrO 'e dönüşmesi (Reaksiyon 2.14) ile birlikte % 74.44 ağırlık azalmasına uğradığı (yedinci bozunma adımı) görülmektedir. Yukarıda belirtilen ağırlık azalması değerleri ısısal analiz deneyinde kullanılan başlangıç karışım maddesine göre verilmiştir. Özellikle 517 – 570 K sıcaklık aralığında karışım içindeki kimyasal yapısı bilinmeyen asit okzalat hidratın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vererek ve 974 – 1126 K sıcaklık aralığında karışım içindeki stronsiyum okzalatın CO vererek bozunmaları, süzütünün ısıtılması ya da karışım maddesinin ısısal analizi sırasında farklı kimyasal bileşimde asit okzalat hidrat bileşiğinin oluştuğunu ve bu bileşikten oluşan okzalat bileşiğinin ısısal bozunmasının beklenenden daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bulgu, maddenin Şekil 4.27'deki XRD diyagramında $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın piklerini içermediğine ve diyagramda yer alan ancak hangi maddeye ait olduğu belirlenemeyen piklerin kimyasal yapısı bilinmeyen sarımtırak renkli asit stronsiyum okzalat hidrata ait olduğuna açıklık getirmektedir.

Şekil 4.32'deki DTA diyagramından numunenin yedi bozunma adımının endotermik olarak gerçekleştiği 337, 390, 448, 563, 768, 1087 ve 1205 K sıcaklıklarda minimum gösteren piklerden anlaşılmaktadır. 1205 K'deki pik aynı zamanda ısısal bozunma sırasında bozunmadan arta kalan SrCO_3 'ın ortorombik kristal yapıdan hekzagonal kristal yapıya [51] reversibl olarak dönüşümünü göstermektedir.

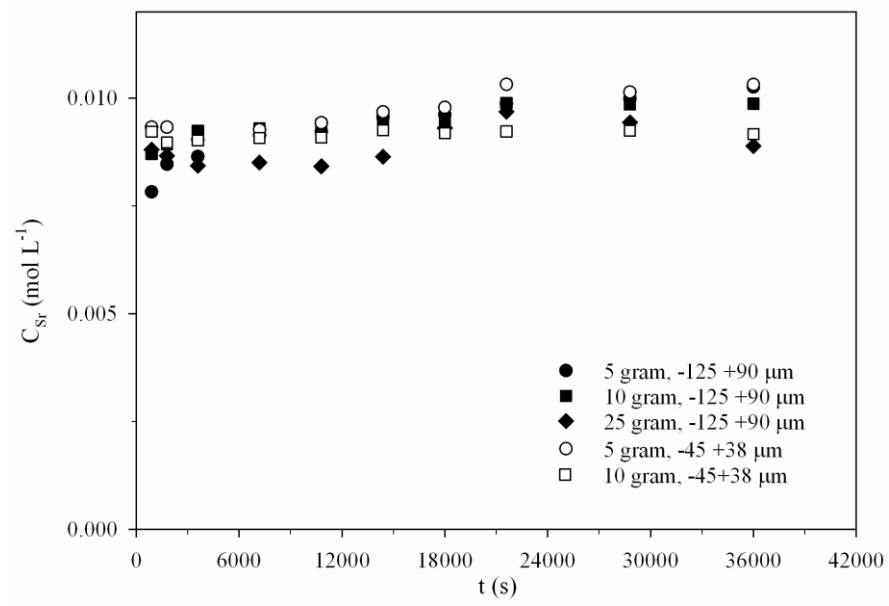
Şekil 4.33'deki MS diyagramları birinci ve ikinci bozunma kademelerinde sadece H_2O [$m/e = 18 (\text{H}_2\text{O}^+)$, $m/e = 17 (\text{OH}^+)$, $m/e = 16 (\text{O}^+)$], üçüncü ve dördüncü bozunma kademelerinde $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [$m/e = 46 (\text{HCOOH}^+)$, $m/e = 45 (\text{HCOO}^+)$, $m/e = 18 (\text{H}_2\text{O}^+)$, $m/e = 17 (\text{OH}^+)$, $m/e = 16 (\text{O}^+)$, $m/e = 44 (\text{CO}_2^+)$, $m/e = 45 (\text{C}^{13}\text{O}_2^+)$, $m/e = 28 (\text{CO}^+)$, $m/e = 29 (\text{C}^{13}\text{O}^+)$, $m/e = 16 (\text{O}^+)$, $m/e = 12 (\text{C}^+)$], beşinci ve altıncı bozunma kademelerinde CO [$m/e = 28 (\text{CO}^+)$, $m/e = 29 (\text{C}^{13}\text{O}^+)$, $m/e = 16 (\text{O}^+)$, $m/e = 12 (\text{C}^+)$] ve yedinci bozunma kademesinde CO_2 [$m/e = 44 (\text{CO}_2^+)$, $m/e = 45 (\text{C}^{13}\text{O}_2^+)$, $m/e = 28 (\text{CO}^+)$, $m/e = 29 (\text{C}^{13}\text{O}^+)$, $m/e = 16 (\text{O}^+)$, $m/e = 12 (\text{C}^+)$] gaz çıkışlarının olduğunu teyit etmektedir.

4.4.5. Stronsiyum Sülfatın Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Reaksiyon Mekanizması

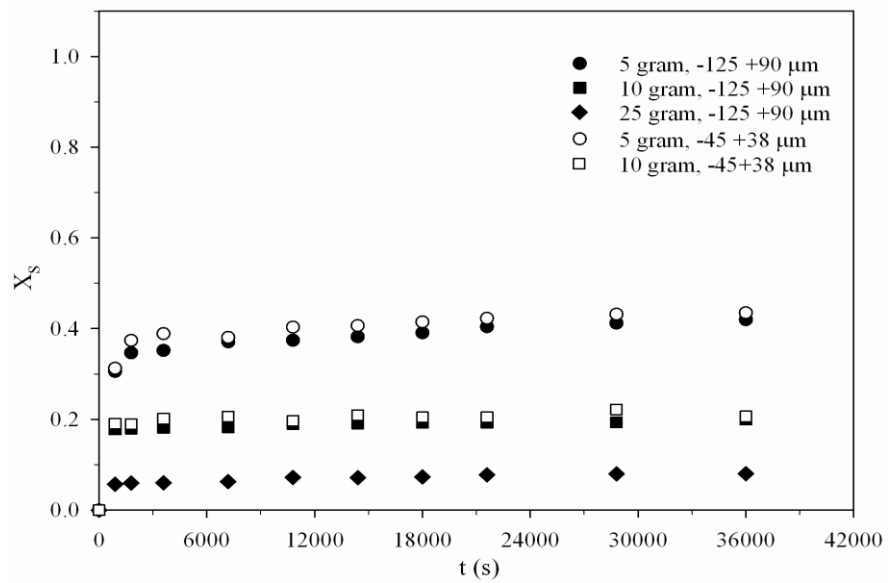
SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonunun mekanizmasını belirlemek amacı ile Bölüm 3.6.5'de açıklandığı şekilde 5 deney gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında çözeltilere geçen SO_4^{2-} iyonlarındaki S elementinin konsantrasyonunun süre ile değişimini gösteren diyagramlar Şekil 4.34'de gösterilmiştir. AC ve $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerinden farklı olarak $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilen deneyler sırasında reaktörden çekilen çözeltilerde Sr elementinin de çözünerek çözeltilere geçtiği belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.35'de gösterilmiştir. Deneyler sırasında belirli reaksiyon sürelerinde reaktörden çekilen çözeltilerde bulunan Sr elementi ile SO_4^{2-} iyonlarındaki S elementinin kantitatif analizi Bölüm 3.8'de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Şekil 4.34 ve 4.35'deki konsantrasyon değerleri karşılaştırılacak olursa çözeltilere geçen Sr elementinin konsantrasyonunun S elementinin konsantrasyonundan bir miktar daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 4.34: SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile reaksiyonu sırasında çözeltilere geçen SO_4^{2-} iyonlarındaki kükürdün konsantrasyonunun süre ile değişimi. ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.8 M, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)



Şekil 4.35: SrSO₄'ın H₂C₂O₄'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile reaksiyonu sırasında çözeltiliye geçen Sr'un konsantrasyonunun süre ile değişimi. (H₂C₂O₄: 0.8 M, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)



Şekil 4.36: SrSO₄'ın H₂C₂O₄'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile reaksiyonu sırasında elde edilen X_s – t diyagramları. (H₂C₂O₄: 0.8 M, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

– 45 + 38 µm tane boyut aralığında 5 g konsantre selestit konsantrasyonu ve 0.80 mol H₂C₂O₄'ün çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen dönüşüm reaksiyonu sırasında 36000 s reaksiyon süresi sonunda çözeltiliye geçen kükürt ve stronsiyum elementlerinin konsantrasyonları sırasıyla

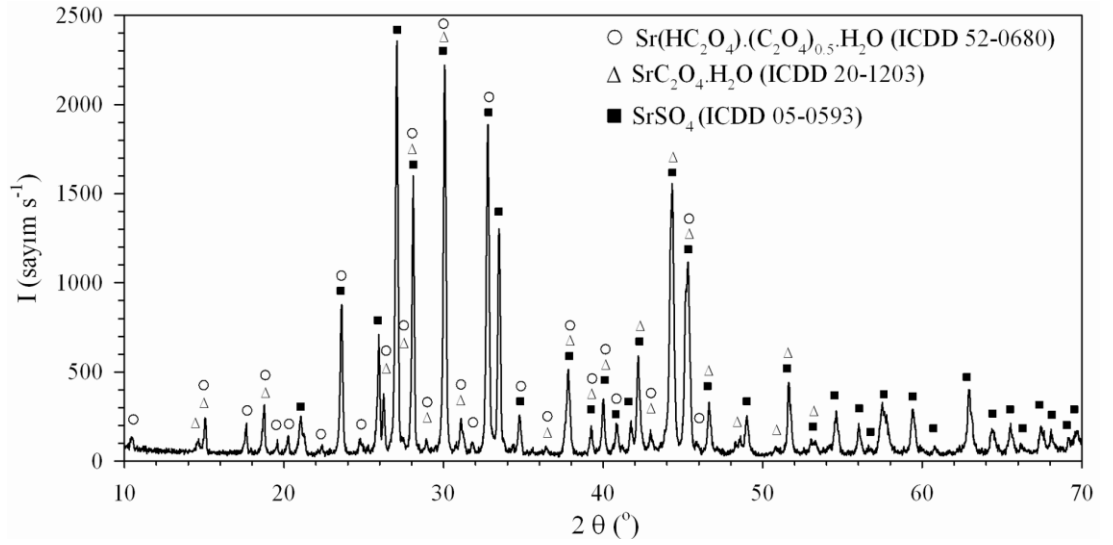
1.14×10^{-2} ve 1.03×10^{-2} mol L⁻¹ dir (Şekil 4.34 ve 4.35). Dönüşüm hesaplaması reaksiyon sonunda çözeltiye geçen SO_4^{2-} iyonlarındaki S elementine göre yapıldığında % 43.70 ve Sr elementine göre yapıldığında % 39.50 olduğu görülmektedir. Sr elementine göre dönüşümün % 4.20 kadar küçük bulunması Sr elementinin bir miktarının SrSO_4 katı reaktan tanelerini çevreleyen ince kalınlıktaki katı koruyucu $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ürününde yer alması gerekmektedir. Çözeltiye geçen Sr elementi çözeltide çözünmüş halde bulunan asit stronsiyum okzalat çelat bileşiğinden kaynaklanmaktadır. Bu durumda SrSO_4 taneleri yüzeyinde önce $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşmakta ve devamında $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyona girerek çözeltiye geçen $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ oluşturmaktadır. Çelat bileşiğinin doygunluk konsantrasyonuna erişilmesi ile birlikte $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünmesi sona ermekte ve SrSO_4 tanelerinin yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturarak reaksiyonun durmasına neden olmaktadır.

$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristal yoğunluğu (2720 kg m^{-3} [46]) ve mol tartısı ($193.62 \text{ kg kmol}^{-1}$) dikkate alınarak molar hacmi $71.18 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın molar hacminin, SrSO_4 'ın kristal yoğunluğu (3960 kg m^{-3} [39]) ve mol tartısı ($183.68 \text{ kg kmol}^{-1}$) dikkate alınarak hesaplanan molar hacminden ($46.38 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$) büyük olması koruyucu tabaka oluşumu için gerekli kriteri sağlamaktadır. Diğer taraftan $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristal yoğunluğundan (2550 kg m^{-3} [48]) ve mol tartısından ($238.62 \text{ kg kmol}^{-1}$) hesaplanan molar hacmi ($93.58 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$) dikkate alındığında katı reaktan yüzeylerini çevrelediği takdirde çok daha fazla koruyucu tabaka özelliği göstereceği açıkça ortadadır. Çözeltinin soğutulması sırasında çözeltinin sıcaklığı azalacağından çelat bileşiğinin doygunluk konsantrasyonu daha da azalmakta ve bunun sonucu olarak $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözelti içinde kristallenerek çökmektedir.

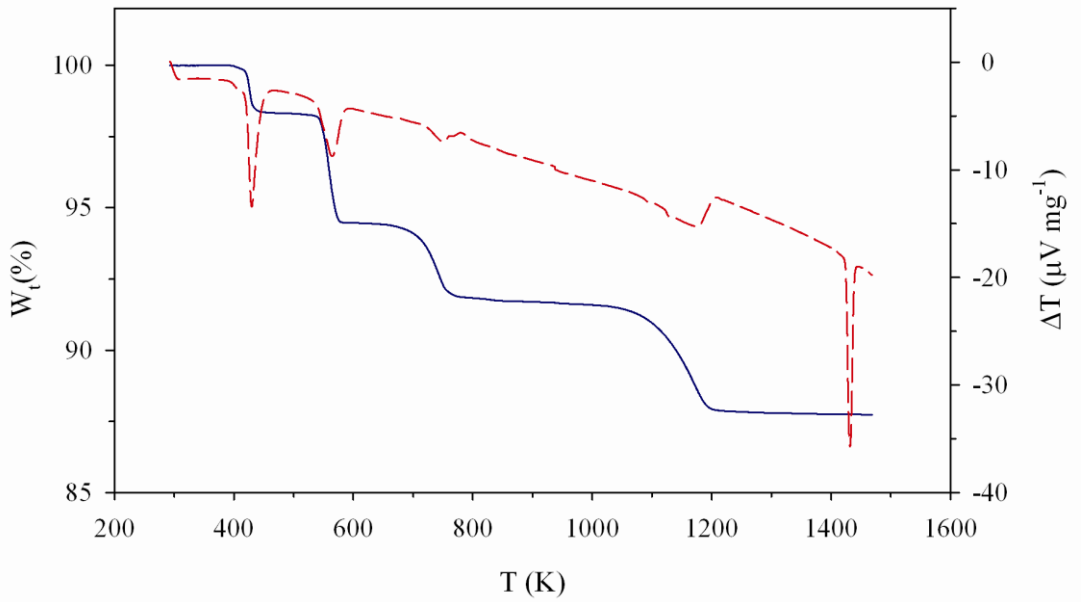
5 ayrı deneyde farklı tane boyutu ($-45 + 38$ ve $-125 + 90 \mu\text{m}$) ve miktarlarda (5, 10 ve 25 g) selestit konsantresi kullanılmış olmasına rağmen $0.80 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerde 358 K sıcaklıkta hep aynı konsantrasyon değerlerinin elde edilmiş olması (Şekil 4.34 ve 4.35) çözeltinin $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ 'ın doygunluk çözünürlük değerine ulaştığını göstermektedir. $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ doygunluk çözünürlük değerine ulaştığında $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyonu durmakta ve $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ katı reaktan yüzeylerine çökerek

tutulmaktadır. Bu nedenle $-45 + 38$ ve $-125 + 90$ μm şeklinde farklı tane boyut aralığına sahip aynı miktarlarda (5 ve 10 g) selestit konsantresi ile çalışıldığında SrSO_4 'ın yaklaşık aynı fraksiyonel dönüşüm değerleri elde edilmektedir (Şekil 4.36). Aynı miktarda selestit konsantresi (5 ve 10 g) ancak farklı tane boyutunda ($-45 + 38$ ve $-125 + 90$ μm) selestit konsantresinin kullanıldığı deneylerde küçük tane boyutu ile biraz daha fazla SrSO_4 'ın fraksiyonel dönüşüm değerleri elde edilmektedir (Şekil 4.36). Bunun nedeni ise küçük tane boyutlu deneyde partikül sayısının daha fazla olması dolayısıyla kaplanacak yüzey alanının artması ve bunu örtecek daha fazla miktarda $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a ihtiyaç duyulmasıdır. Aynı tane boyutunda ancak farklı miktarlarda (5, 10 ve 25 g) selestit konsantresinin kullanıldığı durumlarda ise aynı doygunluk çözünürlük değerlerine erişilmesi ancak fraksiyonel dönüşümlerin deneylerde kullanılan konsantre selestit miktarına göre hesaplanması nedeni ile artan selestit konsantresi miktarı ile birlikte fraksiyonel dönüşümler azalmaktadır (Şekil 4.36).

$-45 + 38$ μm tane boyutunda 5 g selestit konsantresi, 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak 36000 s süre ile gerçekleştirilen deney sonunda oda sıcaklığına soğutulan, G – 3 Gooch krozesinden süzülen, saf su ile yıkanan ve etüvde 353 K' de kurutulan numunenin XRD diyagramı Şekil 4.37 ve Ar atmosferinde çekilen TGA / DTA diyagramları Şekil 4.38' de gösterilmiştir.



Şekil 4.37: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözelti kullanılarak SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü sırasında oluşan çökeltinin XRD diyagramı. (Selestit: 5 g, Tane boyutu: $-45 + 38 \mu\text{m}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.80 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)



Şekil 4.38: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözelti kullanılarak SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü sırasında oluşan çökeltinin TGA/DTA diyagramları (Selestit: 5 g, Tane boyutu: $-45 + 38 \mu\text{m}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.8 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

Numunenin XRD diyagramı (Şekil 4.37) SrSO_4 'a ait pikleri (ICDD 05-0593) yüksek şiddette, $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a ait pikleri (ICDD 52-680 ve 20-1203) zayıf şiddette içermektedir. XRD diyagramında zayıf şiddette görülen $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a ait pikler dönüşüm reaksiyonu sırasında oluşmakta ve yukarıda açıklanan reaksiyon mekanizmasını desteklemektedir.

Numunenin TGA diyagramında (Şekil 4.38) 389 – 413 K sıcaklıkları arasında $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın dehidrasyonuna (Reaksiyon 2.16) ait % 0.23 ağırlık azalması, 413 – 455 K sıcaklıkları arasında $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın H_2O kaybederek susuz hale geldiği reaksiyona (Reaksiyon 4.42) ait % 1.70 ağırlık azalması, 533 – 580 K sıcaklıkları arasında $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kaybederek SrC_2O_4 'a dönüşüm reaksiyonuna (Reaksiyon 4.43) ait % 5.57 ağırlık azalması, 642 – 792 K sıcaklıkları arasında gerek $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve gerekse $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tan oluşan SrC_2O_4 'ın CO kaybederek SrCO_3 'a dönüştüğü reaksiyona (Reaksiyon 2.17) ait % 8.18 ağırlık azalması ve 978 – 1250 K sıcaklık aralığında SrCO_3 'ın SrO 'e dönüştüğü reaksiyona (Reaksiyon 2.14) ait % 12.17 ağırlık azalması görülmektedir. Ağırlık azalmaları başlangıçtaki madde miktarına göre verilmiştir.

Numunenin TGA diyagramında (Şekil 4.38) $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristal suyunu $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristal suyuna nazaran 25 K gibi daha düşük sıcaklıklarda vermeye başlaması ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tan farklı olarak 533 – 580 K sıcaklık aralığında $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kaybetmesi bu iki maddenin bir arada bulunduğu karakterize edilmelerini sağlamaktadır. TGA analizi ayrıca $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a bağlı kristal suyunu numuneden uzaklaştırmak için $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a bağlı kristal suyunu numuneden uzaklaştırmaya nazaran daha fazla enerji tüketilmesi gerektiğini de göstermektedir. Bu bulgu $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a bağlı suyun $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a bağlı suya nazaran kristal yapı içinde daha güçlü bağlandığını ortaya koymaktadır.

– 45 + 38 μm tane boyut aralığında 5 g selestit konsantresi ve 0.80 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak 358 K sıcaklıkta 36000 s süre ile gerçekleştirilen deney sırasında çözeltiye geçen S elementine göre % 43.70 dönüşüm (Şekil 4.36) elde edilmektedir. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra reaksiyon karışımının oda sıcaklığına soğutulup çökeltinin süzülmesi ve su ile yıkanması sonrası kurutulan numunenin TGA diyagramında % 12.17 ağırlık azalması (Şekil 4.38) elde edilmektedir. TGA öncesi numunenin reaksiyona girmemiş SrSO_4 yanında sadece $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, TGA sonunda SrSO_4 yanında SrO içerdiği ve TGA'da elde edilen % 12.17 ağırlık azalması dikkate alınarak stokiometrik hesaplamalar sonucu SrSO_4 dönüşümünün % 17.42 olması gerektiği bulunmuştur. TGA öncesi numunenin reaksiyona girmemiş SrSO_4 yanında sadece $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

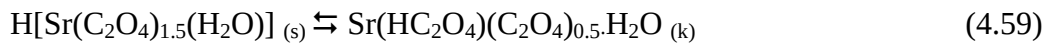
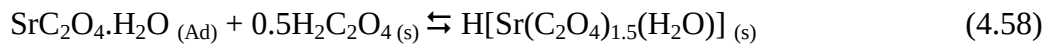
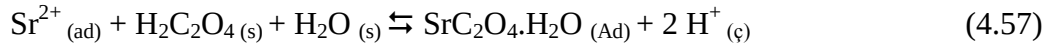
içermesi durumunda ise SrSO_4 dönüşümü % 25.60 olarak hesaplanmıştır. Her iki SrSO_4 dönüşüm değeri reaktörde gerçekleştirilen deney sırasında elde edilen % 43.70 değerinden oldukça küçüktür. Bu sonuç dönüşüm reaksiyonu sırasında stronsiyumun çelat bileşiği halinde çözünerek çözeltiye geçtiğini, süzme işlemi öncesi soğutulan çözeltide çelat bileşiğinin bir bölümünün reaksiyona girmemiş SrSO_4 yanında kristallendiğini, bir bölümünün çözeltinin soğutulması sırasında çözünmüş halde çözeltide kaldığını ve kristallenen katı stronsiyum çelat bileşiğinin su ile yıkanması sırasında çözeltiye geçtiğini göstermektedir. Numunede XRD ile varlığı belirlenen $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dönüşüm reaksiyonu sırasında oluşmaktadır. Bu bulgulardan SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltilerdeki dönüşümü sırasında önce $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyonundan $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ oluştuğu anlaşılmaktadır.

TGA diyagramında ağırlık azalmaları vererek oluşan bozunma reaksiyonları numunenin DTA diyagramında (Şekil 4.38) endotermik olarak gelişen Reaksiyon 2.16 hariç sırasıyla 431, 563, 750 ve 1175 K sıcaklıklarda minimum veren pikler şeklinde görülmektedir. Dönüşüm reaksiyonu sırasında reaksiyona girmeyerek karışım içinde arta kalan SrSO_4 'ı DTA diyagramında 1432 K'de minimum veren keskin endotermik pik [61] ile karakterize etmek mümkün olmaktadır.

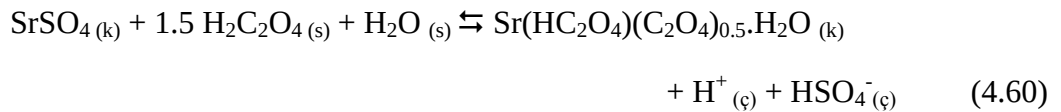
Yukarıdaki bulgular ve açıklamalar ışığında SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerdeki dönüşüm reaksiyon mekanizmasına aşağıda açıklık getirilmeye çalışılmıştır:

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündüğünde orta kuvvette asidik çözeltiler oluşturma özelliği yanında ligand olarak davranıp çelat bileşikler oluşturma özelliği de bulunmaktadır. Selestit konsantresindeki SrSO_4 Reaksiyon 4.55'e göre çok az miktarda Sr^{2+} ve SO_4^{2-} iyonlarına ayrılmaktadır. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çözeltide Reaksiyon 4.32 ve 4.31'in ters yönde gerçekleşmesi ile oluşan denge reaksiyonları söz konusudur. Çözeltiye çözünerek geçen SO_4^{2-} iyonları Reaksiyon 4.22'nin denge sabitinin çok küçük olması nedeni ile ortamda bulunan H^+ iyonları ile reaksiyona girerek Reaksiyon 4.22'nin ters yönde (Reaksiyon 4.56) gerçekleşmesi sonucu HSO_4^- iyonlarına dönüşmektedir. Tane yüzeylerinde adsorbe halde olan Sr^{2+} iyonları $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaktan tanelerinin yüzeyinde adsorbe halde $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.57). Çözeltideki $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tane yüzeyinde adsorbe haldeki $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile

birleşerek çözeltiye geçen $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğini Reaksiyon 4.58'e göre oluşturmaktadır. Katı reaktan tane yüzeylerini çevreleyen $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çelat yapısındaki $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğine dönüşmesi ile katı reaktanın tane yüzeylerini örtme özelliği ortadan kalktığı için dönüşüm reaksiyonu ilerlemeye devam etmektedir. $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ çelat bileşiğinin çözelti içinde doygunluk konsantrasyonuna erişilmesi durumunda çözelti içinde $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklinde kristallenerek çökmektedir (Reaksiyon 4.59, denge reaksiyonu).



Yukarıdaki reaksiyon kademeleri dikkate alınarak SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerdeki dönüşüm reaksiyonu aşağıdaki şekli almaktadır (Reaksiyon 4.60).



Yukarıdaki reaksiyon kademelerine göre SrSO_4 'ın çözünerek oluşturduğu Sr^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları çözeltilerde bulunan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyona girerek doygunluk konsantrasyonuna erişinceye kadar $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ ile H^+ ve HSO_4^- 'a dönüşmektedir.

SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltilerde dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleştirildiği deneylerin sonunda çözeltinin oda sıcaklığına soğutulması sırasında katı ürün olarak kristallenen $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oda sıcaklığında su ile yıkanarak süzülmesi

sırasında az da olsa bir miktarı hidroliz reaksiyonu (Reaksiyon 4.54) sonucu $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşmektedir. Hidroliz reaksiyonunun gerçekleşme nedeni çökeltinin yıkanması sırasında çözeltideki $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- ve H^+ 'nın sürekli uzaklaştırılması ile Reaksiyon 4.54 şeklindeki denge reaksiyonunun sağ tarafın lehine ilerlemesidir. Bu nedenle süzme işlemi sırasında hidroliz olayını engellemek için G – 3 Gooch krozesinden vakum uygulanarak hızlı bir şekilde süzülmesi gerekmektedir.

4.4.6. Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşüm Kinetiği

SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu Bölüm 4.4.1'de detaylı bir şekilde incelenerek açıklandığı şekilde SrSO_4 'ın çözünmesi ile oluşan Sr^{2+} iyonları ile çözeltide bulunan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyonu sonucu çözünebilen $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ çelat bileşiğini oluşturması şeklinde gerçekleşmektedir. Çelat bileşiği çözeltide doygunluk konsantrasyonuna eriştiğinde katı halde $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ı oluşturmaktadır. Bu oluşum $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın selestit konsantrasi tanelerini koruyucu tabaka oluşturarak çevrelemesine kadar devam etmektedir. Asidik çözeltide Sr^{2+} iyonlarının $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarına olan ilgisinin SO_4^{2-} iyonlarına olan ilgisinden daha fazla olması SrSO_4 'ın dönüşüm reaksiyonu için itici gücü oluşturmaktadır. SrSO_4 'ın dönüşüm reaksiyonu sırasında ara kademe reaksiyonu olarak $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşmaktadır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın molar hacmi SrSO_4 'ın molar hacminden büyük olduğu için reaksiyona girmemiş SrSO_4 tanelerinin yüzeyinde kristallenerek yoğun tabaka şeklinde birikmekte ve bunun sonucu olarak katı ve sıvı fazdaki reaktanların temasını keserek SrSO_4 'ın dönüşüm reaksiyonunun durmasına neden olmaktadır.

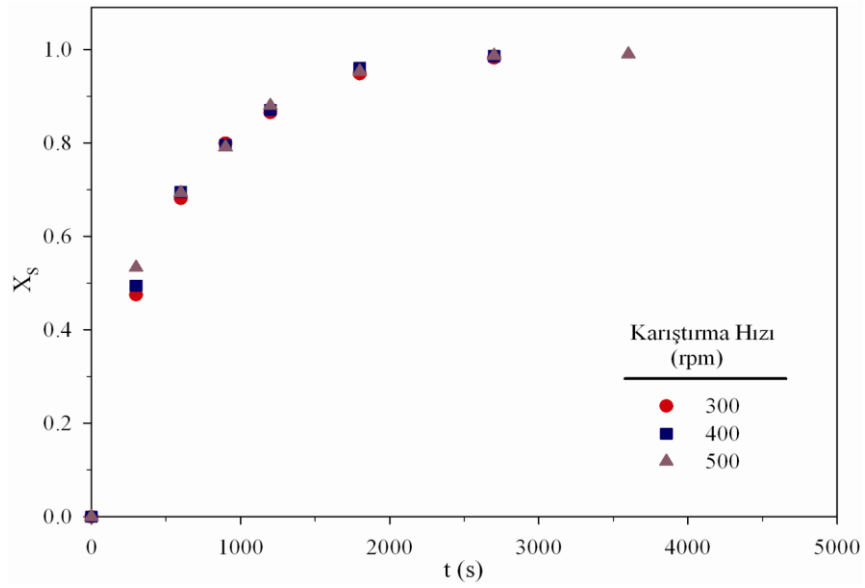
SrSO_4 : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mol oranı 1: 1.5 şeklindedir (Reaksiyon 4.60). İleriki bölümlerde açıklanacağı üzere deneylerde kullanılan en düşük miktar olan 0.10 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülerek hazırlanan 1 L çözeltinin ve en yüksek deney sıcaklığı olan 358 K sıcaklığın uygulanması ile gerçekleştirilen deneyde % 40 civarında dönüşüm elde edilmiş olması $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarının sadece % 6 kadar azalacağını göstermektedir. 0.10 molden daha fazla mol miktarında $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltiler ve daha düşük sıcaklıklar kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'deki azalma çok daha az olmaktadır. Deneylerde kullanılan çözeltilerdeki

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarlarının SrSO_4 'ın dönüşüm reaksiyonu sırasında pek değişmediğini kabul etmekle yapılacak hata bu durumda ihmal edilebilecek boyutta olmaktadır. Böyle bir uygulama kinetik verilerin elde edilmesi sırasındaki hesaplamaları oldukça basitleştirmektedir.

4.4.6.1. Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşümü Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

Selestit konsantresi tanelerini çevreleyen ve HSO_4^- ile $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın ters akım şeklinde difüzyonuna direnç gösteren sıvı film tabakasının kinetik hesaplamalarda direncinin elimine edilebilmesi için SrSO_4 'ın dönüşüm reaksiyon hızının değişmeyeceği karıştırma hızına kadar çözeltinin belirli bir karıştırma hızı ile karıştırılması gerekmektedir.

SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L hacimli reaktör, – 125 + 90 μm tane boyut aralığında 2 g selestit konsantresi (0.0104 mol SrSO_4), 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti, 358 K sıcaklık ve 300, 400 ile 500 rpm karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen X_s – t diyagramları Şekil 4.39'da gösterilmiştir.



Şekil 4.39: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine karıştırma hızının etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g, Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358K)

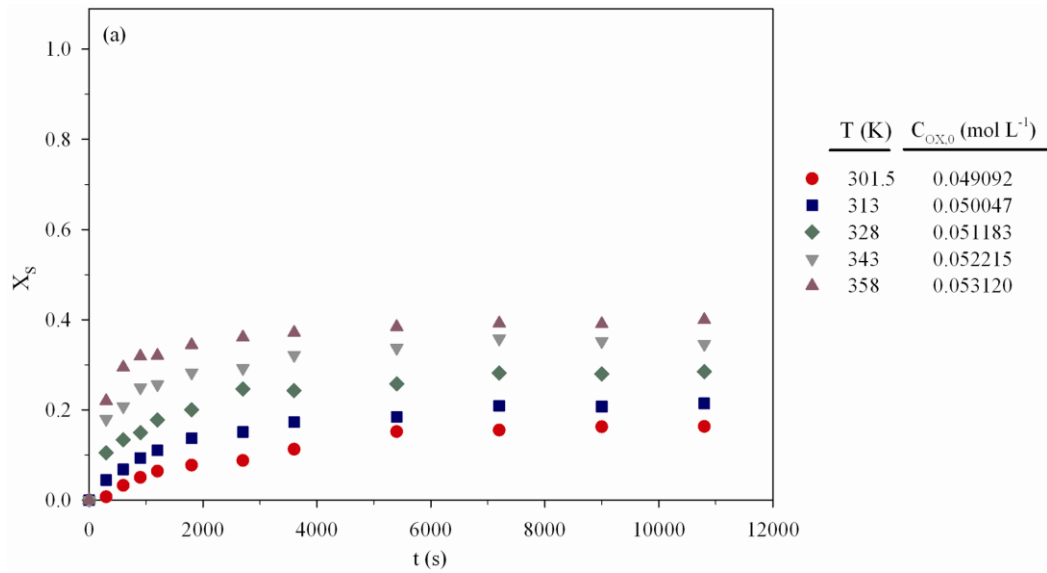
Şekil 4.39'dan 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızlarında elde edilen $X_s - t$ diyagramlarının üst üste çakışmış olarak elde edilmesi uygulanan karıştırma hızlarında katı reaktan tanelerini çevreleyen sıvı film tabakasının direncinin SrSO_4 'ın dönüşüm hızını belirlemede etkin olmadığını göstermektedir. Bu durumda, 500 rpm karıştırma hızı uygulandığında SrSO_4 'ın dönüşüm hızını sıvı film tabakası arasından iyonların difüzyon hızı belirlememektedir. Bu nedenle kinetik veri elde etmek için gerçekleştirilen tüm deneylerde 500 rpm karıştırma hızı uygulanmıştır.

4.4.6.2. Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşümü Üzerine Sıcaklığın ve 1 L Çözeltide Çözündürülen Okzalik Asit Miktarının Etkisi

SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine sıcaklığın ve 1 L çözeltide çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarının etkilerini belirlemek amacı ile Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L hacimli reaktör, $-125 + 90 \mu\text{m}$ tane boyut aralığında 2 g selestit konsantresi (0.0104 mol SrSO_4), 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltiler, 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklar ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.40 ve 4.41'de gösterilmiştir.

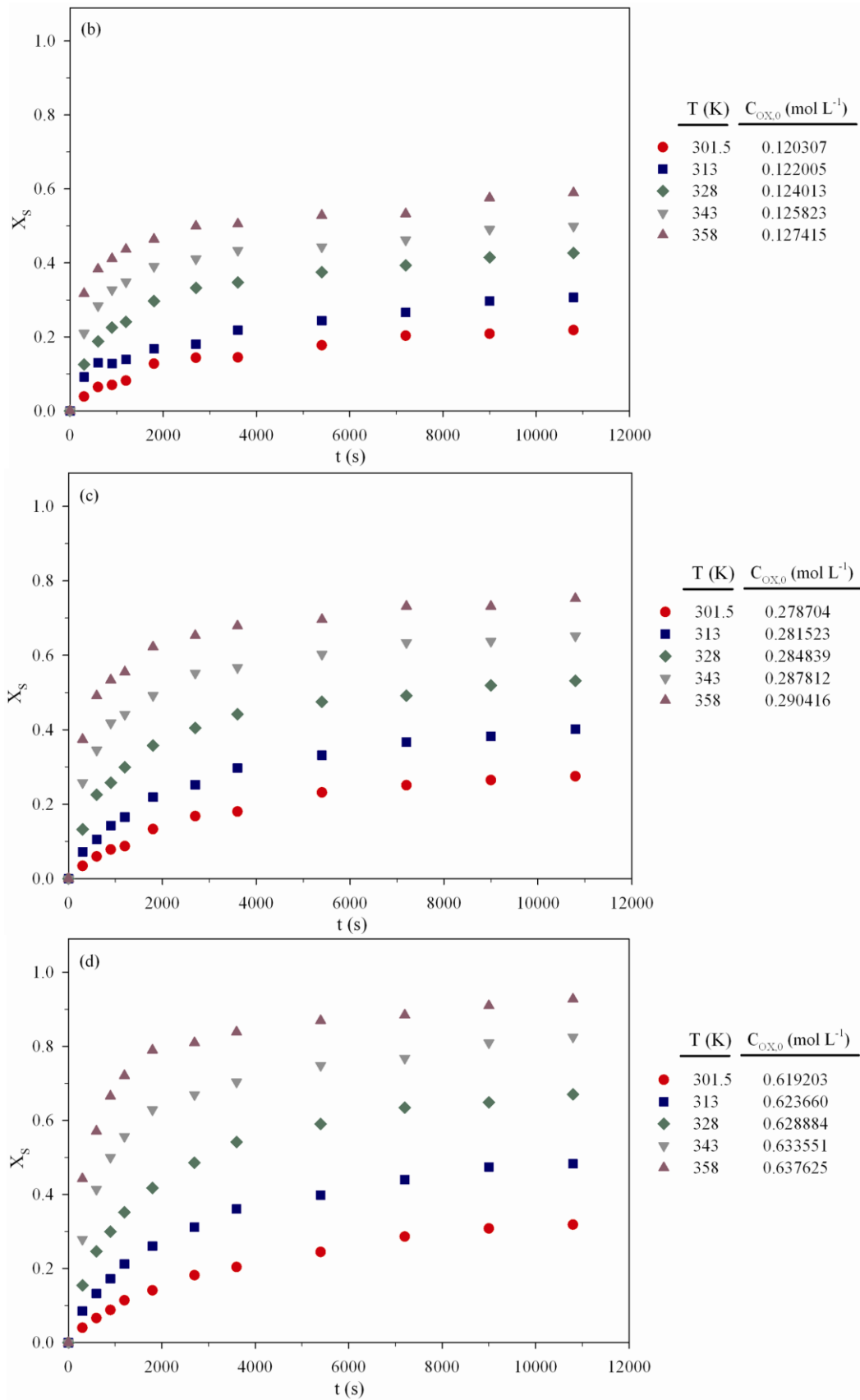
Şekil 4.40 beş şekilden oluşmakta ve her bir şekil 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ' in suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti hacimleri kullanılarak 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen $X_s - t$ diyagramlarını göstermektedir. Çözeltileri hazırlamak için kullanılan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in molmiktarları aynı olmasına rağmen 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K'de çözünme sırasında çözeltide oluşan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in mol miktarları ile aynı olmadığından her bir şekildeki diyagramlar üzerinde çözeltide mevcut $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonları (Tablo 4.10'daki konsantrasyon değerleri) farklı sembollerle gösterilmiştir. Tablo 4.10'daki değerler dikkate alındığında aynı $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarları kullanılarak hazırlanan çözeltilerin 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K'de farklı konsantrasyonlarda olması nedeni ile $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in konsantrasyonunun sabit tutulup sıcaklığın değiştirildiği diyagramları oluşturmak mümkün olmamıştır.

Şekil 4.41'deki diyagramlar Şekil 4.40'daki diyagramların aynısı olup sıcaklığın sabit tutulup çözeltideki $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonunun değiştirilmesinin SrSO_4 'in dönüşüm reaksiyonu üzerine etkilerini açık bir şekilde görmek amacı ile yeniden gösterilmişlerdir.

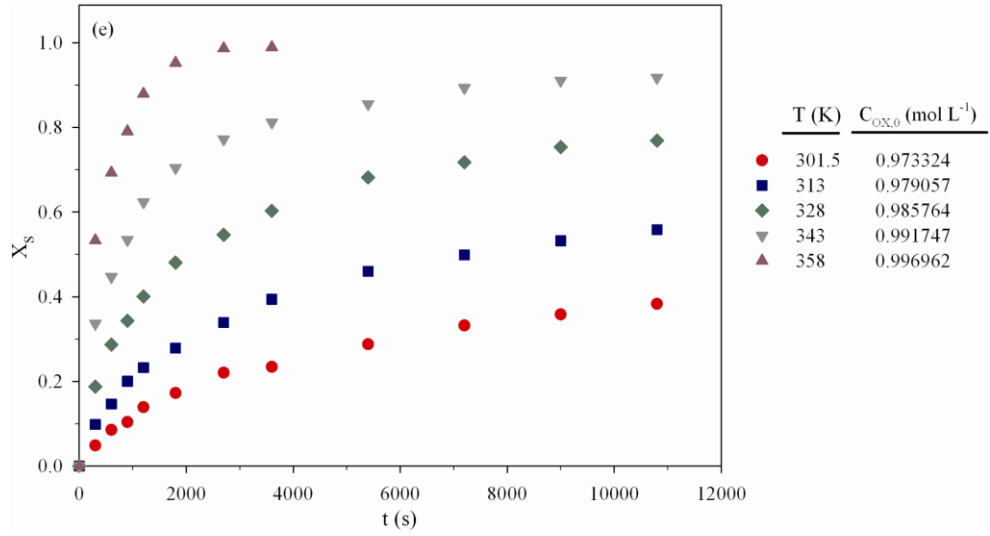


Şekil 4.40: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'in $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine sıcaklığın ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları.

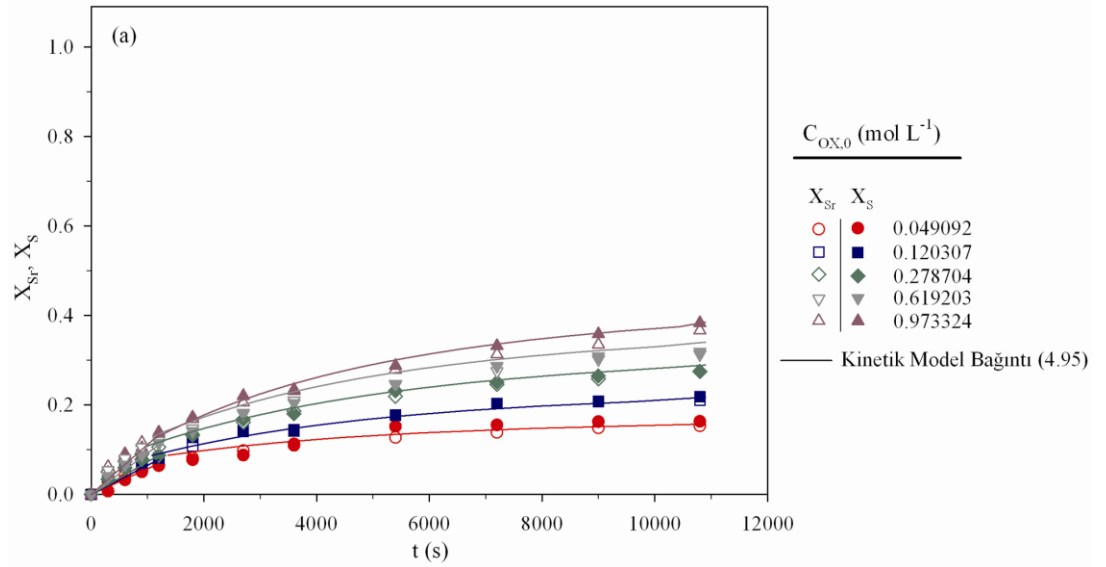
(Selestit: 2 g, Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, Çözelti: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm, Konsantrasyon: a: 0.1 M, b: 0.2 M, c: 0.4 M, d: 0.8 M ve e: 1.2 M)



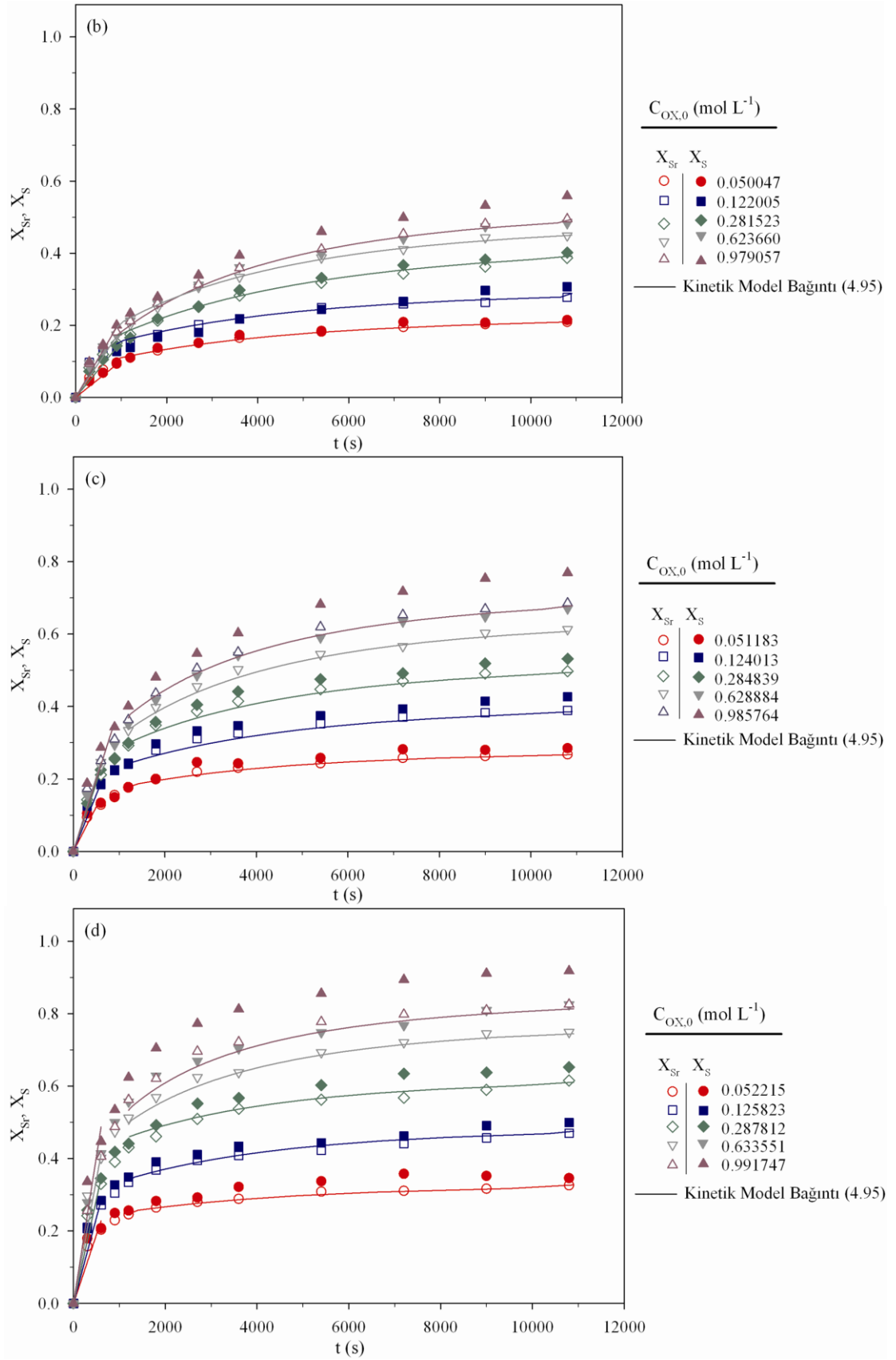
Şekil 4.40 (devam):



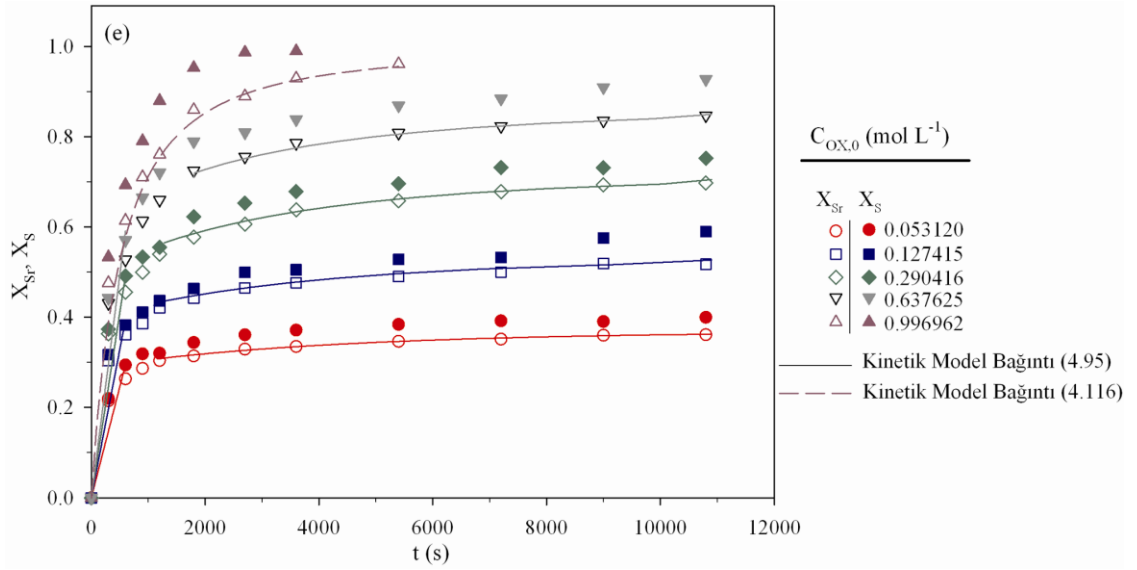
Şekil 4.40 (devam):



Şekil 4.41: $H_2C_2O_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $SrSO_4$ 'ın $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O$ 'a dönüşümü üzerine sabit sıcaklıkta $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları.
(Selestit: 2 g, Tane boyutu: $-125 + 90 \mu m$, Çözelti: 1 L,
Sıcaklık: a: 301.5 K, b: 313 K, c: 328 K, d: 343 K ve e: 358 K)



Şekil 4.41 (devam):



Şekil 4.41 (devam):

Şekil 4.40 – a’deki $X_S - t$ diyagramlarının elde edildiği deneylerde 0.10 mol $H_2C_2O_4$ ’in suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti hacimleri kullanılmıştır. Deney sıcaklığının 301.5 K’den 358 K’e artırılması ile birlikte çözeltilerdeki $HC_2O_4^-$ ve H^+ iyonlarının konsantrasyonlarının sırasıyla % 7 ve 8 azaldığı, çözeltilerde diğer çözülmüş bileşenlere göre çok düşük konsantrasyonda bulunan $C_2O_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonunun % 35.60 azaldığı ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun % 8.20 arttığı görülmektedir. $SrSO_4$ ile reaksiyona giren $H_2C_2O_4$ ’in artan deney sıcaklığı ile birlikte konsantrasyonu pek fazla değişmemesine rağmen reaksiyon başlangıçlarında fraksiyonel dönüşümlerin artış göstermesi kimyasal reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığının olduğunu ve dolayısıyla reaksiyon başlangıcında reaksiyon hızını kimyasal reaksiyon adımının kontrol ettiğini göstermektedir. Sabit sıcaklıkta belli bir reaksiyon süresinden sonra reaksiyon hızının gittikçe yavaşladığı ve deney sonlarına doğru durma noktasına geldiği görülmektedir. 2 g selestit konsantresi (0.0104 mol $SrSO_4$), 0.10 mol $H_2C_2O_4$ ’in suda çözündürülmesi ile elde edilen 1 L çözelti, 358 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak elde edilen deneyde % 40 dönüşüm değerinin elde edilmiş olması (Şekil 4.40 – a) $SrSO_4$ ’ın dönüşüm reaksiyonu sırasında $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ’ı oluşturduğu, $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ’ın çözeltide bulunan $H_2C_2O_4$ ’in konsantrasyonuna bağlı olarak çelat bileşiği şeklinde çözünerek çözeltiliye geçtiği, $SrSO_4$ ’ın dönüşüm reaksiyonunun $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ’ın çözünerek çözeltiliye geçtiği sürece devam ettiği, çelat bileşiğinin doygunluk konsantrasyonuna ulaşması ile katı reaktan tanelerinin yüzeylerinde $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ kristallenerek koruyucu tabaka oluşturduğu ve

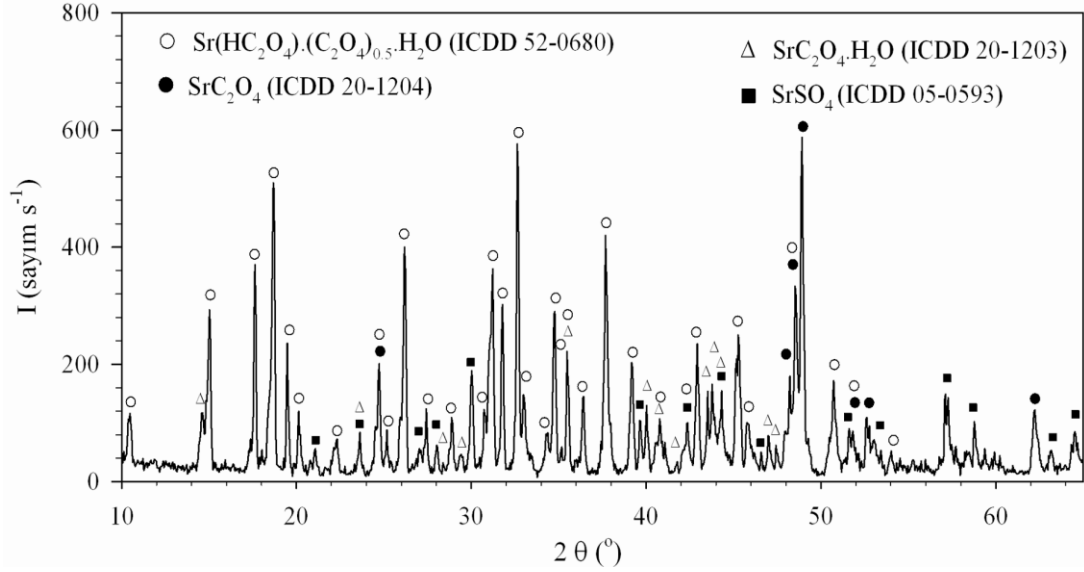
koruyucu tabaka oluşturması nedeni ile dönüşüm reaksiyonun ilerlemesine engel olduğu şeklinde açıklamak mümkündür.

1 L  z lti hazırlamak için  z nd r len $H_2C_2O_4$ 'in miktarının arttırılması ile elde edilen  z ltlerin kullanıldığı deneylerde bir önceki konsantrasyon değerine göre daha yüksek dönüşümler elde edildiği görülmektedir (şekil 4.36 – b, c, d ve e). 1.20 mol $H_2C_2O_4$ 'in  z nd r lmesi ile hazırlanan 1 L  z ltler kullanarak 301.5, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde katı reaktan tanelerini çevreleyen koruyucu tabaka özelliği gösteren $SrC_2O_4.H_2O$ 'ın sürekli reaksiyona girdiği $X_s - t$ diyagramlarının sürekli artış göstermesinden anlaşılmaktadır. 1 L  z ltide  z nd r len $H_2C_2O_4$ 'in mol miktarının arttırılması ile $SrSO_4$ 'ın dönüşüm reaksiyonu sırasında ara kademe reaksiyon ürünü olarak oluşan $SrC_2O_4.H_2O$  z ltide mevcut $H_2C_2O_4$ ile $H[Sr(C_2O_4)_{1.5}(H_2O)]$  elat bileşiğini oluşturarak  z ltiye geçmektedir. Bu davranış yüksek konsantrasyonda $H_2C_2O_4$ içeren  z ltelerde ve yüksek deney sıcaklıklarında $SrSO_4$ 'ın dönüşüm reaksiyonunun % 100 dönüşüme kısa reaksiyon sürelerinde erişmesi şeklinde kendini etkin olarak göstermektedir (şekil 4.40 – e).

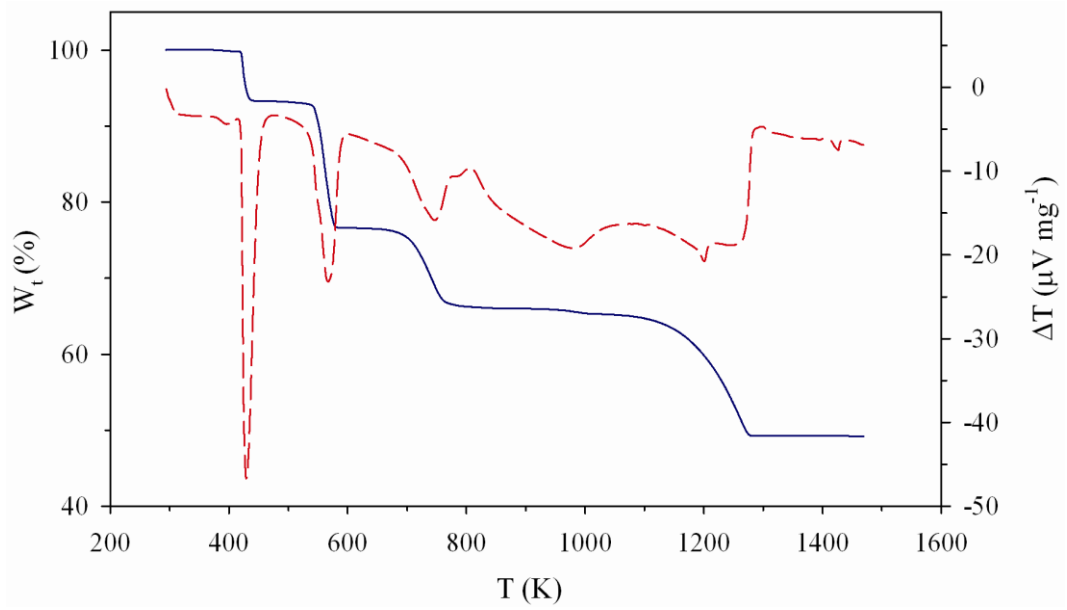
şekil 4.41'deki diyagramlar şekil 4.40'daki diyagramların tekrar gösterilişi olduğu için yukarıda şekil 4.40'daki diyagramlar için yapılan yorumlar şekil 4.41'deki diyagramlar için aynen geçerlidir. Ancak, beş şekilden oluşan şekil 4.41'deki her bir şekil deneylerde kullanılan sabit sıcaklıklarda $X_s - t$ diyagramlarının 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $H_2C_2O_4$ 'in suda  z nd r lmesi ile hazırlanan 1 L  z ltlerin konsantrasyonlarından nasıl etkilendiğine açıklık kazandırmaktadır. şekil 4.41'deki diyagramlar incelendiğinde sıcaklığın sabit tutulup 1 L  z lti hazırlamak için kullanılan $H_2C_2O_4$ 'in miktarı arttırıldığında fraksiyonel dönüşümlerin arttığı ve artan deney sıcaklıkları ile birlikte fraksiyonel dönüşümlerdeki artışın çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu bulgu $SrSO_4$ 'ın dönüşüm hızı  zerine $H_2C_2O_4$ 'in suda  z nd r lmesi ile hazırlanan 1 L  z ltlerdeki $H_2C_2O_4$ 'in konsantrasyonunun etkili olduğunu ve hız bağıntısının türetilmesi sırasında dikkate alınması gerektiğini ortaya koymaktadır.

– 125 + 90 μm tane boyut aralığında 2 g (0.0104 mol $SrSO_4$) selestit konsantresi, 1.20 mol $H_2C_2O_4$ 'in  z nd r lmesi ile hazırlanan 1 L  z lti, 500 rpm karıştırma hızı ve

358 K uygulanarak % 100 dönüşümün elde edildiği deney sonunda (Şekil 4.41) oda sıcaklığına soğutulan çözeltiden katı maddenin kristallenerek çöktüğü görülmüştür. Çökelti G – 3 Gooch krozesinden süzölmüş ve 353 K’de etüvde 10800 s süre ile kurutulmuştur. Kurutulan numunenin XRD ve Ar atmosferinde çekilen TGA / DTA diyagramları sırasıyla Şekil 4.42 ve 4.43’de gösterilmiştir.



Şekil 4.42: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözöndürölmesi ile hazırlanan çözöltülerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu tamamlanıp oda sıcaklığına soğutulan çözöltide çöken maddenin XRD diyagramı. (Selestıt: 2 g, Tane boyutu: $-125 + 90$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1.2 mol, Çözölti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)



Şekil 4.43: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu tamamlanıp oda sıcaklığına soğutulan çözeltide çöken maddenin Ar gazında çekilen TGA/DTA diyagramları. (Selestite: 2 g, Tane boyutu: $-125 + 90$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1.2 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

Numunenin XRD diyagramı (Şekil 4.42) $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD 52-0680) ve SrC_2O_4 (ICDD 20-1204) maddelerine ait pikleri şiddetli, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD 20-1203) maddesine ait pikleri daha düşük şiddette ve SrSO_4 (ICDD 05-0593) maddesine ait pikleri en düşük şiddette içermektedir. Deneyde 2 g (0.0104 mol SrSO_4) selestit konsantrisi kullanıldığı için tüm stronsiyum $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ çelat bileşiği şeklinde çözeltiye geçmekte ve katı reaktan taneleri yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturmadığı için SrSO_4 'ın dönüşüm reaksiyonunun % 100 dönüşümle gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Çözeltinin 358 K gibi yüksek sıcaklıktan itibaren soğutulması sırasında $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ çelat bileşiğinin doymuluk konsantrasyonuna erişildiğinden $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallenerek çözelti içinde çökmektedir. Çözeltide çözülmüş halde bulunan az miktardaki Sr^{2+} iyonları dönüşüm reaksiyonu ürünü olan HSO_4^- iyonları ile birleşerek az miktarda SrSO_4 oluşturmaktadır.

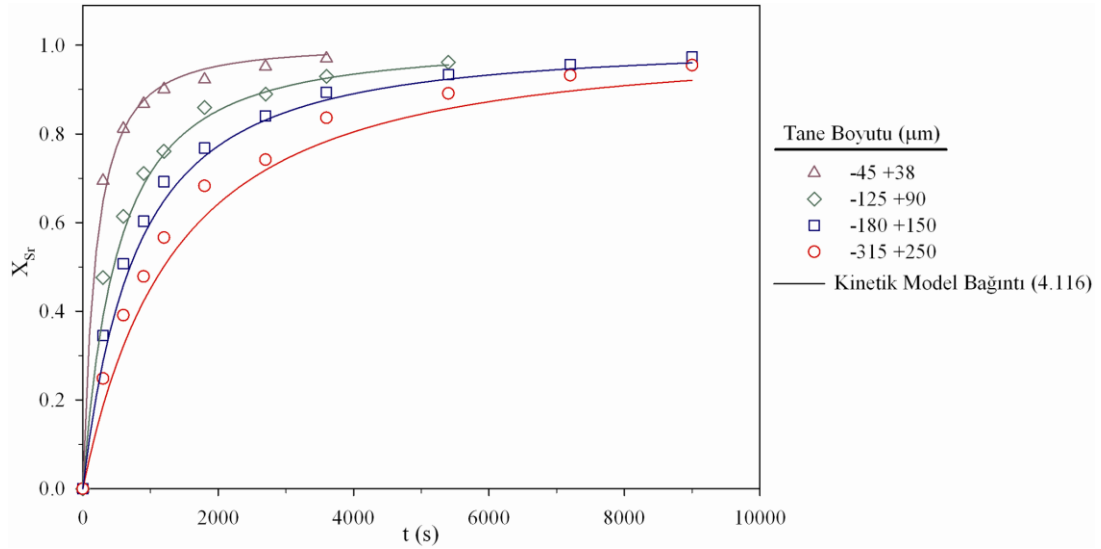
Numunenin TGA diyagramı (Şekil 4.43) 377 – 413 K sıcaklık aralığında $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın dehidrasyonuna ait % 0.33 ağırlık azalması (Reaksiyon 2.16), 424 – 440 K sıcaklık aralığında $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın dehidrasyonuna ait % 6.75 ağırlık azalması (Reaksiyon 4.42), 538-582 K sıcaklık aralığında $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kaybetmesine ait % 23.34 ağırlık azalması (Reaksiyon

4.48), 663 – 850 K sıcaklık aralığında SrC_2O_4 'ın CO kaybetmesine ait % 34.05 ağırlık azalması (Reaksiyon 2.17), 1078 – 1289 K sıcaklık aralığında SrCO_3 'ın CO_2 kaybetmesine ait % 49.37 ağırlık azalması (Reaksiyon 2.14) göstermektedir. Ağırlık azalması değerleri başlangıç maddesine göre verilmiştir. TGA diyagramının analiz sonunda gösterdiği % 49.37 değerindeki ağırlık azalması değeri numunenin sadece $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın SrO 'e bozunması sırasında göstereceği teorik % 56.57 ağırlık azalması değerinden farklıdır. Bu sonuç deney sonunda çözeltinin oda sıcaklığına soğuması sırasında sadece $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristallenmediğini kanıtlamaktadır ve XRD diyagramının analizinden elde edilen karışım şeklindeki bulguyu desteklemektedir.

Numunenin DTA diyagramı (Şekil 4.43) TGA diyagramında elde edilen ağırlık azalması kademelerine ait endotermik etkileri sırasıyla 398, 429, 569, 746 ve 1260 K'de minimum gösteren pikler şeklinde göstermektedir. DTA diyagramı ayrıca SrCO_3 'ın SrO 'e bozunması sırasında henüz bozunması tamamlanmamış SrCO_3 'ın ortorombik kristal yapıdan hekzagonal kristal yapıya [51] reversibl dönüşümünü 1203 K'de minimum gösteren endotermik pik olarak göstermektedir. DTA diyagramında 1429 K'de minimum gösteren endotermik pik olarak görülen ve SrSO_4 'ın reversibl kristal yapı [61] değişimine ait çok zayıf şiddetteki pik numunenin çok az miktarda SrSO_4 içerdiğini kanıtlamakta ve XRD diyagramından elde edilen bulguları desteklemektedir.

4.4.6.3. Okzalik Asitin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asit Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşümü Üzerine Selestit Konsantresinin Tane Boyutunun Etkisi

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın dönüşüm reaksiyonu üzerine selestit konsantresinin tane boyutunun etkisini belirlemek amacı ile 4 farklı tane boyut aralığında 2 g selestit konsantresi kullanılarak Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği, 1 L reaksiyon hacimli reaktör, 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltiler, 358 K sıcaklık ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sırasında elde edilen $X_s - t$ diyagramları Şekil 4.44' de gösterilmiştir.



Şekil 4.44: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü üzerine selestit konsantresinin tane boyutunun etkisinin belirlendiği deneylere ait $X_s - t$ diyagramları. (Selestit: 2 g, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1.2 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

Şekil 4.44' deki diyagramların incelenmesinden katı reaktan olarak kullanılan selestit konsantresinin tane boyutunun azalması ile aynı sürelerde elde edilen fraksiyonel dönüşümlerin arttığı görülmektedir. Fraksiyonel dönüşümdeki bu artışın nedeni, her deneyde aynı miktarda reaktan olarak kullanılan selestit konsantresinin tane boyutunun azalması ile birlikte tane sayısının artması ve buna bağlı olarak katı reaktan tanelerinin reaksiyona giren toplam yüzeyinin artmış olmasıdır. SrSO_4 'ın dönüşüm reaksiyonu katı – sıvı tipte topokimyasal bir reaksiyon olup katı reaktan tanelerinin yüzeylerinde oluştuğu için tane boyutunun küçülmesi dolayısıyla toplam reaksiyon yüzeyin artması nedeni fraksiyonel dönüşümlerde artış gözlenmektedir.

SrSO_4 'ın dönüşüm reaksiyonu sırasında oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyona girerek $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ çelat bileşiğini oluşturması ve çelat bileşiğinin düşük doygunluk konsantrasyonuna sahip olması dönüşüm reaksiyonunu durma noktasına getirmekte ve bunun sonucu olarak düşük dönüşümler elde edilmektedir.

Selestit konsantresi ve stokiometrik miktardan biraz fazla miktarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler kullanılarak yüksek dönüşümle reaksiyonun gerçekleşmesi için katı reaktan tane yüzeylerinde koruyucu tabaka oluşturarak çöken $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın tane yüzeylerini terk etmesi sağlanmalıdır. Bu amaca yönelik mekanokimyasal reaktör içinde dönüşüm reaksiyonunun gerçekleştirilmesi

gerekmektedir. Mekanokimyasal reaktör içinde reaksiyonun gerçekleşmesi sırasında tane yüzeylerini çevreleyen koruyucu tabaka kırıldığı gibi taneler reaksiyon sırasında öğütülmeye devam edildiği için küçülecek ve bunun sonucu olarak reaksiyonun yüksek dönüşümle gerçekleşmesi mümkün olacaktır. Mekanokimyasal reaktör içinde dönüşüm reaksiyonunun incelenmesi bu çalışmanın kapsamı dışında tutulmuştur.

4.5. AC, DİAMONYUM OKZALAT MONOHİDRAT VE OKZALİK ASİTİN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARININ KİNETİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

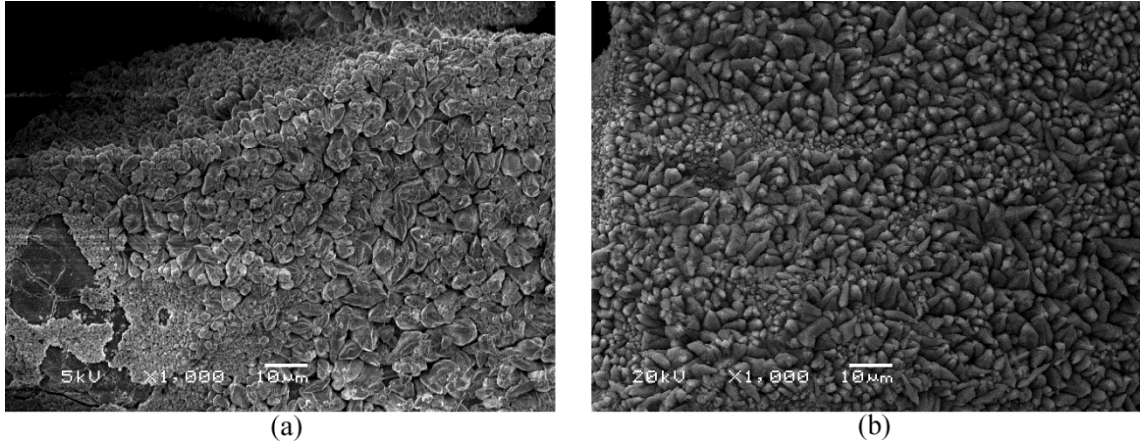
4.5.1. AC'nin Suda Hidrolizlenerek Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Karbonata Dönüşüm Reaksiyonunun Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi

Selestit konsantresindeki SrSO_4 'ın çözünürlük çarpımının ($K_{\text{sp},\text{SrSO}_4} = 2.8 \times 10^{-7}$) reaksiyon ürünü olarak oluşan SrCO_3 'ın çözünürlük çarpımından ($K_{\text{sp},\text{SrCO}_3} = 9.4 \times 10^{-10}$) büyük olması dönüşüm reaksiyonu için gerekli itici gücü oluşturmaktadır [39].

Dönüşüm reaksiyonunun ilerleyebilmesi için SrSO_4 tanelerini çevreleyen SrCO_3 'ın gözeneksiz yoğun tabaka oluşturmaması bilakis gözenekli bir yapıda olması gerekmektedir. CO_3^{2-} iyonu içeren çözeltilerde topokimyasal reaksiyon sonucu SrSO_4 tanelerinin yüzeylerinde oluşan SrCO_3 'ın molar hacmi ($39.47 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$) SrSO_4 'ın molar hacminden ($46.38 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$) küçüktür. Dolayısıyla dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan SrCO_3 tabakası gözenekli yapıdadır. Dönüşüm reaksiyonu, CO_3^{2-} iyonlarının çözelti ortamından SrCO_3 'ın gözenekleri arasındaki çözeltiden katı reaktan yüzeyine difüzyonu, ara yüzeyde SrSO_4 ile kimyasal reaksiyona girerek SrCO_3 oluşturma ve oluşan SO_4^{2-} iyonlarının ara yüzeyden SrCO_3 'ın gözenekleri arasındaki çözeltiden CO_3^{2-} iyonlarına göre ekimolar ters akım şeklinde çözelti ortamına difüzyonu şeklinde gerçekleşmektedir. SrSO_4 tanelerinin yüzeylerinde oluşan SrCO_3 gözenekli tabaka yapısından dolayı dönüşüm reaksiyonu tamamlanmaktadır. SrCO_3 'ın gözenekleri iyon geçişine direnç göstermeyecek kadar büyükse dönüşüm reaksiyonu kimyasal reaksiyon kontrolünde, iyon geçişine direnç

gösterecek kadar küçük ise ürün tabakası gözenekleri arasından difüzyon kontrolünde gerçekleşmektedir.

Şekil 4.45'deki SEM fotoğraflarından SrSO_4 taneleri üzerine SrCO_3 tanelerinin tutunduğu görülmektedir. SEM fotoğrafları ayrıca yoğun yapıdaki SrSO_4 tane yüzeylerinin SrCO_3 taneleri ile örtülü olduğunu, SrCO_3 tabakasının koruyucu bir tabaka oluşturacak şekilde yekpare yapıda oluşmadığını ve SrCO_3 kristallerinin aralarında gözenekler bırakarak dışarıya doğru taneli yapı oluşturarak geliştiğini göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen gözenekli yapıdaki SrCO_3 'ın morfolojisinde herhangi bir değişikliğin olmadığı da SEM fotoğraflarından açıkça görülmektedir.



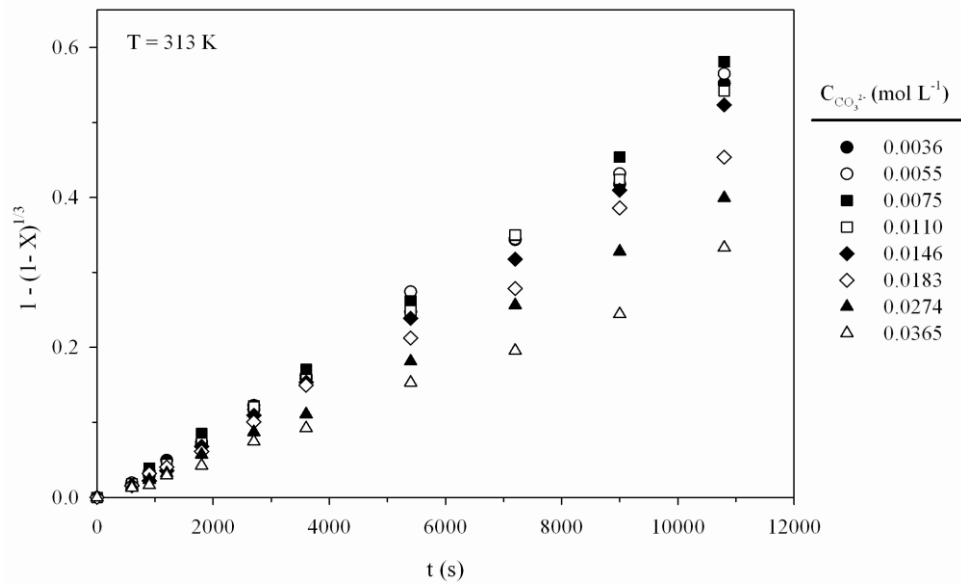
Şekil 4.45: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerle SrSO_4 'ın reaksiyonu sonucu elde edilen katı maddelerin SEM fotoğrafları.
(Selestite: 2 g, Tane boyutu: $-125 + 90 \mu\text{m}$, AC: 0.3 mol, Çözelti: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm, a: 303 K ($X_s = 0.55$) ve b: 323 K ($X_s = 1$))

Topokimyasal olarak gerçekleşen dönüşüm reaksiyonunu Kimyasal Reaksiyon Mühendisliğinde en iyi açıklayan kinetik model Daralan Çekirdek Modelidir [64]. Selestite konsantrasi taneleri yoğun yapıda küresele yakın geometrik şekildedir (Şekil 4.2). Küre şeklinde taneler, izotermal deney koşulları, CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonunun dönüşüm reaksiyonunun ilerlemesi sırasında pek değişmediği ve katı tanelerini çevreleyen sıvı film tabakasının direncini yenecek düzeyde karıştırma hızı uygulandığında SrSO_4 'ın fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimi Bağntı 4.61 şeklinde verilmiştir [64]. Bağntı 4.61'de A, Bağntı 4.62 şeklinde tanımlanmıştır.

$$1 - (1 - X_s)^{1/3} = \frac{b k_i C_{\text{CO}_3}^m}{\rho_s R_s} t = A \cdot t \quad (4.61)$$

$$A = \frac{b k_i}{\rho_s R_s} C_{\text{CO}_3}^m \quad (4.62)$$

Değişik sürelerde elde edilen X_s değerleri (Şekil 4.7) kullanılarak $1-(1-X_s)^{1/3}$ ile t arasında çizilen diyagramlarının A eğimli doğrular verdiği belirlenmiştir. Örnek olarak 313 K'de gerçekleştirilen deney sonuçlarına uygulanan $1-(1-X_s)^{1/3}$ ile t arasında çizilen diyagramlar gösterilmiştir (Şekil 4.46).



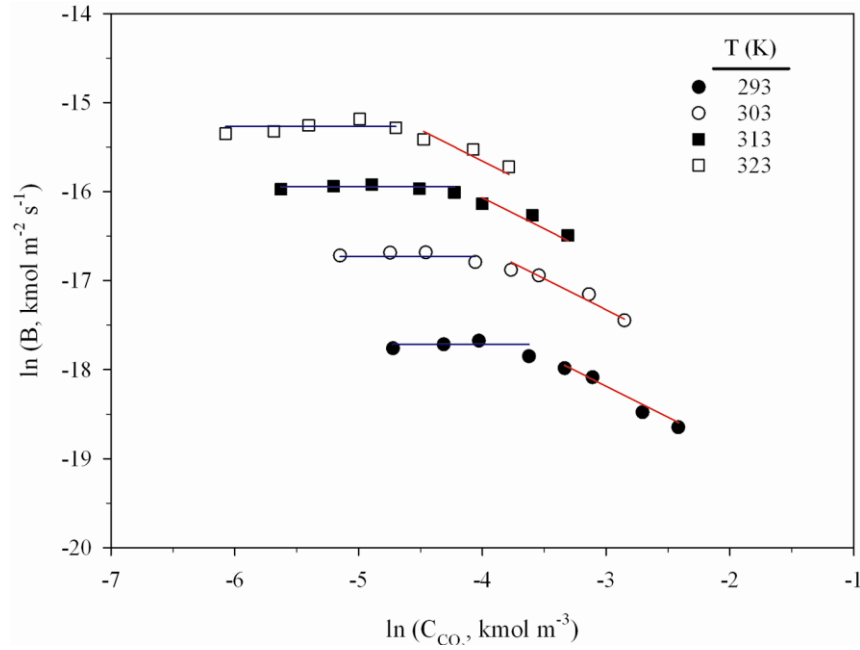
Şekil 4.46: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ün SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonlarına ait $1-(1-X_s)^{1/3}$ ile t arasında çizilen diyagramlar.

$1-(1-X_s)^{1/3}$ ile t arasında çizilen diyagramların doğrular şeklinde olması (Şekil 4.46) dönüşüm reaksiyonunun kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğinin kanıtı olmaktadır. $1-(1-X_s)^{1/3}$ ile t arasında çizilen diyagramlardan hesaplanan A ve ρ_s ($21.56 \text{ kmol m}^{-3}$) ile R_s ($1.075 \times 10^{-4} \text{ m}$) değerleri kullanılarak Bağntı 4.63'e göre B değerleri hesaplanmıştır.

$$B = A \rho_s R_s = k_i C_{\text{CO}_3}^m \quad (4.63)$$

Sabit deney sıcaklıklarındaki B değerlerinin logaritması ile C_{CO_3} değerlerinin logaritması arasında Bağıntı 4.64'e göre çizilen diyagramlar Şekil 4.47'de gösterilmiştir.

$$\ln B = \ln k_i + m \ln C_{CO_3} \quad (4.64)$$



Şekil 4.47: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $SrSO_4$ 'ın $SrCO_3$ 'a dönüşüm reaksiyonlarına ait $\ln B - \ln C_{CO_3}$ diyagramları.

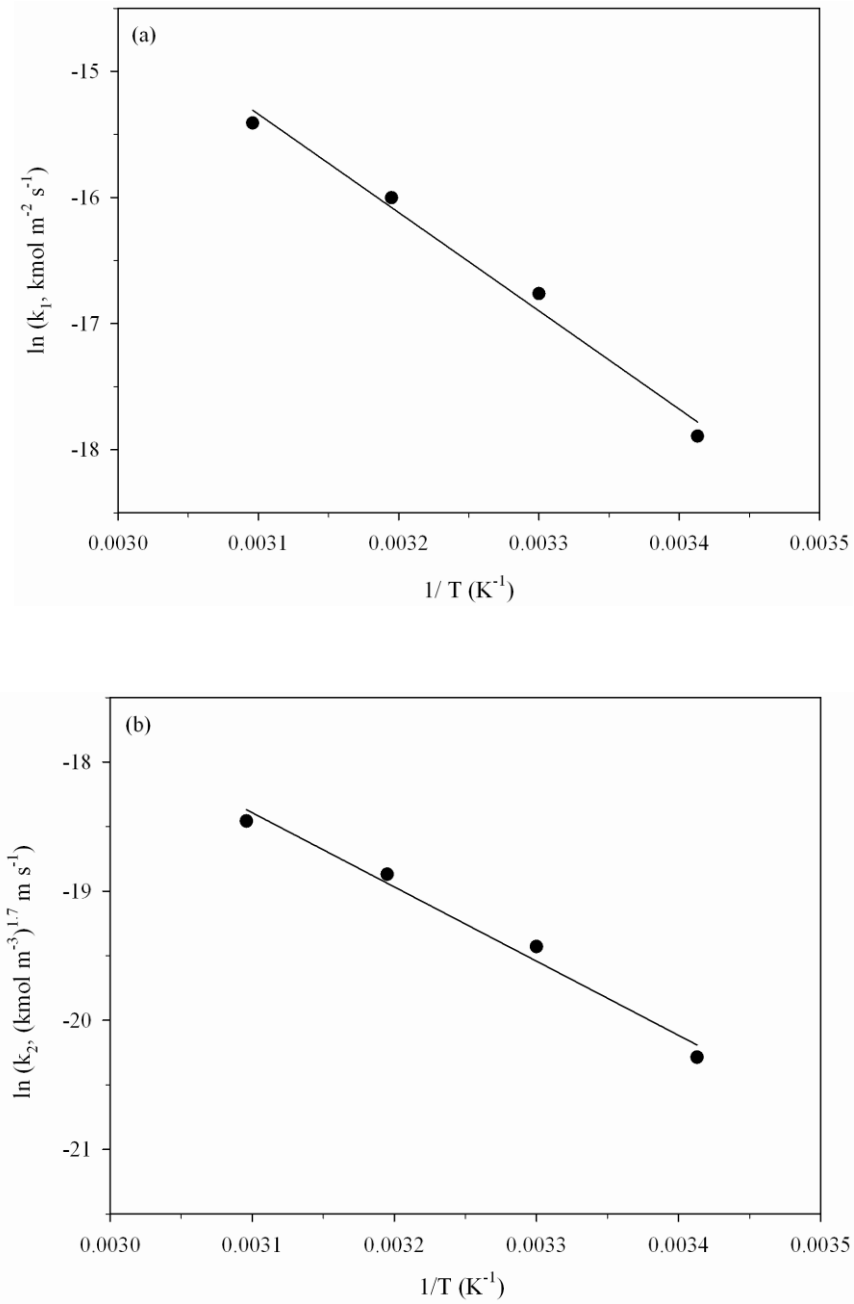
Şekil 4.47'den görüleceği üzere 323 ile 313 K sıcaklıklarda ve 1 L çözelti elde etmek için 0.10, 0.15, 0.20, 0.30 ve 0.40 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesiyle hazırlanan çözeltiler ile 303 ve 293 K sıcaklıklarda ve 1 L çözelti elde etmek için 0.10, 0.15, 0.20 ve 0.30 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesiyle hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilen deneylerde dönüşüm reaksiyon hızı CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonuna göre sıfırıncı mertebeden iken 323 ile 313 K sıcaklıklarda ve 1 L çözelti elde etmek için 0.50, 0.75 ve 1.00 mol AC'nin hidrolizlendirilerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ile 303 ile 293 K sıcaklıklarda ve 1 L çözelti elde etmek için 0.4, 0.50, 0.75 ve 1.00 mol AC'nin hidrolizlenerek çözündürülmesiyle hazırlanan çözeltilerle gerçekleştirilen deneylerde dönüşüm reaksiyon hızı CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonuna göre - 0.70'nci mertebededir. Sıfırıncı mertebe reaksiyon için her bir sabit deney sıcaklığında yatay doğruların ordinat eksenini kestiği noktalar $\ln B = \ln k_i$ ($k_i = k_1$) vermektedir. - 0.70'nci mertebeden reaksiyon için her bir sabit deney sıcaklığında elde

edilen doğruların $\ln C_{CO_3} = 0$ konumunda ordinat eksenini kestiği noktalardan $\ln k_i (k_1=k_2)$ değerleri bulunmuştur. Her bir deney sıcaklığı için bulunan $\ln k_1$ ve $\ln k_2$ değerlerinden k_1 ve k_2 değerleri hesaplanmıştır.

Kimyasal Reaksiyon Mühendisliğinde hız sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius Bağıntısı ile verilmektedir (Bağıntı 4.65) [64].

$$k_i = k_{i,0} \exp \left(-\frac{E_i}{R T} \right) \quad (4.65)$$

Sıfırıncı ve -0.70 'nci mertebeden reaksiyonlara ait aktivasyon enerjilerini (E_1 ve E_2) hesaplamak için Bağıntı 4.65'in logaritması alınmış ve $\ln k_i - 1 / T$ arasında diyagramlar çizilmiştir (Şekil 4.48).



Şekil 4.48: AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonlarına ait $\ln k_i - 1/T$ diyagramları. (a: sıfırıncı; b: - 0.70'nci mertebeden dönüşüm reaksiyonları)

Şekil 4.48'de elde edilen doğruların eğimlerinden sırasıyla sıfırıncı mertebeden reaksiyon için $E_1 = 64840 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve - 0.70'nci mertebeden reaksiyon için $E_2 = 47790 \text{ kJ kmol}^{-1}$ aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. $\ln k_i - 1/T$ doğrularının $1/T = 0$ konumunda ordinat eksenini kestiği noktalardan eksponansiyel öncesi sabitleri hesaplanmış ve sıfırıncı mertebeden reaksiyon için $k_{1,0} = 6.894 \times 10^3 \text{ kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ve - 0.70'nci mertebeden reaksiyon için $k_{2,0} = 5.64 \times 10^{-1} (\text{kmol m}^{-3})^{1.7} \text{m s}^{-1}$ değerleri

elde edilmiştir. Dönüşüm reaksiyonu için belirlenen kinetik parametreler kullanılarak sıfırcı ve -0.70 'nci mertebeden dönüşüm reaksiyonu için k_1 ve k_2 hız sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığını veren bağıntılar (Bağıntı 4.66 ve 4.67) türetilmiştir.

$$k_1 = k_{1.0} \exp\left(-\frac{E_1}{R T}\right) = 6.894 \times 10^3 \exp\left(-\frac{64840}{R T}\right) \quad (4.66)$$

$$k_2 = k_{2.0} \exp\left(-\frac{E_2}{R T}\right) = 5.64 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{47790}{R T}\right) \quad (4.67)$$

Bağıntı 4.61, sıfırcı ve -0.70 'nci mertebeden dönüşüm reaksiyonu için türetilen Bağıntı 4.66 ve 4.67 dikkate alınarak Bağıntı 4.68 ve 4.69 türetilmiştir. Bağıntı 4.68 ve 4.69 sırasıyla sıfırcı ve -0.70 'nci mertebeden dönüşüm reaksiyonu için SrSO_4 'ın fraksiyonel dönüşümünün süre ile değişimini gösteren Kinetik Model Bağıntıları olmaktadır.

$$X_s = 1 - \left(1 - \frac{6.894 \times 10^3 \exp\left(-\frac{64840}{R T}\right)}{\rho_s R_s} t\right)^3 \quad (4.68)$$

$$X_s = 1 - \left(1 - \frac{5.64 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{47790}{R T}\right)}{\rho_s R_s} C_{\text{CO}_3}^{-0.7} t\right)^3 \quad (4.69)$$

Bağıntı 4.68 (sıfırcı mertebeden reaksiyon) ve Bağıntı 4.69'da (-0.70 'nci mertebeden reaksiyon) $\rho_s = 21.56 \text{ kmol m}^{-3}$, $R_s = 1.075 \times 10^{-4} \text{ m}$, $R = 8.314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = \text{deney sıcaklıkları (K)}$, $C_{\text{CO}_3} = \text{CO}_3^{2-} \text{ iyonu konsantrasyonu (kmol m}^{-3})$ (Tablo 4.3) ve $t = \text{reaksiyon süresi (s)}$ değerlerini dikkate alarak değişik reaksiyon sürelerinde hesaplanan X_s değerleri Şekil 4.7'de Bağıntı 4.68 ve Bağıntı 4.69 için kesiksiz çizgiler olarak gösterilmiştir. Kinetik Model Bağıntı 4.68'e göre diyagramların çizilmesi sırasında reaksiyon süresi olarak reaksiyon başlangıcı ($t = 0$) ile Bağıntı 4.70'e göre hesaplanan reaksiyonun tamamlanma süresi (τ_1) dikkate alınırken Bağıntı 4.69'a göre diyagramların çizilmesi sırasında Bağıntı 4.71'e göre hesaplanan reaksiyonun tamamlanma süresi (τ_2) dikkate alınmıştır. Deneysel bulgularla Kinetik Model Bağıntılar 4.68 ve 4.69'a göre çizilen diyagramların iyi bir uyum içinde olduğu

görülmektedir. Uyumun iyi olması belirlenen kinetik parametrelerin doğruluğunu ortaya koyduğu gibi dönüşüm reaksiyon hızının kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

$$\tau_1 = \frac{\rho_s R_s}{6.894 \times 10^3 e^{-\frac{64840}{R T}}} \quad (4.70)$$

$$\tau_2 = \frac{\rho_s R_s C_{CO_3}^{0.7}}{5.64 \times 10^{-1} e^{-\frac{47790}{R T}}} \quad (4.71)$$

Farklı tane boyutunda selestit konsantresi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde (Şekil 4.9) sıfırıncı mertebeden reaksiyonun etkin olduğu deney koşulları uygulanmıştır. Dolayısıyla bu deneysel bulguların model kinetik bağıntı ile uyumluluğunu görmek için Bağıntı 4.68'in kullanılması gerekmektedir. Bağıntı 4.68'de deneylerde kullanılan selestit konsantresinin farklı tane boyut aralıklarının aritmetik ortalaması kullanılarak her bir sabit deney sıcaklığı için değişik reaksiyon sürelerinde hesaplanan X_s değerleri Şekil 4.9'da kesiksiz çizgi olarak gösterilmiştir. Şekil 4.9'dan Kinetik Model Bağıntı 4.68'e göre kesiksiz çizgi şeklinde çizilen diyagramların deney bulguları ile çok iyi bir uyum içinde olduğu ve beklenildiği üzere selestit konsantresi tanelerinin yarıçapının azalması ile reaksiyon hızının arttığı görülmektedir. Dönüşüm reaksiyon hızının selestit konsantresi tanelerinin yarıçapı ile ters orantılı olması, dönüşüm reaksiyon hızını kimyasal reaksiyonun kontrol ettiğini de kanıtlamaktadır. Çünkü ürün tabakası gözenekleri arasındaki çözeltiden reaktanın difüzyon hızının reaksiyon hızını kontrol ettiği durumda reaksiyon hızı katı reaktanın tanelerinin yarıçapının karesiyle ters orantılıdır [64].

Sıfırıncı ve -0.70 'nci mertebeden reaksiyon için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin oldukça yüksek değerlerde olması ve dönüşüm reaksiyon hızının selestit konsantresi tanelerinin yarıçapı ile ters orantılı olarak değiştiğinin belirlenmiş olması dönüşüm reaksiyonunun kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğinin önemli kanıtları olmaktadır.

Daralan Çekirdek Modeline göre Bağıntı 4.61, CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonunun sabit kaldığı kabulüne göre türetilmiştir. Reaksiyon 4.28'e göre $SrSO_4$ 'ın $SrCO_3$ 'a dönüşümü sırasında reaksiyona giren CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonunun ne oranda

değiştiğinin teyit edilmesi gerekmektedir. CO_3^{2-} iyonlarının dönüşüm reaksiyonuna girmesi ile Reaksiyon 4.18 şeklindeki reaksiyonun denge durumu bozulmakta ve bunun sonucu olarak tekrar denge durumunu oluşturmak için hızlı bir şekilde çözeltideki HCO_3^- iyonları NH_3 molekülleri reaksiyona girerek CO_3^{2-} iyonları oluşturmaktadır. Reaksiyon 4.18'e göre HCO_3^- iyonlarının NH_3 molekülleri ile reaksiyona girmesi sonucu bu kez Reaksiyon 4.19 şeklindeki reaksiyonun denge durumu bozulmaktadır. Bunun sonucu olarak H_2CO_3^* molekülleri NH_3 molekülleri ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek HCO_3^- iyonlarını oluşturmaktadır. Bu açıklamalardan anlaşılacağı üzere Reaksiyon 4.28, 4.18 ve 4.19 aynı anda etkin olmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucu çözeltilerdeki CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonunun ne şekilde değiştiğini belirlemek amacı ile en düşük ve en yüksek deney sıcaklıkları olan 293 ve 323 K sıcaklıklarda ve 1 L çözelti hazırlarken hidrolizlendirilerek çözündürülen en düşük ve en yüksek AC miktarları olan 0.10 ve 1.00 mol AC miktarlarının kullanıldığı deneyler dikkate alınmıştır. Dönüşüm reaksiyonu başlangıcında ($X_s = 0$) çözeltide bulunan CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonları Tablo 4.3'den alınarak Tablo 4.11'de gösterilmiştir. Dönüşüm reaksiyonu tamamlandığında ($X_s = 1$) çözeltide bulunan CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonlarını hesaplamak için Reaksiyon 4.8 ve 4.9 için Tablo 4.2'deki denge sabitlerinden Reaksiyon 4.18 ve 4.19 için denge sabitleri hesaplanmıştır. Reaksiyon 4.18 ve 4.19'un denge sabitleri, Reaksiyon 4.18, reaksiyonlarda yer alan maddelerin başlangıç konsantrasyonları ile reaksiyon stokiometrilere ve $X_s = 1$ alınarak oluşturulan iki bilinmeyenli bağıntılar bilgisayar ortamında çözülmüştür. $X_s = 1$ durumunda çözeltide bulunan CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonları da Tablo 4.11'de gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Dönüşüm reaksiyonu başlangıcında ve tamamlandığında çözeltide bulunan CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonları.

Sıcaklık (K)	1 L çözeltide çözündürülen AC miktarı (mol)			
	0.10		1.00	
	X _S			
	0	1	0	1
	CO ₃ ²⁻ iyonu konsantrasyonu (mol L ⁻¹)			
293	0.0089	0.0074	0.0891	0.0875
323	0.0023	0.0019	0.0227	0.0223

Tablo 4.11'in incelenmesinden görüleceği üzere dönüşüm reaksiyonunun başlangıcı ile tamamlanması arasında CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonunun değişimi beklenildiği üzere 1 L çözelti hazırlamak için 0.10 mol AC'nin hidrolizlendirilerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin kullanıldığı deneylerde her iki deney sıcaklığında % 17 civarında olurken 1 L çözelti hazırlamak için 1.00 mol AC'nin hidrolizlendirilerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin kullanıldığı deneylerde ise % 1.70 civarında olmaktadır. Uygulanan deney sıcaklıklarında ve düşük CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonlarında dönüşüm reaksiyonunun sıfırıncı mertebeden olduğu dikkate alınırsa Bağntı 4.61'in türetilmesi sırasında CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine etkisi olmadığı için CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun dönüşüm reaksiyonu başlangıcı ile tamamlanması sırasındaki değişiminin % 17 olsa dahi hiç bir etkisi olmamaktadır. Uygulanan deney sıcaklıklarında ve yüksek CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonlarında dönüşüm reaksiyonunun – 0.70'nci mertebeden olduğu dikkate alınırsa Bağntı 4.61'in türetilmesi sırasında CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine etkisinin olduğu ancak dönüşüm reaksiyonu başlangıcı ile tamamlanması sırasındaki değişiminin % 1.70 civarında olması nedeniyle oluşabilecek matematiksel işlem hatasının deney koşulları içinde ihmal edilebilecek boyutta olduğu görülmektedir. Bu nedenle sıfırıncı ve – 0.70'nci mertebeden hız bağıntıları için türetilen Kinetik Model Bağntı 4.68 ve 4.69'un kullanılması ile çizilen $X_s - t$ diyagramları deney bulguları ile uyumu oldukça iyi olmaktadır.

Zorağa ve Kahruman [39] selestit konsantresindeki SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümünü 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 ve 1.50 mol AC'nin 1 L çözelti oluşturacak şekilde

hidrolizlenerek çözündürülmesiyle elde edilen çözeltilerde incelemiştir. Dönüşüm reaksiyon hızının çözeltide mevcut CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun artması ile azaldığını belirlemişler ve -0.50 'inci mertebeden CO_3^{2-} iyonu konsantrasyon bağımlılığının olduğunu belirlemişlerdir. Dönüşüm reaksiyonunun kimyasal reaksiyon kontrolünde ilerlediğini ve reaksiyon için $41950 \text{ kJ kmol}^{-1}$ aktivasyon enerjisi değerini önermişlerdir. Mertebe olarak -0.50 ve aktivasyon enerjisi olarak belirledikleri $41950 \text{ kJ kmol}^{-1}$ değerleri bu çalışmada bulunan sırasıyla -0.70 ve $47790 \text{ kJ kmol}^{-1}$ değerleri ile iyi bir uyum içindedir.

Iwai ve Toguri [10] selestitin SrCO_3 'a dönüşümünü Na_2CO_3 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çözeltiler kullanarak bu çalışmaya göre daha yüksek pH değerlerinde incelemiştir. Reaksiyon başlangıcında dönüşüm reaksiyon hızının SrSO_4 'ın çözünme hızı ile kontrol edildiğini ve bu nedenle CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine bir etkisinin olmadığını (sıfırıncı mertebe reaksiyon) belirlemişlerdir. Reaksiyonun ilerlemesi ile birlikte SrSO_4 taneleri etrafında yoğun bir SrCO_3 tabakasının oluştuğunu ve bunun sonucu olarak da hızı belirleyen adımın oluşan SrCO_3 tabakasının gözenekleri arasından SO_4^{2-} iyonlarının difüzyon hızı olduğunu belirlemişlerdir. Artan CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonu ile dönüşüm reaksiyon hızındaki düşüşü oluşan SrCO_3 'ın morfolojisindeki değişim şeklinde açıklamışlardır. Katı reaktan tanelerinin yüzeyinde meydana gelen dönüşüm reaksiyonu için $71500 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve difüzyon kontrollü reaksiyon için $64100 \text{ kJ kmol}^{-1}$ aktivasyon enerjisi değerleri önermişlerdir.

Castillejos ve diğerleri [12] Na_2CO_3 'ın suda çözündürülmesi ile elde edilen çözeltiler kullanarak SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu üzerine karıştırma hızının, tane boyut aralığının, çözeltideki Na_2CO_3 ve Na_2SO_4 konsantrasyonlarının, sıcaklığın, pH'nın ve katı / sıvı oranının etkilerini incelemiştir. Dönüşüm reaksiyonunun topokimyasal bir reaksiyon olduğunu ve hızı belirleyen adımın CO_3^{2-} iyonlarının oluşan SrCO_3 ürün tabakasının gözenekleri arasındaki çözeltiden difüzyon hızı olduğunu önermişlerdir. Dönüşüm reaksiyon hızının artan sıcaklık ve azalan tane boyutu ile birlikte arttığını belirlemişlerdir. Difüzyon kontrollü dönüşüm reaksiyonu için $70000 \text{ kJ kmol}^{-1}$ aktivasyon enerjisi değeri hesaplamışlardır. Iwai ve Toguri [10] ile Castillejos ve diğ.'nin [12] sırasıyla önerdikleri 64100 ve $70000 \text{ kJ mol}^{-1}$

aktivasyon enerjisi değerleri birbirine yakın değerlerdir. Difüzyon kontrollü reaksiyonlarda dönüşüm reaksiyon hızının sıcaklığa bağımlılığının az olması ve dolayısı ile aktivasyon enerjisi değerlerinin de düşük değerde olması gerekmektedir. Bu nedenle, Castillejos ve diğ. [12] difüzyona dayalı reaksiyon için belirledikleri yüksek aktivasyon enerjisi değerini oluşan SrCO_3 tabakasının çok yoğun yapıda olmasına bağlamışlardır. Efektif difüzyon katsayısını oldukça küçük değerler olan 1.2×10^{-13} ile $6.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ değerleri arasında değiştiğini hesaplamışlardır.

Bingöl ve diğ.'nin [16] bulguları Iwai ve Toguri [10] ile Castillejos ve diğ.'nin [12] bulguları ile benzerdir. Bingöl ve diğ. dönüşüm reaksiyonunun 333 K'de 14400 s süre sonunda tamamlandığını belirlemişler ve dönüşüm reaksiyonunun kinetiğini belirlemek için nöral model kullanmışlardır.

Zeebe [67] suda çözünmüş halde bulunan karbonat bileşenlerinin difüzyon katsayılarını Moleküler Dinamik Simulasyon Yöntemini kullanarak incelemiş ve sıcaklık ile izotopik kütleye olan bağımlılıklarını belirlemiştir. 273 ile 373 K sıcaklık aralığında suda çözünmüş CO_2 , HCO_3^- ve CO_3^{2-} 'in difüzyon sabitlerini hesaplamak için bağıntılar önermiştir. Difüzyon sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığı genelde Stokes – Einstein Bağıntısı (Bağıntı 4.72) kullanılarak hesaplanmaktadır [67].

$$D(T) = \frac{k_B T}{6 \pi \eta(T) R'} \quad (4.72)$$

Eğer herhangi T_1 sıcaklığındaki difüzyon katsayısı ($D(T_1)$) biliniyorsa Bağıntı 4.72 kullanılarak herhangi bir T sıcaklığındaki difüzyon katsayısı ($D(T)$) Bağıntı 4.73'den hesaplanmaktadır.

$$D(T) = D(T_1) \frac{\eta(T_1) T}{\eta(T) T_1} \quad (4.73)$$

η 'nın sıcaklığa bağımlılığı Bağıntı 4.74 ile verilmektedir.

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{E_v}{RT}\right)} \quad (4.74)$$

Bağıntı 4.74'de E_v kayma vizkozitesi için aktivasyon enerjisini göstermektedir. Bağıntı 4.74'ün Bağıntı 4.72'de yerine konması ile Bağıntı 4.75 elde edilmektedir.

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_0 R'} e^{\left(-\frac{E_V}{RT}\right)} = D'_0 T e^{\left(-\frac{E_V}{RT}\right)} \quad (4.75)$$

Bağıntı 4.75'in difüzyon sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığını Arrhenius Bağıntısı şeklinde gösterilen bağıntı şekline dönüştürülmesi ile difüzyon hızı kontrollü reaksiyon için aktivasyon enerjisinin (E_D) kayma vizkozitesi aktivasyon enerjisi (E_V) ile ilişkisini gösteren Bağıntı 4.76 türetilmektedir.

$$E_D = E_V + R T \quad (4.76)$$

Bağıntı 4.76'dan $E_V \gg RT$ durumunda $E_D \cong E_V$ olduğu görülmektedir.

Zeebe [67] Moleküler Dinamik Simulasyon Yöntemine göre CO_2 , HCO_3^- ve CO_3^{2-} 'ın difüzyon sabitlerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplamış ve aşağıdaki Kuvvet Kuralı Bağıntısı (Bağıntı 4.77) şeklinde vermiştir.

$$D_i = D_i^0 \left[\left(\frac{T}{T_i} \right) - 1 \right]^{\gamma_i} \quad (4.77)$$

Bağıntı 4.77'deki D_i^0 , T_i ve γ_i karbonat bileşenleri için uygunluk parametrelerini göstermektedir. 273 – 373 K sıcaklık aralığında CO_3^{2-} iyonları için uygunluk parametreleri Zeebe [67] tarafından $D_{\text{CO}_3}^0 = 5.4468 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $T_{\text{CO}_3} = 210.2646 \text{ K}$ ve $\gamma_{\text{CO}_3} = 2.1929$ olarak önerilmiştir. Zeebe [67] Moleküler Dinamik Simulasyon Yöntemine göre hesapladığı CO_3^{2-} iyonlarının difüzyon sabitinin iletkenlik ve viskozite ölçümlerine göre hesaplanan difüzyon sabiti değerleri ile iyi bir uyum içinde olduğunu belirtmiştir.

CO_3^{2-} iyonları için önerilen uygunluk parametreleri ve Bağıntı 4.77 kullanılarak 293 ve 323 K sıcaklıklar için D_{CO_3} değerleri 7.04×10^{-10} ve $1.39 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Bağıntı 4.77'nin Arrhenius Bağıntısı şeklinde yazılması ile Bağıntı 4.78 elde edilmiştir.

$$E_D = \frac{\gamma_{\text{CO}_3} R T^2}{T - T_{\text{CO}_3}} \quad (4.78)$$

CO_3^{2-} iyonları için Zeebe [67] tarafından önerilen uygunluk parametreleri ve bu çalışmadaki deneylerde uygulanan en düşük ve yüksek sıcaklıklar olan 293 ve 323 K değerleri Bağıntı 4.78'de yerine konarak difüzyona dayalı reaksiyon için aktivasyon enerjisi sırasıyla $18920 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve $16870 \text{ kJ kmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Zeebe'nin [67] önerdiği bağıntıdan hesaplanan 18920 ve $16870 \text{ kJ kmol}^{-1}$ şeklindeki aktivasyon enerjisi değerleri difüzyon hızı kontrolünde gerçekleşen bir reaksiyon için olması gereken makul değerlerdir. Çözelti içinde iyonların difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi düşük olduğu için difüzyon hızının sıcaklığa bağımlılığı da az olmaktadır.

Dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan SrCO_3 'ın gözenekleri çözelti ile dolmaktadır. Gözeneklerdeki çözelti içinde CO_3^{2-} ve SO_4^{2-} iyonlarının ters akım difüzyonu söz konusudur. Kimyasal Reaksiyon Mühendisliğinde gözeneklerdeki çözelti içinde iyonların difüzyon sabiti efektif difüzyon sabiti ($D_{i,ef}$) olarak tanımlanmaktadır ve gözeneklilik (ε') ile labirent faktörünün (λ') veya tortuositenin (τ') bir fonksiyonu olarak verilmektedir (Bağıntı 4.79).

$$D_{i,ef} = D_i \frac{\varepsilon'}{\tau'} = D_i \varepsilon' \lambda' \quad (4.79)$$

$\varepsilon' < 1$ ve $\lambda' < 1$ veya $\tau' > 1$ olduğundan daima $D_{i,ef} < D_i$ olmaktadır. Çözeltideki iyonların oluşan ürün tabakasının gözenekleri içindeki çözeltide difüzyon hızı Fick Bağıntısı ile verilmekte ve sabit deney sıcaklığında $D_{i,ef}$ ve reaktan olarak davranan iyonunun konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişmektedir [67]. Bu çalışmada sabit deney sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde dönüşüm reaksiyon hızının artan CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonu ile birlikte değişmediği (sıfırıncı mertebeden reaksiyon) gibi azalma da (-0.70 'nci mertebeden reaksiyon) göstermektedir. Bu bulguya göre difüzyon kontrollü bir reaksiyondan söz etmek mümkün olmamaktadır. Her iki mertebe için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin yeterince büyük değerlerde olması ve sabit sıcaklık ile sabit CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunda farklı tane boyutunda selestit konsantresi ile gerçekleştirilen deneylerde dönüşüm reaksiyon hızının tanelerin yarıçapı ile ters orantılı olarak değişmesi (Şekil 4.9) de dönüşüm reaksiyonunun kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğinin açık bir kanıtı olmaktadır. Difüzyon kontrollü bir reaksiyonda reaksiyon hızı tanelerin yarıçapının karesi ile ters orantılı olarak değiştiği şeklindeki bulgu bu çalışmada elde edilmemiştir.

Bağıntı 4.79, $D_{i,ef}$ 'nin gözeneklilik ve tortuositenin bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. Gözeneklilik ve tortuosite yüksek sıcaklıkta oluşan reaksiyonlarda sinterlenme nedeni ile önemli derecede değişikliğe uğramaktadır. Ancak çözelti içinde düşük sayılabilecek sıcaklıklarda oluşan gözenekli yapının deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklıklardan etkilenecek önemli değişime uğramasını beklememek gerekmektedir.

4.5.2. Diamonyum Okzalat Monohidratın Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Stronsiyum Okzalat Monohidrata Dönüşüm Reaksiyonunun Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi

$SrSO_4$ 'ın $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan nötr çözeltilerde reaksiyon ürünü olarak oluşan $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın çözünürlüğü oldukça düşüktür. Bu nedenle Sr elementi dönüşüm reaksiyonu sırasında çözeltiye geçmemekte bilakis katı ürün olarak oluşan $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ içinde yer almaktadır. Dönüşüm reaksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli itici gücü Sr^{2+} iyonlarının $C_2O_4^{2-}$ iyonlarına ilgisinin SO_4^{2-} iyonlarına ilgisinden fazla olması oluşturmaktadır.

Şekil 4.14 veya 4.15'deki $X_s - t$ diyagramları reaksiyon başlangıcında yaklaşık % 10 – 15 dönüşüm değerlerine erişinceye kadar reaksiyonun hızla gerçekleştiğini ve $SrSO_4$ tanelerinin yüzeyini $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ kapladığından itibaren reaksiyonun ya çok yavaş ilerlemeye devam ettiğini veya reaksiyonun birdenbire durma noktasına geldiğini göstermektedir. Tüm reaksiyon sıcaklıklarında ve $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın çözündürülmesiyle hazırlanan çözeltilerde birbiri ile uyum içinde sistematik $X_s - t$ diyagramları elde etmek mümkün olmamıştır. Bunun nedeni oluşan $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın $SrSO_4$ tane yüzeylerini oluştur oluşturmaz örtmeye başlaması, örtmenin gelişigüzel olması ve çöken $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ tanelerinin aralarında boşluk bırakmayacak şekilde birbiri ile sıkı bir yapı oluşturarak kenetlenmesidir. Bu davranışı gözlemlemek için $Sr(NO_3)_2$ 'tan $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ oluşumu için gerekli $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın stokiometrik miktarının 3 katının kullanıldığı çözeltiye $Sr(NO_3)_2$ eklenmiştir. Kristallenen $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ 'ın G – 3 Gooch krozesinden çok zor süzülmesi çöken tanelerin çok ince yapılı ve birbirine sıkıca kenetlenmiş olduğunu göstermiştir.

Daralan Çekirdek Modeline göre katı reaktan tanelerini çevreleyen gözenekli yapıdaki ürünün gözenekleri arasından iyonların difüzyon hızını dikkate alarak küresel taneler

için model kinetik bağıntı türetmek mümkündür. Türetilen bağıntının geçerli olabilmesi için oluşan gözenekli yapıdaki ürün tabakasının gözenek yapısının (gözeneklilik, tortusite faktörü, labirent faktörü) reaksiyonun ilerlemesi sırasında değişmemesi gerekmektedir. Model kinetik bağıntıya göre küresel taneler için dönüşüm hızı sabit sıcaklıkta reaktan tanelerinin karesiyle ters orantılı olarak değişmektedir. Elde edilen düşük dönüşüm değerlerinden dolayı sıcaklık ve $C_2O_4^{2-}$ iyonu konsantrasyon değişimlerine bağlı olarak sistematik $X_s - t$ bağıntılarının elde edilmemiş olması kinetik model bağıntısının türetilmesine olanak tanımamıştır. Buna bağlı olarak etkin difüzyon katsayısı ve aktivasyon enerjisi gibi kinetik parametreler belirlenememiştir. Reaksiyon hızının katı reaktan tane boyutuna olan bağımlılığını belirlemek de mümkün olmamıştır.

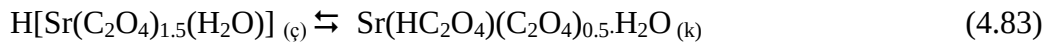
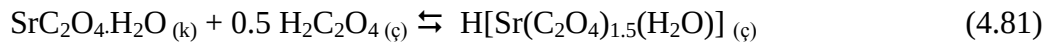
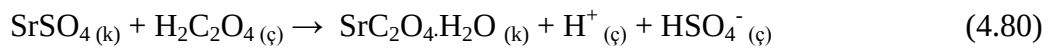
4.5.3. Okzalik Asidin Suda Çözündürülmesi İle Hazırlanan Çözeltilerde Stronsiyum Sülfatın Asidik Stronsiyum Okzalata Dönüşüm Reaksiyonunun Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi

$SrSO_4$ 'ın $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'a dönüşüm reaksiyonu sırasında oluşan ara reaksiyon ürünü $SrC_2O_4.H_2O$ 'ın çözünürlüğü (298 K'de $K_{Sp,SrC_2O_4.H_2O} = 5 \times 10^{-8}$ [53]) bilinirken $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'ın çözünürlüğü hakkında literatürde herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

$SrSO_4$ 'ın $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'a dönüşüm reaksiyonu için itici güç Sr^{2+} iyonlarının $C_2O_4^{2-}$ iyonlarına ilgisinin SO_4^{2-} iyonlarına nazaran daha fazla olmasıdır. Gözeneksiz (yoğun) yapıdaki $SrC_2O_4.H_2O$ 'ın ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'ın reaktan tanelerinin yüzeylerinde yoğun bir şekilde çökmesi durumunda sıvı reaktan $H_2C_2O_4$ 'ın katı reaktan $SrSO_4$ ile temasının kesilmesi ve bunun sonucu olarak dönüşüm reaksiyonunun durması gerekmektedir. Dönüşüm reaksiyonunun ilerlemesi için oluşan ara katı ürün $SrC_2O_4.H_2O$ 'ın $H_2C_2O_4$ ile reaksiyona girerek çelat bileşiği ($H[Sr(C_2O_4)_{1.5}(H_2O)]$) şeklinde çözünmesi ve $SrSO_4$ tanelerinin yüzeylerini terk ederek çözeltiliye geçmesi gerekmektedir. Reaksiyon ilerledikçe çözeltideki $H[Sr(C_2O_4)_{1.5}(H_2O)]$ 'ın konsantrasyonu gittikçe artmaktadır. $H[Sr(C_2O_4)_{1.5}(H_2O)]$, çözeltideki konsantrasyonu doyumluk konsantrasyonuna eriştiğinde çökerek çözeltiden katı halde ayrılmaktadır.

SrSO₄ tane yüzeylerindeki SrC₂O₄.H₂O'nun Reaksiyon 4.81'e göre çözünmesi çözeltideki çelat bileşiğinin konsantrasyonunun denge konsantrasyonuna erişmesiyle durmaktadır. Reaksiyonun durma nedeni SrC₂O₄.H₂O'nun SrSO₄ tanelerinin yüzeylerinde yoğun ince tabaka oluşturmastır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan X_s – t diyagramlarının artan reaksiyon süresi ile birlikte neredeyse yatay duruma gelmesi çözeltideki H[Sr(C₂O₄)_{1.5}(H₂O)] ile katı SrSO₄ reaktan tanelerinin yüzeylerinde ince tabaka halinde çöken SrC₂O₄.H₂O arasında bir denge söz konusu olması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Dönüşüm reaksiyonu, Reaksiyon 4.80 ve 4.81'in birbirini takip etmesi ile H[Sr(C₂O₄)_{1.5}(H₂O)]'ın doygunluk konsantrasyonuna kadar topokimyasal olarak Daralan Çekirdek Modeline göre devam etmektedir. Küresele yakın geometride konsantre selestit taneleri, izotermal deney koşulları, H₂C₂O₄'ın konsantrasyonunun dönüşüm reaksiyonu sırasında pek değişmediği (stokiometrik oranın çok üzerinde H₂C₂O₄ kullanılması) ve taneleri çevreleyen sıvı film tabakasının direncinin bertaraf edildiği karıştırma hızlarının uygulandığı durumda Reaksiyon 4.80 ve 4.81 birbirini takip ederek oluşmakta ve Reaksiyon 4.82 şeklindeki denge reaksiyonunun denge koşulları bozulduğu için çözeltide mevcut H⁺ ve HC₂O₄⁻ iyonları H₂C₂O₄ oluşturmaktadır. Çözeltideki H[Sr(C₂O₄)_{1.5}(H₂O)], konsantrasyonu doygunluk konsantrasyonuna eriştiğinde Reaksiyon 4.83'e göre çözelti içinde çökmektedir.



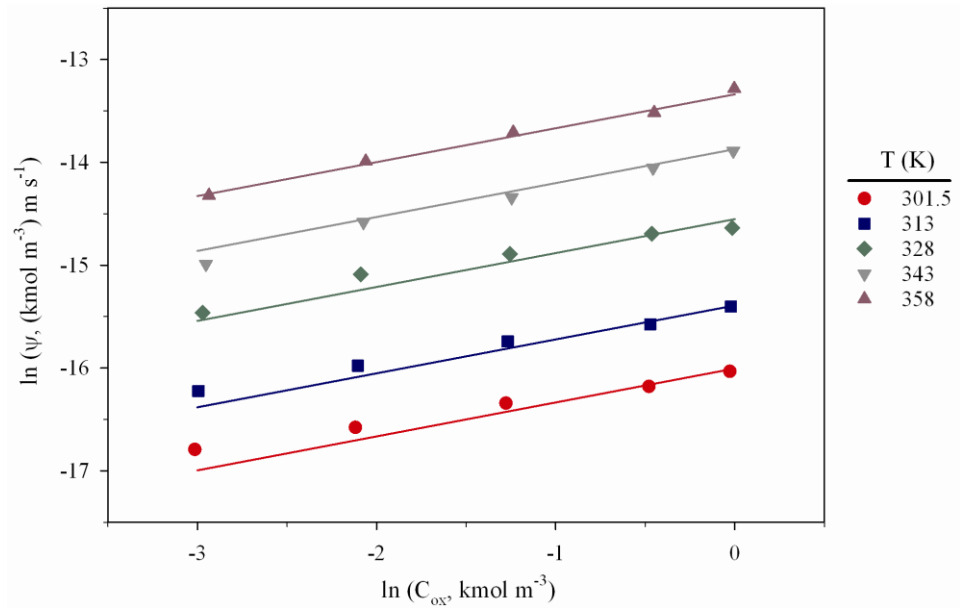
Reaksiyon 4.80 ve 4.81 katı reaktan tanelerinin yüzeylerinde oluşurken Reaksiyon 4.82 ve 4.83 çözelti içinde oluşmaktadır. Dönüşüm reaksiyonu başlangıcında Reaksiyon 4.80'e göre SrSO₄ tane yüzeylerinde SrC₂O₄.H₂O oluşurken Reaksiyon 4.81'e göre tükenmektedir. SrC₂O₄.H₂O'nun H₂C₂O₄içeren çözeltilerdeki çözünürlüğünden dolayı belli bir incelikte SrC₂O₄.H₂O tabakası oluşuncaya kadar dönüşüm reaksiyonu kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşmektedir. Reaksiyon

4.80'e göre SrSO_4 'ın yok olma hızı Daralan Çekirdek Modeline göre Bağntı 4.84 şeklinde türetilmiştir.

$$1 - (1 - X_s)^{\frac{1}{3}} = \frac{k_1 C_{\text{ox}}^p}{\rho_s R_s} t = \frac{\psi}{\rho_s R_s} t = \omega t \quad (4.84)$$

Şekil 4.41'de gösterilen $X_s - t$ diyagramlarındaki veriler kullanılarak dönüşüm reaksiyonu başlangıcında $1 - (1 - X_s)^{1/3}$ ile t arasında çizilen diyagramlardan elde edilen doğruların eğimleri (ω), yoğunluğu ($\rho_s = 21.56 \text{ kmol m}^{-3}$) ve tane boyutu ($R_s = 1.075 \times 10^{-4} \text{ m}$) değerleri kullanılarak ψ değerleri hesaplanmıştır.

Her bir sabit deney sıcaklığı için $\ln \psi$ ile $\ln C_{\text{ox}}$ arasında çizilen diyagramlar birbirine paralel doğrular vermiştir (Şekil 4.49).

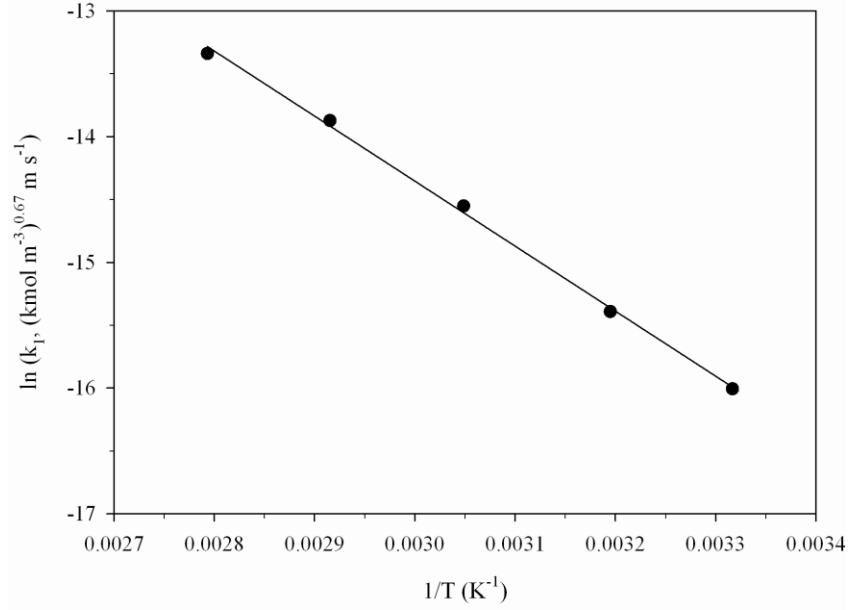


Şekil 4.49: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln \psi - \ln C_{\text{ox}}$ diyagramları.

Şekil 4.49'daki doğruların eğiminden mertebeye ($p = 0.33$) ve diyagramların $\ln C_{\text{ox}} = 0$ konumunda ordinat eksenini kestiği noktalardan her bir deney sıcaklığı için hız sabitleri (k_1) hesaplanmıştır. k_1 'in Arrhenius Bağntısına [64] göre ifadesinin logaritması Bağntı 4.85 şeklinde verilmiştir.

$$\ln k_1 = \ln k_{1,0} - \frac{E_1}{RT} \quad (4.85)$$

$\ln k_1$ ile $1/T$ arasında çizilen diyagramın eğiminden $E_1 = 43000 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve $1/T = 0$ konumunda doğrunun ordinat eksenini kestiği noktadan $k_{1,0} = 3.21 (\text{kmol m}^{-3})^{0.67} \text{ m s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.50).



Şekil 4.50: H₂C₂O₄'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO₄'ün Sr(HC₂O₄)(C₂O₄)_{0.5}.H₂O'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln k_1 - 1/T$ diyagramı.

$k_{1,0}$ ve E_1 değerleri Bağntı 4.84'de yerine konarak ve bağıntının yeniden düzenlenmesi ile Bağntı 4.86 türetilmiştir.

$$X_s = 1 - \left[1 - \frac{3.21e^{-43000/RT} C_{ox}^{0.33}}{(21.56)(1.75 \times 10^{-4})} t \right]^3 \quad (4.86)$$

Model kinetik bağıntı 4.86'ya göre değişik reaksiyon süreleri için hesaplanan X_s değerleri Şekil 4.41'de gösterilmiştir ve dönüşüm reaksiyonunun başlangıç sürelerinde uyumun iyi olduğu ve belli bir düşük dönüşümden sonra deneysel bulguların model kinetik bağıntı değerlerinden saptığı görülmektedir. Model kinetik bağıntı 4.86'dan elde edilen verilerin dönüşüm reaksiyonu başlangıcında kısa süreler için geçerli olması Reaksiyon 4.80 sırasında oluşan SrC₂O₄.H₂O'ın SrSO₄ tanelerini ince bir tabaka halinde çevrelemeye başlayarak dönüşüm reaksiyonunun ilerleme hızını düşürmeye başlamasından kaynaklanmaktadır. SrC₂O₄.H₂O'ın oluşum hızının Reaksiyon 4.81'e

göre çözünme hızından büyük olması durumunda SrSO_4 tanelerinin yüzeyinde ince bir tabaka halinde $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın birikmesine neden olmaktadır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Reaksiyon 4.81'e göre çözünerek yavaş bir şekilde çözeltiye geçmesi ile dönüşüm reaksiyonu ilerlemeye devam etmektedir. Dönüşüm reaksiyonu sırasında SrSO_4 'taki SO_4^{2-} iyonları HSO_4^- iyonları ve stronsiyum iyonları nötral çelat bileşiği ($\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$) halinde çözeltiye geçmektedir. Dönüşüm reaksiyonunun fraksiyonel dönüşümü çözeltiye geçen SO_4^{2-} iyonundaki S ve çelat bileşiğindeki Sr elementine göre hesaplandığında (X_s ve X_{Sr}) X_s 'nin X_{Sr} 'dan daha büyük olduğu görülmektedir (Şekil 4.41). Çözeltideki S ve Sr elementlerinin her ikisi de SrSO_4 'tan geldiğine göre bu farklılık Sr'ın az bir bölümünün çözelti yerine SrSO_4 taneleri yüzeyinde ince bir tabaka oluşturan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'da bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Reaksiyon 4.80 yukarıda açıklanan bulgular dikkate alınarak ve Reaksiyon 4.81 ise çözünmenin $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in konsantrasyonu ile orantılı olarak artması nedeni ile yazılmıştır. Reaksiyon 4.80'e göre $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yerine $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşması durumunda Reaksiyon 4.81'in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in konsantrasyonu ile orantılı olarak çözünürlük göstermesi söz konusu olmamakta ve bunun sonucu olarak reaksiyon hızının sıfırıncı mertebeden olması gerekmektedir. Reaksiyon 4.80 ve 4.81'e göre $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tükendikçe çözeltide bulunan H^+ ve HC_2O_4^- Reaksiyon 4.82'ye göre $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oluşturmaya devam etmektedir. Çözeltideki çelat bileşiğinin konsantrasyonunun doygunluk konsantrasyonuna erişmesi durumunda ise Reaksiyon 4.83'e göre $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ çökerek SrSO_4 katı reaktan taneleri yanında çökelti şeklinde oluşmaktadır.

Dönüşüm reaksiyonu başlangıçta kısa bir süre $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşumu ve oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyona girerek nötral çelat bileşiği ($\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$) olarak çözeltiye geçmesi şeklinde kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşmektedir. Ancak belli bir reaksiyon süresinden sonra reaksiyon 4.80'e göre oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Reaksiyon 4.81'e göre hemen çözünmediğinden katı reaktan tanelerinin yüzeyinde ince bir tabaka halinde çökerek birikmeye devam etmekte ve kalıcı bir tabaka oluşturmaya başlamaktadır. Katı reaktan tanelerinin yüzeyi tamamen $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile kaplanıncaya kadar kimyasal reaksiyon Reaksiyon

4.80 ve 4.81'in hız kontrolünde birlikte (karışık kontrol mekanizması) ilerlemektedir. Katı reaktan tanelerinin yüzeyleri tamamen $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile kaplandıktan sonra Reaksiyon 4.81 hızı belirleyen yavaş adım olduğu için başlı başına hızı kontrol etmeye başlamaktadır. Dönüşüm reaksiyonunun bu aşamasında Reaksiyon 4.81'e göre çözünen $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hızlı bir şekilde gerçekleşen Reaksiyon 4.80 tarafından oluşturulmaktadır. Reaksiyon 4.81 denge reaksiyonu olduğu için hızı ilerleyen reaksiyon sürelerinde gittikçe yavaşlamakta ve oluşan çelat bileşiğinin konsantrasyonu denge konsantrasyonuna geldiğinde durmaktadır. Reaksiyon 4.81 için itici güç, nötral çelat bileşiğinin denge konsantrasyonu ile o anda çözeltideki konsantrasyonu arasındaki farktır.

Yukarıdaki açıklamalar ışığında $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Reaksiyon 4.81'e göre çözünerek çözeltiliye geçmesi Reaksiyon 4.80'e göre yavaş gerçekleştiğinden Reaksiyon 4.81 başlı başına hızı belirleyen adım olmaktadır. Reaksiyon 4.81'e göre $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünme hızı Daralan Çekirdek Modeline göre Bağntı 4.87 şeklinde yazılmıştır.

$$\frac{\rho_s R_s}{3(1 - X_{\text{Sr}})^{2/3}} \frac{dX_{\text{Sr}}}{dt} = 2 k_2 C_{\text{ox}}^q - k_2' C_{\text{Ch}} \quad (4.87)$$

Bağntı 4.87, Reaksiyon 4.81'in non-elementer bir reaksiyon olduğu (stokiyometrik katsayı ile mertebenin aynı olmaması), ileriye doğru olan reaksiyon hız bağıntısının $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın konsantrasyonuna (C_{ox}) bağımlı olduğu (q 'nci mertebeden reaksiyon), geriye doğru olan reaksiyonun hız bağıntısının çözeltideki çelat bileşiğinin konsantrasyonuna (C_{Ch}) doğrusal bağımlı olduğu (1.'nci merteben reaksiyon), SrSO_4 'tan gelen Sr elementinin hem katı ürün olan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ta ve hem de çözeltide çözülmüş halde bulunan $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ 'ta yer aldığı, hız bağıntısında çelat bileşiğinin çözeltideki konsantrasyonunun söz konusu olması nedeniyle fraksiyonel dönüşümün çözeltiliye geçen Sr elementine göre (X_{Sr}) ifade edilmesi gerektiği hususları ve deneysel bulgular dikkate alınarak yazılmıştır.

Reaksiyon 4.81 denge durumuna eriştiğinde reaksiyon durmakta ve bu durumda Bağntı 4.88 geçerli olmaktadır.

$$2 k_2 C_{\text{ox},e}^q = k_2' C_{\text{Ch},e} \quad (4.88)$$

Bağıntı 4.88'in Bağıntı 4.87'de yerine konması ile Bağıntı 4.89 elde edilmektedir.

$$\frac{\rho_s R_s}{3(1 - X_{Sr})^{2/3}} \frac{dX_{Sr}}{dt} = 2k_2 C_{ox}^q \left[1 - \frac{\frac{C_{Ch}}{2C_{ox}^q}}{\frac{C_{Ch,e}}{2C_{ox,e}^q}} \right] \quad (4.89)$$

Bağıntı 4.89'daki çelat bileşiğinin konsantrasyonu (C_{Ch}), reaksiyon başlangıcından itibaren denge durumundaki konsantrasyon değerine ($C_{Ch,e}$) kadar artış göstererek değişmektedir. Nötral çelat bileşiğinin denge durumundaki konsantrasyonu her bir deney sıcaklığı ve 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $H_2C_2O_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan her bir çözelti için değişmektedir. Deneylerde kullanılan $SrSO_4$ 'ın (0.0104 mol) tamamen $H[Sr(C_2O_4)_{1.5}(H_2O)]$ 'a dönüşümü için gerekli stokiometrik miktarın çok üzerindeki mol miktarlarda kullanılması nedeni ile Bağıntı 4.89'daki $H_2C_2O_4$ 'in mol konsantrasyonları reaksiyon süresince ihmal edilebilecek boyutta değişmektedir. $H_2C_2O_4$ 'in mol konsantrasyonlarını deney başlangıcında ve sonunda sabit olarak almak ihmal edilebilecek boyutta hataya neden olmakta ancak kinetik parametrelerin hesaplanması için yapılması gereken matematik işlemleri kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle Bağıntı 4.89'da $C_{ox} \cong C_{ox,0} \cong C_{ox,e}$ olmaktadır. Bu durumun uygulanması ile Bağıntı 4.89 Bağıntı 4.90 şekline dönüşmektedir.

$$\frac{1}{(1 - X_{Sr})^{2/3}} \frac{dX_{Sr}}{dt} = \frac{6k_2 C_{ox,0}^q}{\rho_s R_s} \left[1 - \frac{C_{Ch}}{C_{Ch,e}} \right] \quad (4.90)$$

Tablo 4.10'da verilen $H_2C_2O_4$ 'in başlangıç konsantrasyon değerleri ($C_{ox,0}$), $SrSO_4$ 'ın başlangıç mol miktarı, reaktör içindeki reaksiyon çözeltisi hacmi, $SrSO_4$ 'ın dönüşümü için gerekli $H_2C_2O_4$ 'in stokiometrik miktardan çok fazlasının kullanılması, Reaksiyon 4.80, 4.81 ve 4.82'de yer alan bileşenlerin stokiometrik katsayıları ve belirli bir dönüşüm değerinden ($X_{Sr,b}$) sonra Reaksiyon 4.80'e göre oluşan ve Reaksiyon 4.81'e göre yok olan $SrC_2O_4.H_2O$ miktarının aynı olduğu durum dikkate alınarak aşağıdaki bağıntılar türetilmiştir.

$$C_{Ch} = \frac{n_{s,0}}{V} X_{Sr} \quad (4.91)$$

$$C_{\text{Ch,e}} = \frac{n_{s,0}}{V} X_{\text{Sr,e}} \quad (4.92)$$

$$C_{\text{ox}} = C_{\text{ox},0} - 1.5 \frac{n_{s,0}}{V} X_{\text{Sr}} \quad (4.93)$$

Bağıntı 4.91, 4.92 ve 4.93’de verilen konsantrasyon değerleri Bağıntı 4.90’da yerine konup düzenlenerek integrali alındığında Bağıntı 4.94 elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{X_{\text{Sr}}} \frac{dX_{\text{Sr}}}{(1 - X_{\text{Sr}})^{2/3} \left(1 - \frac{X_{\text{Sr}}}{X_{\text{Sr,e}}}\right)} \\ &= \frac{6k_2 C_{\text{ox},0}^q}{\rho_s R_s} \int_0^t dt = \frac{6k_2 C_{\text{ox},0}^q}{\rho_s R_s} t = \frac{6\xi}{\rho_s R_s} t = \varphi t \end{aligned} \quad (4.94)$$

Bağıntı 4.94’de yer alan integrasyon işlemi yapılmış ve I, Bağıntı 4.95 şeklinde türetilmiştir. Bağıntı 4.95’deki α , β , γ , δ , ε , κ ve λ sırasıyla Bağıntı 4.96 – 4.102 şeklinde tanımlanmıştır. Bu bağıntılarda $X_{\text{Sr,e}}$ değerleri $0 < X_{\text{Sr,e}} < 1$ değerlerini almaktadır.

$$I = \alpha \left\{ \ln \left(\frac{\beta}{\delta} \right) - 2\sqrt{3} \left[\tan^{-1} \left(\frac{\kappa}{\sqrt{3}} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{3}} \right) \right] \right\} = \varphi t \quad (4.95)$$

$$\alpha = \frac{X_{\text{Sr,e}}}{2 (X_{\text{Sr,e}} - 1)^{2/3}} \quad (4.96)$$

$$\beta = (1 - X_{\text{Sr}})^{2/3} - (X_{\text{Sr,e}} - 1)^{1/3} (1 - X_{\text{Sr}})^{1/3} + (X_{\text{Sr,e}} - 1)^{2/3} \quad (4.97)$$

$$\gamma = \left[(1 - X_{\text{Sr}})^{1/3} + (X_{\text{Sr,e}} - 1)^{1/3} \right]^2 \quad (4.98)$$

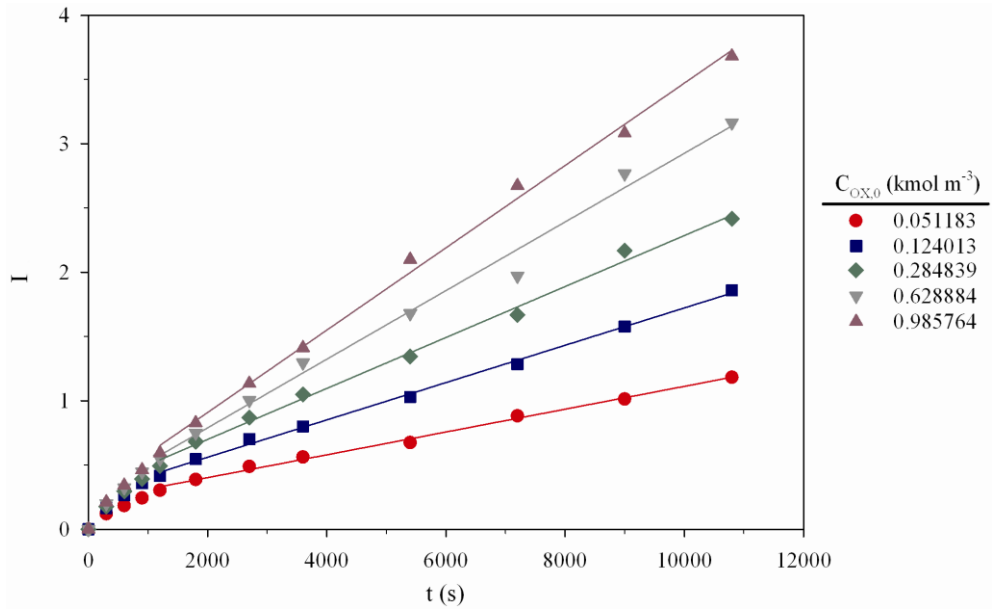
$$\delta = 1 - (X_{\text{Sr,e}} - 1)^{1/3} + (X_{\text{Sr,e}} - 1)^{2/3} \quad (4.99)$$

$$\varepsilon = \left[1 + (X_{\text{Sr,e}} - 1)^{1/3} \right]^2 \quad (4.100)$$

$$\kappa = \frac{2 (1 - X_{\text{Sr}})^{1/3}}{(X_{\text{Sr,e}} - 1)^{1/3}} - 1 \quad (4.101)$$

$$\lambda = \frac{2}{(X_{Sr,e} - 1)^{1/3}} - 1 \quad (4.102)$$

Diyagramın orijin noktasından başlayan ve eğimi φ olan doğru veren $X_{Sr,e}$ değerlerinin belirlenmesi amacı ile sabit deney sıcaklığı ve sabit $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunda gerçekleştirilen her bir deney için Bağntı 4.95'e göre $I - t$ diyagramları çizilmiştir. Ancak, $I - t$ diyagramlarının orijin noktasından geçmediği belirlenmiştir. Benzer diyagramları göstermekten kaçınmak amacı ile sadece 328 K sıcaklık ve 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.80 ve 1.20 mol $H_2C_2O_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerin kullanıldığı deney sonuçlarını içeren $I - t$ diyagramları Şekil 4.51'de gösterilmiştir.



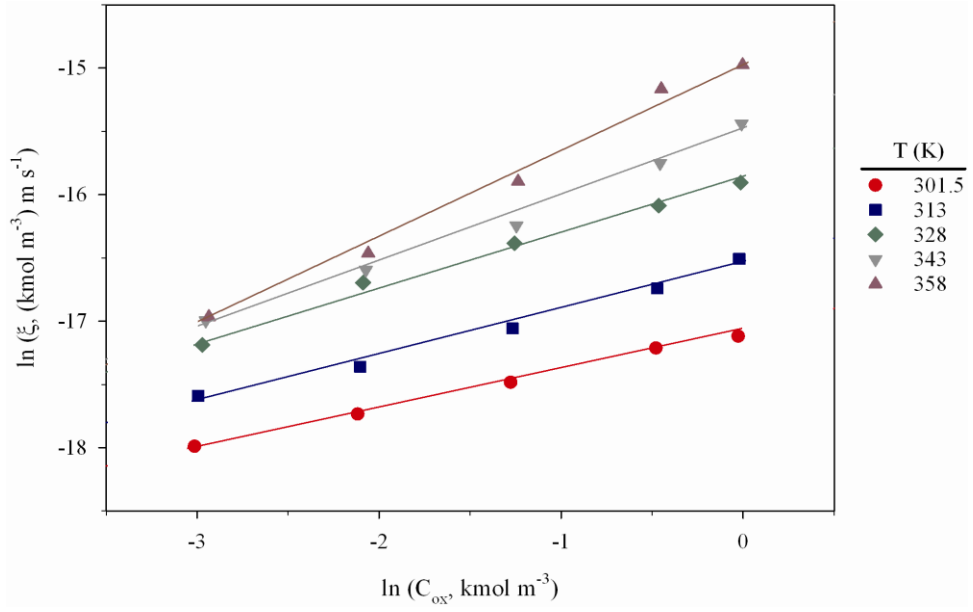
Şekil 4.51: $H_2C_2O_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $SrSO_4$ 'ın $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $I - t$ diyagramları. ($SrSO_4$: 0.0104 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 328 K, Karıştırma hızı: 500 rpm, $H_2C_2O_4$: a: 0.01 mol, b: 0.02, c: 0.04, d: 0.08 ve e: 1.20 mol)

$I - t$ diyagramlarının orijin noktasından geçmesi için dönüşüm reaksiyonu başlangıcında Reaksiyon 4.80'in Reaksiyon 4.81'e göre hızlı bir şekilde gerçekleşmesi, hemen çok ince bir örtücü tabaka şeklinde $SrC_2O_4.H_2O$ oluşturması ve Reaksiyon 4.81'in yavaş gerçekleşmesi gerekmektedir. Şekil 4.51'deki $I - t$ diyagramlarının orijin noktasından geçmemesinin nedeni, Reaksiyon 4.81'nin başlı başına reaksiyon hızını belirleyen adım olması için belli bir dönüşüme ($X_{Sr,b}$) kadar reaktan tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak reaksiyon yüzeyinin küçülmesi ve buna bağlı olarak tane yüzeylerinin üzerinde ince bir örtücü tabaka halinde

$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşması ve bundan sonra Reaksiyon 4.81'in çelat bileşiğinin denge konsantrasyonuna erişinceye kadar yavaş bir şekilde gerçekleşmesidir. $I - t$ diyagramlarının orijinden geçmemesi ve ancak belli bir $X_{\text{Sr},b}$ değerinden sonra doğrusal bir gidiş göstermesi dikkate alınarak deneylerde elde edilen bulgularla uyumunu belirlemek amacı ile Bağntı 4.95 şeklinde verilen I diyagramı kullanılarak belli bir $X_{\text{Sr},b}$ değerinden sonra elde edilen doğru bağıntısından yararlanılmıştır. Belli bir $X_{\text{Sr},b}$ değerinden sonra elde edilen doğru Bağntı 4.103 şeklinde tanımlanmıştır. φ elde edilen doğrunun eğiminden, I_0 ise doğrunun $t = 0$ konumunda ordinat eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır.

$$I = I_0 + \varphi t \quad (4.103)$$

Sabit sıcaklık ve sabit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonunda 1 L çözelti kullanılarak gerçekleştirilen deney bulguları ile çizilen $I - t$ diyagramlarının eğim değerlerinden (φ) tanelerin yoğunluk ($\rho_s = 21.56 \text{ kmol m}^{-3}$) ve tane boyutu ($R_s = 1.075 \times 10^{-4} \text{ m}$) değerleri dikkate alınarak Bağntı 4.106 şeklinde tanımlanan ξ değerleri hesaplanmıştır. Sabit deney sıcaklıklarında $\ln \xi$ ile $\ln(C_{\text{ox},0})$ arasında çizilen diyagramların eğimleri reaksiyon hız bağıntısında yer alan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonunun mertebesi (q) ve $\ln(C_{\text{ox},0}) = 0$ konumunda doğruların ordinat eksenini kestiği noktalardan hız sabitleri (k_2) hesaplanmıştır.



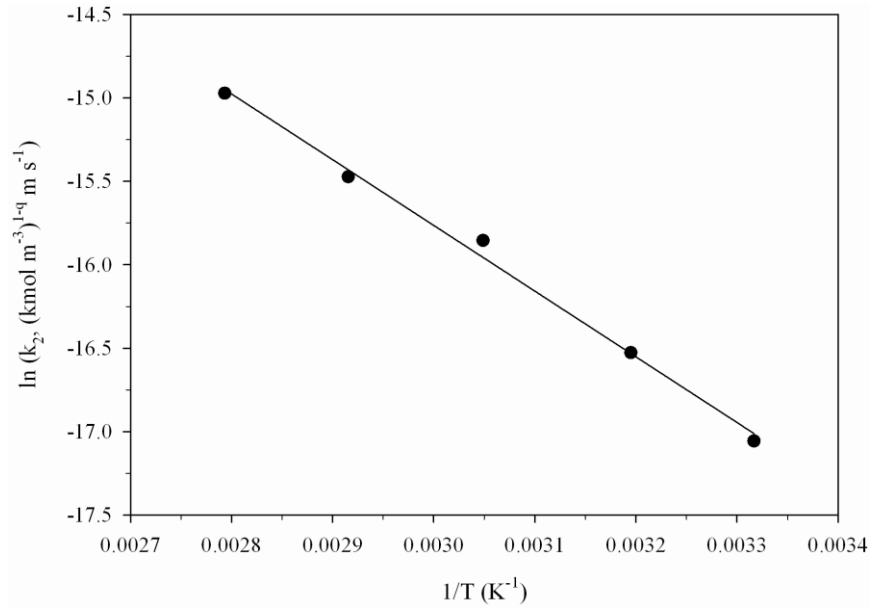
Şekil 4.52: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln \xi - \ln(C_{\text{ox},0})$ diyagramları.

Şekil 4.52'deki doğrular farklı eğimlere sahiptir ve bu nedenle her bir deney sıcaklığı için mertebenin farklı değerler aldığı görülmektedir (Tablo 4.12).

Tablo 4.12: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için deney sıcaklıklarındaki mertebe (q) değerleri.

Sıcaklık (K)	301.5	313	328	343	358
q	0.31	0.36	0.44	0.52	0.68

Her bir deney sıcaklığı için belirlenen hız sabitleri (k_2) Arrhenius Bağntısına göre ifade edilmiş ve $\ln k_2$ ile $1/T$ arasında diyagram çizilmiştir (Şekil 4.53).



Şekil 4.53: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln k_2 - 1/T$ diyagramı.

Şekil 4.53'deki diyagramın eğim değerinden aktivasyon enerjisi $E_2 = 32740 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve diyagramın $1/T = 0$ konumunda ordinat ekseninin kestiği noktadan eksponansiyel öncesi hız sabiti $k_{2,0} = 1.92 \times 10^{-2} (\text{kmol m}^{-3})^{1-q} \text{ ms}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. E_2 ve $k_{2,0}$ değerleri dikkate alınarak k_2 hız sabiti Bağıntı 4.104 şeklinde türetilmiştir.

$$k_2 = k_{2,0} e^{-\frac{E_2}{RT}} = 1.92 \times 10^{-2} e^{-\frac{32740}{RT}} \quad (4.104)$$

Elde edilen kinetik parametreler kullanılarak ϕ bağıntısı Bağıntı 4.105 şeklinde ifade edilmiştir.

$$\phi = \frac{6k_2 C_{\text{ox},0}^q}{\rho_s R_s} = \frac{6 \times 1.92 \times 10^{-2} e^{-\frac{32740}{RT}} C_{\text{ox},0}^q}{21.56 \times 1.075 \times 10^{-4}} \quad (4.105)$$

Sabit sıcaklık ve sabit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonunda 1 L çözelti ile gerçekleştirilen deney bulguları kullanılarak $I - t$ diyagramlarının doğru olarak oluşmasını sağlayan $X_{\text{Sr},e}$ değeri Bağıntı 4.95'deki I 'da yerine konarak ve $I = I_0$ alınarak $X_{\text{Sr},0}$ değeri hesaplanmıştır. Bağıntı 4.95'deki integrasyonun başlangıç sınır şartı $t = 0$ için $X_{\text{Sr},0}$ ve herhangi bir t anındaki sınır şartı X_{Sr} olarak değiştiği için Bağıntı 4.95'de α (Bağıntı 4.96), β (Bağıntı 4.97), γ (Bağıntı 4.98) ve κ (Bağıntı 4.101) aynen yer alırken δ , ϵ ve λ 'nın sırasıyla Bağıntı 4.106, 4.107 ve 4.108 şeklinde yer alması gerekmektedir.

$$\delta = (1 - X_{Sr,0})^{2/3} - (X_{Sr,e} - 1)^{1/3}(1 - X_{Sr,0})^{1/3} + (X_{Sr,e} - 1)^{2/3} \quad (4.106)$$

$$\varepsilon = \left[(1 - X_{Sr,0})^{1/3} + (X_{Sr,e} - 1)^{1/3} \right]^2 \quad (4.107)$$

$$\lambda = \frac{2(1 - X_{Sr,0})^{1/3}}{(X_{Sr,e} - 1)^{1/3}} - 1 \quad (4.108)$$

Bağıntı 4.96, 4.97, 4.98, 4.101, 4.106, 4.107 ve 4.108 ve $X_{Sr,e}$ ile $X_{Sr,0}$ değerleri Bağıntı 4.95’de kullanılarak her bir deney için hesaplanan I değerinin Bağıntı 4.105 şeklinde verilen ϕ değerine bölünmesiyle her bir X_{Sr} için reaksiyon süreleri hesaplanmış ve Şekil 4.41’de deneysel bulgularla karşılaştırmak amacı ile kesiksiz çizgiler olarak $X_{Sr,b}$ değerinden itibaren gösterilmiştir (Şekil 4.41).

Deneysel bulgularla kinetik model bağıntı kullanılarak çizilen diyagramların iyi bir uyum içinde olduğu ve uyumluluğun belli bir dönüşümden ($X_{Sr,b}$) sonra başladığı görülmektedir. Kinetik model bağıntısının uygulanması için Reaksiyon 4.81’in belli bir $X_{Sr,b}$ ’den sonra başlı başına hızı belirleyen adım olması gerekmektedir. Sadece 358 K sıcaklıkta 1.20 mol $H_2C_2O_4$ ’in çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti kullanılarak gerçekleşen deney sonuçlarına kinetik model bağıntısının uyum sağlamadığı belirlenmiştir. Bu deneye ait $X_{Sr} - t$ diyagramının reaksiyon ilerledikçe apsis eksenine doğru eğilme göstermemesi de bu durumu desteklemektedir. Bu deney sonuçları değişik tane boyut aralığında selestit konsantresi kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçları ile birlikte ileride yorumlanmıştır.

Reaksiyon 4.83’e göre katı halde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ ’ın oluşması için çözeltideki $H[Sr(C_2O_4)_{1.5}(H_2O)]$ ’ın konsantrasyonunun doymunluk konsantrasyonuna ulaşması gerekmektedir. Doymunluk konsantrasyonuna erişildiğinde ise çözelti içinde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ kristallenmeye başlamaktadır. Böyle bir durumla karşılaşılması durumunda X_{Sr} değerleri belli bir sabit değerde kalırken X_s değerlerinin artmaya devam etmesi gerekmektedir. Şekil 4.41’deki X_{Sr} ve X_s diyagramları incelenecek olursa deneylerde böyle bir durumla karşılaşılmadığı görülmektedir. Deney sonunda çözeltiden süzülerek ayrılan ve etüvde kurutulan numunede XRD

analizi ile $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ belirlenmiş olmasının (Şekil 4.42) nedeni, deney sonunda oda sıcaklığına soğutulan çözeltideki $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ 'ın konsantrasyonunun doyumluk konsantrasyonuna erişmesinden dolayı $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristallenerek çökmesinden kaynaklanmaktadır.

I – t diyagramlarının doğrusal gidiş göstermesini sağlayan $C_{\text{Ch,e}}$ değerleri ve Tablo 4.10'da verilen $C_{\text{ox},0}$ değerleri termodinamikte denge sabitinin tanımlandığı Bağntı 4.109'da yerine konarak her bir deney sıcaklığı için Reaksiyon 4.81'e ait denge sabitleri (K_2) hesaplanmıştır.

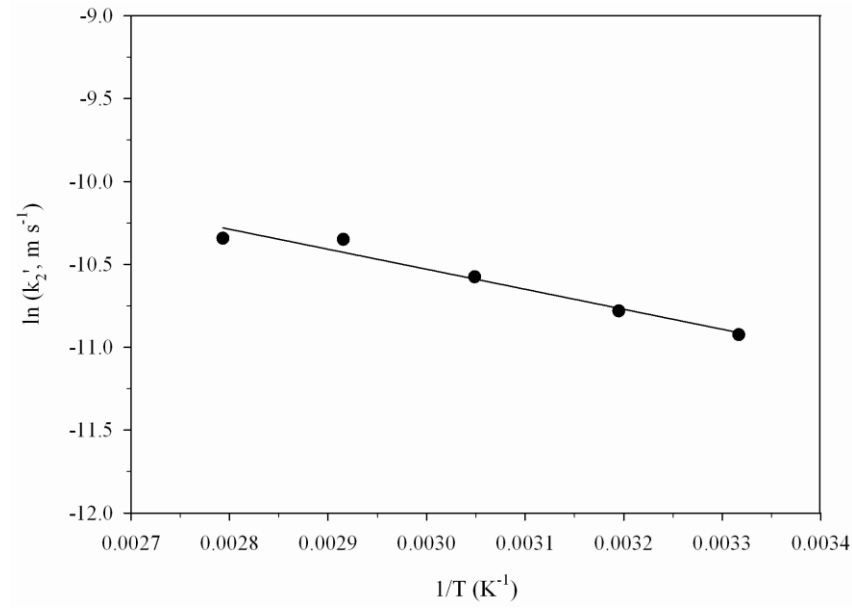
$$K_2 = \frac{k_2}{k'_2} = \frac{C_{\text{Ch,e}}}{2 C_{\text{ox,e}}^q} \quad (4.109)$$

Her bir sıcaklık için hesaplanan K_2 değerlerinin ortalaması ve Bağntı 4.104 şeklinde belirlenen ileriye doğru gerçekleşen Reaksiyon 4.81'in hız sabitleri kullanılarak Bağntı 4.109'dan her bir sıcaklıktaki geriye doğru gerçekleşen Reaksiyon 4.81'in hız sabitleri (k'_2) hesaplanmıştır. k'_2 hız sabitinin Arrhenius Bağntısına göre gösterilişi Bağntı 4.110 şeklindedir.

$$\ln k'_2 = \ln k'_{2,0} - \frac{E'_2}{RT} \quad (4.110)$$

$\ln k'_2$ ile $1/T$ arasında çizilen diyagramın (Şekil 4.54) eğiminden $E'_2 = 10040 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve $1/T = 0$ konumunda doğrunun ordinat eksenini kestiği noktadan $k'_{2,0} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. E'_2 ve $k'_{2,0}$ değerlerinin Bağntı 4.110'da yerine konması ile Bağntı 4.111 elde edilmiştir.

$$k'_2 = 1.0 \times 10^{-3} e^{-\frac{10040}{RT}} \quad (4.111)$$



Şekil 4.54: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\ln k_2' - 1/T$ diyagramı.

Termodinamikte denge sabiti ile Gibbs Serbest Enerji Değişimi arasındaki ilişki Bağntı 4.112 şeklinde verilmektedir [68].

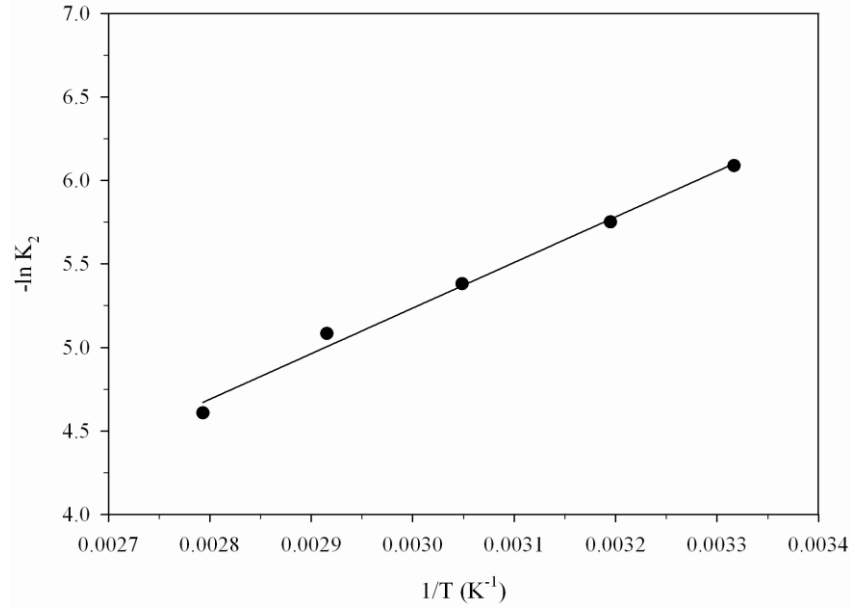
$$\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\ln K_2 = \frac{\Delta H_T^0}{RT} - \frac{\Delta S_T^0}{R} \quad (4.112)$$

Bağntı 4.109'ın logaritması alınıp elde edilen bağntıda 4.104 ve 4.111 olarak verilen k_2 ve k_2' değerleri yerine konarak Bağntı 113 elde edilmiştir.

$$-\ln K_2 = -\ln \frac{k_2}{k_2'} = -\ln \frac{k_{2,0}}{k_{2,0}'} + \frac{E_2 - E_2'}{RT} = -2.955 + \frac{22700}{RT} \quad (4.113)$$

Bağntı 4.112 ve 4.113 karşılaştırılarak 1 kmol $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ Reaksiyon 4.81'e göre reaksiyona girdiğinde ve ΔH_T^0 ile ΔS_T^0 değerlerinin deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında değişmediği kabul edilerek $\Delta H_T^0 = E_2 - E_2' = 22700 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve $\Delta S_T^0 = R \cdot 2.955 = 24.57 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan Bağntı 4.112'ye göre $-\ln K_2$ ile $1/T$ arasında çizilen diyagramın (Şekil 4.55) eğiminden $(\theta) \Delta H_T^0 = \theta R = 22700 \text{ kJ kmol}^{-1}$ ve $1/T = 0$ konumunda doğrunun ordinat eksenini kestiği noktadan $(v) \Delta S_T^0 = vR = 24.57 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Beklenildiği üzere her iki yöntemle hesaplanan ΔH_T^0 ve ΔS_T^0 değerleri birbirinin aynısı olmaktadır. Reaksiyon 4.81'in endoterm olması Le Chatelier Prensibi

gereği dengenin artan deney sıcaklığı ile birlikte sağ tarafın yani ürünlerin lehine gelişeceğini göstermektedir. Bu termodinamik bulgu deney sonuçları ile uyum içindedir.



Şekil 4.55: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $-\ln K_2 - 1/T$ diyagramı.

Farklı tane boyutunda selestit konsantrisinin kullanıldığı deneyler(Şekil 4.44) 358 K sıcaklık ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Bu deney gurubu içinde yer alan ortalama tane boyutu 1.075×10^{-4} m olan selestit konsantrisinin kullanıldığı deney bulgularına kinetik model bağıntısının uyum sağlamadığı daha önce belirtilmiş ve burada açıklanacağı belirtilmişti.

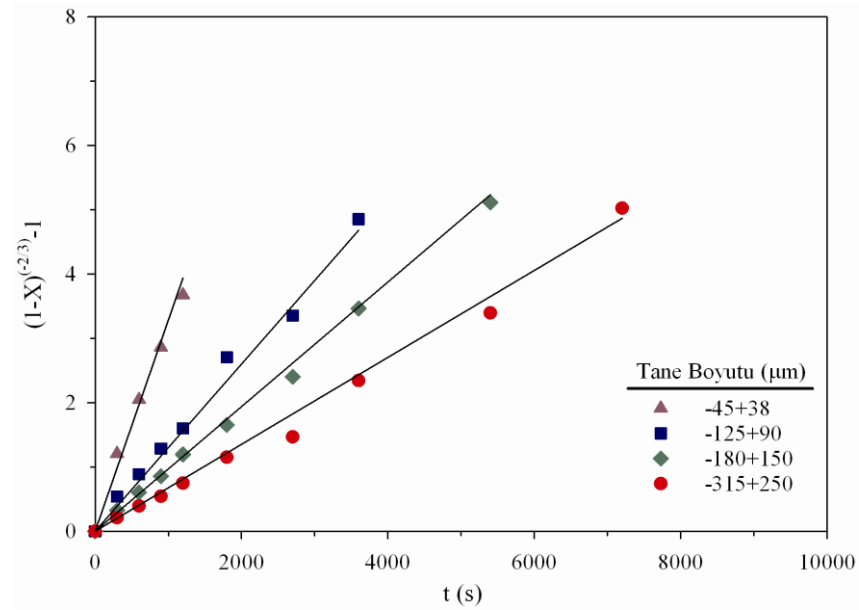
Değişik tane boyut aralığında selestit konsantrisi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaksiyonun tamamlandığı görülmektedir (Şekil 4.44). Bu durum dikkate alınarak Bağntı 4.94'de $X_{\text{Sr,e}} = 1$ alınarak Bağntı 4.114 elde edilmiştir. Bağntı 4.114'ün integrasyonu oldukça basit olup integrasyon sonucu Bağntı 4.115 elde edilmiştir.

$$I = \int_0^{X_{Sr}} \frac{dX_{Sr}}{(1 - X_{Sr})^{2/3}(1 - X_{Sr})} = \int_0^{X_{Sr}} \frac{dX_{Sr}}{(1 - X_{Sr})^{5/3}} = \frac{3bk_2C_{ox,0}^q}{\rho_s R_s} t$$

$$= \frac{3b\xi}{\rho_s R_s} t = \varphi t \quad (4.114)$$

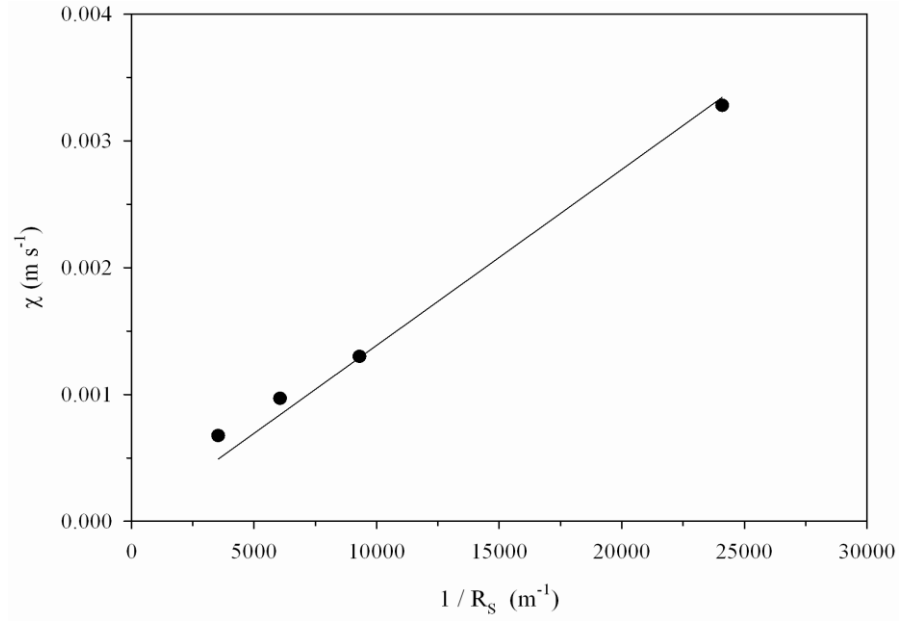
$$(1 - X_{Sr})^{-2/3} - 1 = \frac{2bk_2C_{ox,0}^q}{\rho_s R_s} t = \chi t \quad (4.115)$$

Bağıntı 4.115'e göre selestit konsantrasyonunun değişik tane boyut aralıkları için $(1-X_{Sr})^{-2/3} - 1$ ile t arasında çizilen diyagramların doğru vermesi önerilen kinetik model bağıntısının uyumluluğunu gösterecektir. Bunu belirlemek amacı ile çizilen diyagramlar Şekil 4.56'da gösterilmiştir.



Şekil 4.56: $H_2C_2O_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $SrSO_4$ 'ün $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}.H_2O$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $(1-X_{Sr})^{-2/3} - 1$ ile t arasında çizilen diyagramlar. (Selestit: 2 g (0.0104 mol $SrSO_4$), $H_2C_2O_4$: 1.20 mol, Çözeltili: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

Şekil 4.56'da elde edilen diyagramların eğimleri (χ) ile selestit konsantrasyonunun farklı tane boyut aralıklarının aritmetik ortalamasının tersi ($1 / R_s$) arasında çizilen diyagramın doğru vermesi dönüşüm reaksiyonunun tanelerin başlangıç yarıçapı ile ters orantılı olduğunu ve dolayısıyla kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.57).



Şekil 4.57: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için çizilen $\chi - 1/R_s$ diyagramı. (Selestite: 2 g (0.0104 mol SrSO_4), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1.20 mol, Çözelti: 1 L, Sıcaklık: 358 K, Karıştırma hızı: 500 rpm)

Şekil 4.57'de elde edilen doğrunun eğiminden Reaksiyon 4.81 için reaksiyon hız sabiti (k_2) $b = 2$ alınarak $7.48 \times 10^{-7} \text{ (kmol m}^{-3}\text{)}^{1-q} \text{ m s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan k_2 değeri, Bağıntı 4.104 ve $b = 2$ alınarak hesaplanan 3.21×10^{-7} değerinden 2.33 misli daha büyüktür. Bu sonuca göre 358 K sıcaklıkta ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kullanılarak hazırlanan 1 L çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin diğer tüm deneylerden farklı bir mekanizmaya göre gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu farklılığın Reaksiyon 4.81'de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın önündeki stokiometrik katsayının 2 olmayıp 2'den büyük bir değer olduğu ve buna bağlı olarak dönüşüm reaksiyonu sırasında farklı bileşimde nötral stronsiyum çelat bileşiği olduğu şeklinde yorumlamak mümkündür. Bu yorum yapılırken oluşacak çelat bileşiğinin tipi ile reaksiyonun aktivasyon enerjisinin değişmediği kabul edilmiştir. Knaepen ve diğ., $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dışında $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 0.09\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 0.43\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülünde katı halde asidik stronsiyum okzalat hidrat çelat bileşiklerinin mevcudiyetinden söz etmişlerdir [42].

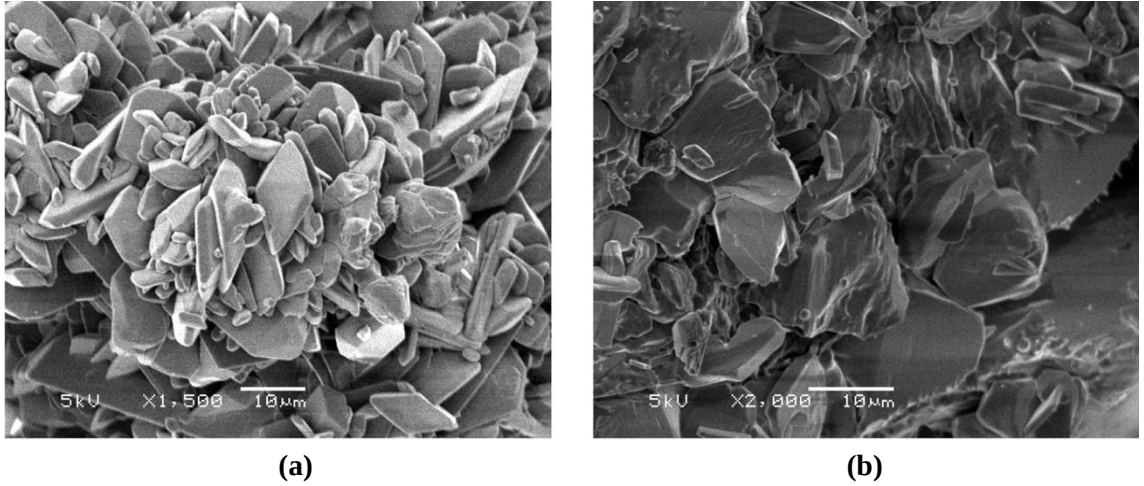
$k_2 = 7.48 \times 10^{-7} \text{ (kmol m}^{-3}\text{)}^{0.32} \text{ m s}^{-1}$ değeri ve Bağıntı 4.115'in düzenlenmesi ile elde edilen Bağıntı 4.116 kullanılarak 358 K sıcaklık, 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözündürülerek hazırlanan 1 L çözeltiler ve selestit konsantrasyonunun değişik tane boyut aralıklarının

kullanıldığı deney sonuçları için model kinetik bağıntı türetilmiştir. Model Kinetik Bağıntı 4.116 kullanılarak çizilen diyagramlar Şekil 4.44’de kesiksiz çizgi olarak gösterilmiştir. Kinetik Model Bağıntı ile deneysel bulguların uyum içinde olduğu görülmektedir. Kinetik Model Bağıntı sonuçları ile deneysel bulgular arasında oluşabilecek ufak farklılıkların tanelerin model gereği küresel olduğunun kabul edilmesi oysa tanelerin küresele yakın geometride olmasıdır.

$$X_{Sr} = 1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{1.385 \times 10^{-7}}{R_s} t} \right)^{3/2} \quad (4.116)$$

Konsantre selestit tanelerinin yarıçapının azalması ile reaksiyon hızının artması şeklindeki bulgu beklenen bir sonuçtur. Dönüşüm reaksiyon hızının konsantre selestit tanelerinin yarıçapı ile ters orantılı olması, dönüşüm reaksiyon hızını kimyasal reaksiyon adımının kontrol ettiğini kanıtlamaktadır.

Bölüm 3.6.3’de açıklandığı şekilde sentezlenen $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O$ ’ın SEM fotoğrafı Şekil 4.58-a’da gösterilmiştir. Karşılaştırma amacı ile dönüşüm reaksiyonunun tamamlandığı ortalama tane boyutu 1.075×10^{-4} m olan konsantre selestit, 358 K sıcaklık, 1.20 mol $H_2C_2O_4$ ’in suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözelti ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deney sonunda reaksiyon çözeltisinin oda sıcaklığına soğutulması, soğutulma sırasında kristallenen katı maddenin süzülmesi, çökeltinin yıkanması ve etüvde 353 K sıcaklıkta kurutulması sonrası elde edilen maddenin SEM fotoğrafı Şekil 4.58 – b’de gösterilmiştir.



Şekil 4.58: SEM fotoğrafları

(a: $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, b: Dönüşüm reaksiyonu sonunda çözeltinin soğutulması ile kristallenen madde (Selestite: 2 g (0.0104 mol), Tane boyutu: 1.075×10^{-4} m, Sıcaklık: 358 K, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1.2 mol, Çözelti: 1 L, Karıştırma hızı: 500 rpm)

Şekil 4.5 – a ve b’deki SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında tanelerin benzer boyut ve geometride oldukları görülmektedir ve selestit konsantrasyonunun $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltilerde önce suda çözünen $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ ’ın çelat bileşiği ve bu bileşiğin çözeltideki doyumluk konsantrasyonuna erişildiğinde kristallenerek çökmesi sonucu katı halde $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğine dönüştüğü şeklindeki reaksiyon mekanizmasını desteklemektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. SELESTİT KONSANTRESİ İLE İLGİLİ SONUÇLAR

❖ Ülkemizde Sivas ilinde bulunan selestit minerali 2.471.000 m³ civarında rezerve sahiptir ve % 31 ile 97 arasında SrSO₄ içermektedir. Selestit minerali Barit Maden Türk A.Ş tarafından flotasyonla zenginleştirilerek % 95 – 97 civarında SrSO₄ içeren selestit konsantresi haline dönüştürülerek satışa arz edilmektedir.

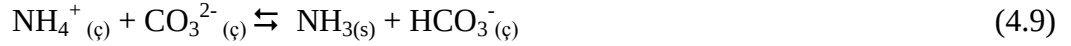
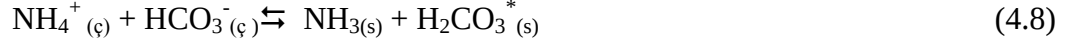
❖ Selestit konsantresi içeren numunenin TGA / DTA analiz öncesi çok küçük tane boyutuna kadar iyice öğütülmesi gerekmektedir. Çok küçük tane boyutuna öğütülmemiş selestit konsantresinin TGA / DTA analizi sırasında krozedeki numuneden sıçrama nedeni ile ani katı madde kayıpları oluşmakta ve bunun sonucu olarak yanıltıcı TGA analiz sonuçları elde edilmektedir.

❖ SrSO₄, 1473 K'e kadar gerçekleştirilen TGA analizi sırasında ağırlık değişmesi göstermemekte ve DTA analizi sırasında 1426 K'de minimum içeren endotermik pik vererek reversibl allotropik dönüşüme uğramaktadır [61]. Bu endotermik etki çok az miktarda SrSO₄ içeren katı reaksiyon ürün karışımının DTA diyagramında zayıf şiddette pik olarak görülmektedir. Çok az miktarda SrSO₄ içeren katı reaksiyon ürün karışımı içindeki SrSO₄'ın varlığı XRD analiz yöntemi ile belirlenemezken DTA analiz yöntemi ile belirlenmektedir.

5.2. AC'NİN SUDA HİDROLİZLENEREK ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM KARBONATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ SONUÇLAR

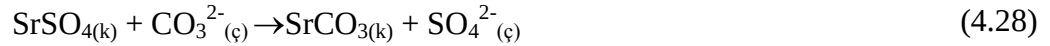
❖ Ticari olarak amonyum karbonat adı altında satılan AC maddesi amonyum karbamat ve amonyum bikarbonat karışımıdır. AC maddesindeki H₄NOCOONH₂'ın suda hidrolizlenerek çözünmesi ve H₄NOCOONH₂'ın suda çözünmesi sonucu çözeltide NH₄⁺, HCO₃⁻ ve CO₃²⁻ iyonları oluşmaktadır. NH₄⁺, HCO₃⁻ ve CO₃²⁻ iyonları arasında

hızlı bir şekilde aşağıdaki denge reaksiyonları gerçekleşmekte ve bu denge reaksiyonları sonucu çözeltide çözünmüş halde nötral NH_3 ve H_2CO_3^* bileşikleri oluşmaktadır (Reaksiyon 4.8, 4.9).



❖ H_2CO_3^* ve HCO_3^- 'in asit disosiyasyon sabitleri ve asit disosiyasyon sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığını veren bağıntılar ile NH_4^+ , HCO_3^- ve CO_3^{2-} 'in başlangıç konsantrasyonlarından çözeltide bulunan iyonların ve nötral bileşiklerin konsantrasyonlarını hesaplamak mümkündür.

❖ AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltelerde SrSO_4 çözeltideki CO_3^{2-} iyonları ile reaksiyona girerek SrCO_3 'a dönüşmektedir (Reaksiyon 4.28). SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu için limitlenen maddeler reaksiyon başlangıcında çözeltide bulunan CO_3^{2-} iyonları ve H_2CO_3^* ve HCO_3^- 'tan denge reaksiyonları sonucu CO_3^{2-} iyonları oluşturan NH_3 olmaktadır. Dönüşüm reaksiyonu sırasında SrCO_3 ve SO_4^{2-} oluşmaktadır.



Dönüşüm reaksiyonu tamamlandığında çözeltide SO_4^{2-} ve NH_4^+ iyonları ile birlikte HCO_3^- iyonları bulunmaktadır. SrSO_4 çözeltideki HCO_3^- iyonları ile reaksiyona girmemektedir. Reaksiyon ürünü olarak oluşan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın çözünürlüğü oldukça yüksektir.

❖ SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonunun gerçekleştirilen deney sonunda SrCO_3 ve SrSO_4 'tan oluşan katı reaksiyon ürün karışımının çözeltiden süzülerek ayrılmasından sonra kurutulması sonucu elde edilen numunenin 1473 K'e kadar çekilen TGA analiz diyagramından ve SrSO_4 'ın analiz sırasında ağırlık değişimine uğramadığı ve SrCO_3 'tan SrO olduğu dikkate alınarak karışım içindeki SrCO_3 miktarını stokiometrik hesaplamalar sonucu belirlemek ve dolayısıyla dönüşüm reaksiyonuna ait dönüşümü hesaplamak mümkün olmaktadır.

❖ SrSO_4 'ın çözünürlük çarpımı SrCO_3 'ın çözünürlük çarpımından büyüktür. Dolayısıyla SrCO_3 'ın sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü SrSO_4 'ın çözünürlüğüne nazaran daha azdır ve bu durum katı-sıvı heterojen tipte dönüşüm reaksiyonu için itici gücü oluşturmaktadır. Sr^{2+} iyonlarının CO_3^{2-} iyonlarına karşı olan afinitesi SO_4^{2-} iyonlarına karşı olan afinitesinden daha fazladır.

❖ SrCO_3 'ın molar hacmi SrSO_4 'ın molar hacminden daha küçüktür. Dolayısıyla katı reaksiyon ürünü olarak oluşan ve reaksiyona girmemiş yoğun yapıdaki katı SrSO_4 tanelerinin dış yüzeylerini çevreleyen SrCO_3 ürün tabakası gözenekli yapıdadır. Ürün tabakasının gözenekleri arasından ekimolar ters akım şeklinde SrSO_4 tane yüzeylerinden ayrılan SO_4^{2-} iyonlarının çözelti ortamına ve çözelti ortamında bulunan CO_3^{2-} iyonlarının SrSO_4 tanelerinin yüzeyine hareketiyle dönüşüm reaksiyonu devam etmektedir.

❖ AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyonu için gerekli stokiometrik miktarın çok üzerinde AC maddesi suda hidrolizlenerek çözündürüldüğü için çözeltideki CO_3^{2-} iyonlarının konsantrasyonu dönüşüm reaksiyonu süresince ihmal edilebilecek boyutta değişmektedir. Böyle bir uygulama dönüşüm reaksiyonuna ait kinetik bağntıların matematiksel türetilmesi sırasında büyük kolaylık sağlamaktadır.

❖ AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüştürüldüğü katı-sıvı heterojen tipte dönüşüm reaksiyonu sırasında çözelti 500 rpm karıştırma hızı ile karıştırıldığında katı tanelerini çevreleyen sıvı film tabakasının direnci etkisiz hale gelmektedir.

❖ AC maddesinin hidrolizlenerek çözündürülmesi sırasında denge reaksiyonları sonucu oluşan H_2CO_3^* çözeltinin ısıtılması sırasında 323 K sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda CO_2 vererek bozunmaktadır. Bu nedenle 323 K sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmemiştir.

❖ AC'nin suda hidrolizlenerek çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm değerleri artan deney sıcaklığı ile birlikte artmaktadır. Dönüşüm

reaksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı oldukça fazladır. Dönüşümün sıcaklığa bağımlılığının fazla oluşu, reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğini kanıtlamakta ve gözenekli yapıda SrCO_3 tabakasının gözenek direncinin etkin olmadığını ortaya koymaktadır.

❖ SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşüm reaksiyon hızı $0.0356 \text{ mol L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ iyonu konsantrasyonuna kadar CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonuna göre sıfırıncı mertebeden olup $X_s - t$ bağıntısı (Bağıntı 4.68)

$$X_s = 1 - \left(1 - \frac{6.894 \times 10^3 \exp\left(-\frac{64840}{RT}\right)}{\rho_s R_s} t \right)^3 \quad (4.68)$$

şeklinde ve $0.0356 \text{ mol L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ konsantrasyon değerinden daha büyük konsantrasyon değerlerinde CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonuna göre - 0.7'nci mertebeden olup $X_s - t$ bağıntısı (Bağıntı 4.69)

$$X_s = 1 - \left(1 - \frac{5.64 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{47790}{RT}\right)}{\rho_s R_s} C_{\text{CO}_3}^{-0.7} t \right)^3 \quad (4.69)$$

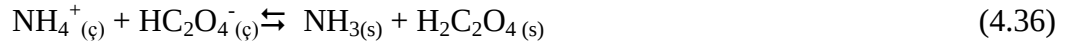
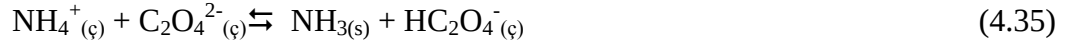
şeklinde türetilmiştir. Bu bağıntılardan X_s hesaplanırken aktivasyon enerjilerinin kJ kmol^{-1} , gaz sabitinin $\text{kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, sıcaklığın K, SrSO_4 tanelerinin yoğunluğunun kmol m^{-3} ve ortalama yarıçapının m, CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonunun kmol m^{-3} ve sürenin s cinsinden alınması gerekmektedir.

❖ Her deneyde aynı miktarda kullanılan katı reaktanın tane boyutu arttıkça tane sayısı azalmakta ve buna bağlı olarak katı tanelerin reaksiyona giren toplam yüzeyi azaldığı için aynı reaksiyon sürelerinde elde edilen dönüşümler azalmaktadır.

5.3. DİAMONYUM OXALAT MONOHİDRATIN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN STRONSIYUM OXALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ SONUÇLAR

❖ Sudaki çözünürlüğünün az olması nedeni ile oda sıcaklığında 1 L çözelti hazırlamak için en fazla 0.4 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözündürülerek reaktif çözeltiler hazırlanmıştır.

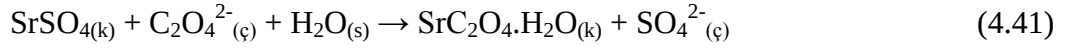
❖ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözünmesi sırasında çözeltide NH_4^+ ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları oluşmaktadır. NH_4^+ iyonları ile $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları aşağıdaki denge reaksiyonlarına göre (Reaksiyon 4.35, 4.36 NH_3 , HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oluşturmaktadır. Oluşan çözelti nötrale yakın pH değerine sahiptir.



❖ NH_4^+ , HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in asit disosiyasyon sabitleri, sıcaklığa bağımlılıklarını veren bağıntılar ve çözündürülen $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarları kullanılarak çözeltide birlikte bulunan NH_4^+ , NH_3 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın konsantrasyonlarını hesaplamak mümkündür. 1 L çözeltide mevcut $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarının miktarı 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın miktarına yaklaşık eşit miktardadır. Çözeltide denge reaksiyonları sonucu ihmal edilecek miktarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oluşmaktadır.

❖ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözünmesi ile hazırlanan çözeltide SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu çözeltideki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları ile gerçekleşmektedir. Dönüşüm reaksiyonu sırasında tükenen $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları yanında çözeltide az miktarda bulunan HC_2O_4^- iyonlarının kendisi ile eşit miktarda bulunan NH_3 ile reaksiyonu sonucu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları oluşmaya devam etmektedir. Dolayısıyla çözeltideki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları ile HC_2O_4^- iyonlarının toplamı dönüşüm reaksiyonu için limitlenen maddeler olmaktadır.

❖ XRD ve TGA / DTA bulguları $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerin SrSO_4 ile reaksiyonu (Reaksiyon 4.41) sonucu oda sıcaklığında az miktarda $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ve çok miktarda $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a; oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ise $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşmektedir.



❖ Selestit konsantresindeki SrSO_4 'ın çözünürlük çarpımı katı ürün olan $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünürlük çarpımından büyüktür. Bu durumda $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü SrSO_4 'ın çözünürlüğüne nazaran daha azdır ve dönüşüm reaksiyonu için itici gücü oluşturmaktadır.

❖ SrSO_4 'ın molar hacmi $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın molar hacmindenküçük olduğu için katı reaksiyon ürünü olarak oluşan ve reaksiyona girmemiş SrSO_4 tanelerinin yüzeylerini çevreleyen $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ tabakası gözeneksiz yapıdadır. Oluşan katı ürün tabakası katı reaktan tanelerinin yüzeyini tamamen çevrelediğinde ve belirli bir kalınlığa eriştiğinde koruyucu tabaka özelliği göstermektedir. Koruyucu tabaka gözeneksiz yapısından dolayı iyon difüzyonuna izin vermemekte ve bunun sonucu olarak dönüşüm reaksiyonu durma noktasına gelmektedir.

❖ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler kullanılarak SrSO_4 'ın $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümünün gerçekleştirildiğideneylerde uygulanan 500 rpm karıştırma hızı, taneleri çevreleyen sıvı film tabakasının direncinin reaksiyon hızı üzerinde etkisini bertaraf etmede yeterli olmaktadır.

❖ Artan deney sıcaklığı ile birlikte reaksiyonun başlangıç sürelerinde dönüşüm değerlerinin artış göstermesi nedeni ile dönüşüm reaksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı fazla olmakta ve dolayısıyla reaksiyon hızı kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşmektedir. Belirli bir reaksiyon süresinden sonra katı reaktan tanelerinin yüzeylerinde oluşan ve tane yüzeylerini çevreleyerek belirli bir kalınlığa ulaşan $\text{SrC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ koruyucu tabaka özelliği göstermekte ve reaktif iyonların ters akım şeklinde geçişine izin vermemektedir. Bunun sonucu olarak belirli bir dönüşüm değerinden sonra reaksiyon durma noktasına gelmektedir. Bu nedenle deneylerde en

fazla yaklaşık % 20 dönüşüm elde edilmiştir. Koruyucu tabaka yüksek sıcaklıklarda daha yoğun olarak oluşmakta ve katı reaktan yüzeylerine daha güçlü tutunmaktadır.

❖ Sabit sıcaklıkta farklı $C_2O_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon başlangıç sürelerinde artan $C_2O_4^{2-}$ konsantrasyonları ile birlikte dönüşüm değerleri de artmaktadır. Dolayısıyla dönüşüm reaksiyon hızı $C_2O_4^{2-}$ konsantrasyonunun bir fonksiyonudur ve bir mertebe değerine sahiptir.

❖ $SrC_2O_4.H_2O$, $SrSO_4$ tane yüzeylerini oluşur oluşmaz örtmeye başlamakta, örtme gelişigüzel olmakta ve çöken $SrC_2O_4.H_2O$ taneleri aralarında boşluk bırakmayacak şekilde birbiri ile sıkı bir yapı oluşturarak kenetlenmektedir. Gözenekli yapıdaki ürün tabakasının gözenek yapısı reaksiyonun ilerlemesi sırasında değişmediği takdirde model kinetik bağıntı türetilenmektedir. Deneylerde düşük dönüşüm değerleri elde edildiğinden ve sistematik $X_s - t$ diyagramları elde edilemediğinden dolayı dönüşüm reaksiyonuna ait kinetik parametreleri belirlemek mümkün olmamıştır.

❖ Katı reaktan olarak kullanılan $SrSO_4$ 'ın tane boyutu arttırıldığında aynı sürelerde elde edilen dönüşümler azalmaktadır. Selestite konsantrasyonunun tane boyutu arttırıldığında tane sayısı azalmakta ve buna bağlı olarak katı tanelerin reaksiyona giren toplam yüzeyi azalmaktadır. $SrC_2O_4.H_2O$ 'ın koruyucu tabaka özelliğinin başladığı kalınlığa erişmemesi için konsantre selestit tane boyutunun düşürülmesi gerekmektedir.

❖ $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 'ın çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde $SrSO_4$ 'ın $SrC_2O_4.H_2O$ 'a dönüşümünün tamamlanması için $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 'ın oda sıcaklığındaki çözünürlüğünün üzerindeki miktarlarının çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiler ve düşük tane boyutunda selestit konsantrasyonunun kullanılması gerekmektedir. Mekanokimyasal yöntemin uygulanması ile ancak $SrSO_4$ 'ın $SrC_2O_4.H_2O$ 'a dönüşümünün tamamlanması mümkün olacaktır. Mekanokimyasal yöntemin uygulanması bu çalışmanın amacı dışında bırakılmıştır.

5.4. OKZALİK ASİTİN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ İLE HAZIRLANAN ÇÖZELTİLERDE STRONSIYUM SÜLFATIN ASİT STRONSIYUM OKZALAT MONOHİDRATA DÖNÜŞÜMÜ İLE İLGİLİ SONUÇLAR

❖ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in sudaki çözünürlüğü dikkate alınarak oda sıcaklığında 1 L çözelti hazırlamak için 1.2 mol'den daha yüksek miktarlarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi mümkün olmamaktadır.

❖ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ diprotik bir asittir. Suda çözünmesi sırasında birinci dissosiyasyon adımı sonucu HC_2O_4^- ve ikinci dissosiyasyon adımı sonucu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oluşturmaktadır.

❖ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve HC_2O_4^- 'in asit dissosiyasyon sabitleri, sıcaklığa bağımlılıklarını veren bağıntılar ve çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in miktarları dikkate alınarak çözeltide mevcut $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 'in konsantrasyonları hesaplanabilmektedir. Çözeltide mevcut $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 'in konsantrasyonu H^+ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve HC_2O_4^- 'in konsantrasyonları yanında oldukça küçüktür.

❖ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözünmesi ile hazırlanan çözeltilerin SrSO_4 ile reaksiyonu sonucu oluşan asit stronsiyum okzalit hidrat için önce $\text{SrC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklinde önerilen kimyasal formül sonra $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklinde değiştirilmiştir.

❖ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözünmesi ile hazırlanan çözeltilerin SrSO_4 ile reaksiyonu sonucu ara ürün olarak oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltilerdeki çözünürlüğü saf sudaki çözünürlüğünden daha fazladır.

❖ $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltilerde çözündürülmesi ile çözeltiye geçen Sr elementinin konsantrasyonu 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarı sabit tutulup sıcaklık arttırıldığında artmakta; sıcaklık sabit tutulup 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarı arttırıldığında azalmaktadır.

❖ $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltide çözündürülmesi sonucu katı maddenin süzülüp kurutulmasından sonra gerçekleştirilen XRD ve TGA / DTA analizleri maddenin bozunmaya uğramadığını ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklindeki yapısını koruduğunu kanıtlamıştır.

❖ $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltide çözündürülmesi, çözünmeyen katı maddenin süzülmesi sonucu elde edilen süzütünün kurutulması sonucu elde edilen maddenin XRD ve TGA / DTA analizleri süzütünün kurutulması sırasında çok miktarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yanında az miktarda SrC_2O_4 , $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın birlikte kristallendiğini kanıtlamıştır.

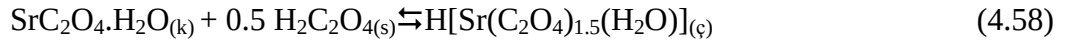
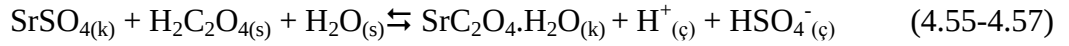
❖ $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın saf suda çözündürülmesi ile elde edilen çökeltinin XRD ve TGA / DTA analizleri maddenin suda hidrolizlendiğini ve yapısından $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kaybederek $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüştüğünü kanıtlamıştır.

❖ $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın suda çözündürülüp hidrolizlenmesi sonucu oluşan $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın süzülerek ayrılması ile elde edilen süzütünün kurutulması ile elde edilen sarımsak renkli numunenin XRD ve TGA / DTA ile MS analizleri farklı kimyasal yapıda asit stronsiyum okzalat hidrat çelat bileşiği şeklinde kristallendiği; süzütünün buharlaştırılması sırasında farklı kimyasal yapıdaki suda çözünmüş asit stronsiyum okzalat hidratın hidroliz olmaya devam ederek $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oluşturduğu anlaşılmaktadır.

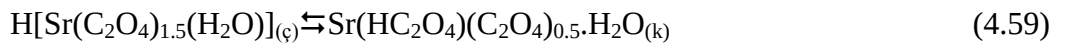
❖ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözünmesi ile hazırlanan çözeltilerle SrSO_4 'ın reaksiyonunun gerçekleştirildiği deneyler sırasında Sr ve S elementi çözünerek birlikte çözeltiliye geçmektedir. Çözeltiye geçen Sr elementinin konsantrasyonu S elementinin konsantrasyonundan bir miktar daha azdır. Sr elementine göre konsantrasyonunküçük bulunmasının nedeni Sr elementinin bir miktarının SrSO_4 katı reaktan tanelerini çevreleyen ve kalınlığı çok az olan katı koruyucu $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ürününde yer almasıdır. Çözeltiye geçen Sr elementi ise çözeltide çözünmüş halde bulunan asit stronsiyum okzalat çelat bileşiğinden kaynaklanmaktadır.

❖ $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın molar hacmi SrSO_4 'ın molar hacminden büyüktür ve gözeneksiz yapıda koruyucu tabaka oluşumu için gerekli kriteri sağlamaktadır. $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın molar hacmi $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın molar hacminden de büyüktür. Dolayısıyla katı reaktan yüzeylerini çevrelediği takdirde çok daha fazla koruyucu tabaka özelliği gösterecektir.

❖ SrSO_4 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerdeki dönüşüm reaksiyonu birbirini takip eden iki reaksiyondan oluşmaktadır. İlk adımda $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşmaktadır. İkinci adımda $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyonundan çözeltiye geçen $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ çelat bileşiği oluşmaktadır. SrSO_4 'tan çözünerek çözeltiye geçen SO_4^{2-} iyonları çözeltideki H^+ iyonları ile reaksiyona girerek HSO_4^- iyonlarına dönüşmektedir (Reaksiyon 4.55-4.57, 4.58).



Çözeltinin soğutulması sırasında $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ 'in doygunluk konsantrasyonu azalmakta ve bunun sonucu olarak $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözelti içinde kristallenerek çökmektedir (Reaksiyon 4.59).



❖ Konsantre selestit tanelerini çevreleyen ve HSO_4^- ile $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in ters akım şeklinde difüzyonuna direnç gösteren sıvı film tabakasının kinetik hesaplamalarda direncinin elimine edilebilmesi için çözelti 500 rpm karıştırma hızı ile karıştırılmalıdır.

❖ Belli miktarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'insuda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde artan deney sıcaklığı ile birlikte $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in konsantrasyonu pek fazla değişmemesine rağmen reaksiyon başlangıçlarında dönüşümler artış göstermektedir. Bu sonuca göre kimyasal reaksiyon hızı sıcaklığa bağımlıdır ve reaksiyon başlangıcında reaksiyon hızını kimyasal reaksiyon adımı kontrol etmektedir.

❖ Küçük miktarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde sabit sıcaklıkta belli bir reaksiyon süresinden sonra reaksiyon hızı gittikçe yavaşlamakta ve durma noktasına gelmektedir. Katı reaktan tanelerinin yüzeylerinde $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallenerek koruyucu tabaka oluşturmakta ve çelat bileşiğinin denge konsantrasyonuna erişildiği için dönüşüm reaksiyonun ilerlemesini durdurarak düşük dönüşümler elde edilmektedir.

❖ Büyük miktarda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde katı reaktan tanelerini çevreleyerek koruyucu tabaka özelliği gösteren $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, çözeltide mevcut $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile $\text{H}[\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]$ çelat bileşiğini daha yüksek denge konsantrasyonuna kadar oluşturmaktadır. Deneylerde kullanılan en yüksek sıcaklık olan 358 K ve 1.20 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in suda çözündürülmesi ile hazırlanan 1 L çözeltinin kullanılması durumunda SrSO_4 'ın tamamen çözünerek çözeltiliye çelat bileşiği şeklinde geçtiği belirlenmiştir.

❖ Sıcaklığın sabit tutulup 1 L çözelti hazırlamak için kullanılan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in miktarı artırıldığında dönüşümler artmakta ve artan deney sıcaklıkları ile birlikte dönüşümlerdeki artış çok daha fazla olmaktadır. Bu bulgu SrSO_4 'ın dönüşüm hızı üzerine çözeltilerdeki $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'in konsantrasyonunun etkili olduğunu göstermektedir.

❖ Aynı miktarda ancak farklı tane boyutunda konsantrenin kullanıldığı deneylerde tane boyutunun azalması ile birlikte tane sayısı arttığı ve buna bağlı olarak tanelerin reaksiyona giren toplam yüzeyi de arttığı için aynı sürelerde daha yüksek dönüşümler elde edilmektedir.

❖ Mekanokimyasal reaktör içinde reaksiyonun gerçekleşmesi sırasında tane yüzeylerini çevreleyen koruyucu tabaka kırılacağı gibi taneler reaksiyon sırasında öğütülmeye devam edildiği için küçülecek ve bunun sonucu olarak reaksiyonun yüksek dönüşümle gerçekleşmesi mümkün olacaktır. Bu yöntemin uygulanışı bu çalışmanın kapsamı dışında tutulmuştur.

❖ SrSO_4 'ın $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşüm reaksiyonu için itici güç Sr^{2+} iyonlarının $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarına ilgisinin SO_4^{2-} iyonlarına nazaran daha fazla olmasıdır.

❖ $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltilerdeki çözünürlüğünden dolayı belli bir $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tabakası kalınlığı oluşuncaya kadar dönüşüm reaksiyonu Daralan Çekirdek Modeline göre kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşmektedir. Kinetik parametreleri içeren $X_s - t$ Model Kinetik Bağntı (Bağntı 4.86)

$$X_s = 1 - \left[1 - \frac{3.21e^{-43000/RT} C_{\text{ox}}^{0.33}}{(21.56)(1.75 \times 10^{-4})} t \right]^3 \quad (4.86)$$

şeklinde olup başlangıç reaksiyon süreleri için geçerlidir.

❖ $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyona girerek çözeltiliye geçmesi yavaş gerçekleştiğinde başlı başına hızı belirleyen adım olmaktadır. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile reaksiyon hızı Daralan Çekirdek Modeline göre aşağıda Model Kinetik Bağntı (Bağntı 4.95 ve 4.105) şeklinde türetilmiştir.

$$I = \alpha \left\{ \ln \left(\frac{\beta}{\left(\frac{\delta}{\varepsilon} \right)} \right) - 2\sqrt{3} \left[\tan^{-1} \left(\frac{\kappa}{\sqrt{3}} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{3}} \right) \right] \right\} = \varphi t \quad (4.95)$$

$$\varphi = \frac{6 \times 1.92 \times 10^{-2} e^{-\frac{32740}{RT}} C_{\text{ox},0}^q}{21.56 \times 1.075 \times 10^{-4}} \quad (4.105)$$

X_{sr} ve $X_{\text{sr,e}}$ 'nin fonksiyonu olan α , β , γ , δ , ε , κ ve λ bağıntıları tez içinde tanımlanmışlardır. Deneysel bulgularla kinetik model bağıntı kullanılarak çizilen $X_{\text{sr}} - t$ diyagramları iyi bir uyum içindedir ve uyumluluk belli bir dönüşümden sonra başlamaktadır.

❖ Farklı tane boyut aralığında konsantre kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon % 100 dönüşüm ile tamamlanmaktadır. Bu durumda Daralan Çekirdek Modeline göre kimyasal reaksiyon kontrolünde bir reaksiyon için aşağıdaki Model Kinetik Bağntı (Bağntı 5.14) türetilmiştir ve bu bağntıya göre hesaplanan X_{Sr} değerleri deneysel olarak belirlenen X_{Sr} değerleri ile iyi bir uyum içindedir.

$$X_{Sr} = 1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{1.385 \times 10^{-7}}{R_s} t} \right)^{3/2} \quad (4.116)$$

KAYNAKLAR

- [1]. Kalkınma Bakanlığı, DPT., Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II Çalışma Grubu Raporu, 2001, *Bor tuzları – Trona – Kaya tuzu – Sodyum sülfat–Stronsiyum*, <http://www.kalkinma.gov.tr/Lists/zel%20htisas%20Komisyonu%20Raporlar/Attachments/133/oik619.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 15 Aralık 2014].
- [2]. Geological Survey, U.S., 2014, *Mineral commodity summaries*, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2014/mcs2014.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 5 Aralık 2014].
- [3]. MTA Genel Müdürlüğü, 2010, *Sivas ili maden ve enerji kaynakları*, http://www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/sivas_madenler.pdf, [Ziyaret Tarihi: 5 Aralık 2014].
- [4]. Habashi, F., 1997, *Handbook of Extractive Metallurgy Volume IV*, Wiley–VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-28792-2.
- [5]. Kirk-Othmer, 1997, *Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition Volume 22*, Wiley&Sons Inc., Weinheim.
- [6]. Addemir, O., Açma, E., Arslan, C., 1995, *Metalik çinkonun kazanılması*, Sistem Yayıncılık, İstanbul, ISBN:975-7397-41-5.
- [7]. Kobe, A.K. and Deiglmeier, N.J., 1943, Conversion from strontium sulfate by metathesis with alkali carbonate solution, *Industrial and Engineering Chemistry*, 35 (3), 323-325.
- [8]. Erkalfa, H., Kalafatoğlu, E., Tolun, R., Özkan O., 1981, *Ferrit malzemelerde kullanılan $BaCO_3$, $SrCO_3$ ve $MnCO_3$ ’ ın yerli ham maddelerden üretim yöntemleri*, Araştırma Projesi 03-1601-7903 – 07-1805-7903, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Enstitüsü. 27-38.
- [9]. Demirkaya, İ., 1996, *Yerli sölestin ve barit konsantrelerinden $SrCO_3$ ve $BaCO_3$ üretimi*, Yüksek Lisans, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10]. Iwai, M., Toguri, J.M., 1989, The leaching of celestite in sodium carbonate solution, *Hydrometallurgy*, 22(1-2), 87-100.
- [11]. Hatipoğlu, S.K., 1999, *Direct conversion of celestite to strontium carbonate in sodium carbonate aqueous media*, Yüksek Lisans, O.D.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [12]. Castillejos, A.H., De La Cruz Del B., Uribe, S., 1996, The direct conversion of celestite to strontium carbonate in sodium carbonate aqueous media, *Hydrometallurgy*, 40(1-2), 207-222.
- [13]. H.S. Booth, E.F. Pollard, 1948, Conversion of celestite to strontium carbonate, *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1986-1988.
- [14]. Chiang, J. S., Goldstein, D., 1983, Preparation of strontium carbonate, *U.S.A. Patent*, 4 421 729.
- [15]. De Buda, F., 1987, Method for recovery and conversion of strontium sulfate to strontium carbonate from low to medium grade celestite Ores, *U.S.A. Patent*, 4 666 688.
- [16]. Bingöl, D., Aydoğan, S., Gultekin, S.S., 2010, Neural model for leaching of celestite in sodium carbonate solution, *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 617-624.
- [17]. Obut, A., Balaz, P., Girgin, İ., 2006, Direct mechanochemical conversion of celestite to SrCO_3 , *Minerals Engineering*, 19(11), 1185-1190.
- [18]. Erdemoğlu, M., Aydoğan, S., Canbazoğlu, M., 2007, A kinetic study on the conversion of celestite (SrSO_4) to SrCO_3 by mechanochemical processing, *Hydrometallurgy*, 86(1-2), 1-5.
- [19]. Setoudeh, N., Welham, N.J., Azami, S.M., 2010, Dry mechanochemical conversion of SrSO_4 to SrCO_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, 492(1-2), 389-391.
- [20]. Bingöl, D., Aydoğan, S., Bozbaş, S.K., 2012, Optimization of the wet mechanochemical process conditions of SrSO_4 to SrCO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by using response surface methodology, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43B, 1214-1219.
- [21]. Bingöl, D., Aydoğan, S., Bozbaş, S.K., 2012, Production of SrCO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by dry mechanochemical processing of celestite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(2), 834-838.
- [22]. Zhang, Q., Saito, F., 1997, Mechanochemical processing of celestine, *Chemical Engineering Journal*, 66(1), 79-82.
- [23]. Kocakuşak, S., Tolu, R., Doğan, H., Koral, M., Akcay, K., Koroglu, J., Yuzer, H., İsbilir, F., Savasci, O., Ayok, T., Karakale, H., Yilmaz, A., 2001, Production of strontium carbonate from celestite, *World Intellectual Property Organization*, WO 01/77021 A1.
- [24]. Erdemoğlu, M., Canbazoğlu, M., 1998, The leaching of SrS with water and the precipitation of SrCO_3 from leach solution by different carbonating agents, *Hydrometallurgy*, 49(1), 135-150.

- [25]. Owusu, G., Litz, J.E., 2000, Water leaching of SrS and precipitation of SrCO_3 using carbon dioxide as the precipitating agents, *Hydrometallurgy*, 57(1), 23-29.
- [26]. Aydoğan, S., Erdemoğlu, M., Arar, A., Uçar, G., Özkan, A., 2006, Dissolution kinetics of celestite (SrSO_4) HCl solution with BaCl_2 , *Hydrometallurgy*, 84(3-4), 239-246.
- [27]. Erdemoğlu, M., Sarikaya, M., Canbazoğlu, M., 2006, Leaching of celestite with sodium sulfate, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27(4), 439-442.
- [28]. Erdemoğlu, M., 2009, Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, *International Journal of Mineral Processing*, 92(3-4), 144-152.
- [29]. Setoudeh, N., Zamani, M.A.A., Welham, N.J., 2011, Carbothermic reduction of mechanically activated mixture of celestite and carbon, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 74, 531-534.
- [30]. Suarez-Orduna, R., Rendon-Angeles, J.C., Yanagisawa, K., 2007, Kinetic study of the conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions, *International Journal of Mineral Processing*, 83(1-2), 12-18.
- [31]. Suarez-Orduna, R., Rendon-Angeles, J.C., Matamaros-Veloza, Z., Yanagisawa, K., 2004, Exchange of SO_4^{2-} ions in mineral celestite under hydrothermal conditions, *Solid State Ions*, 172(1-4), 293-296.
- [32]. Rendon-Angeles, J.C., Pech-Canul, M.I., Lopez-Cuevas, J., Matamaros-Veloza, Z., Yanagisawa, K., 2006, Differences on the conversion of celestite in solutions bearing monovalent ions under hydrothermal conditions, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3645-3652.
- [33]. Plewa, J., Steindor, J., 1989, Kinetics of SrSO_4 reduction with CO, *Thermochimica Acta*, 138(1), 55-66.
- [34]. Sonawane, R.S., Kale, B.B., Apte, S.K., Dongare, M.K., 2000, Effect of Catalyst on the kinetics of reduction of celestite (SrSO_4) by active charcoal, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31B, 35-41.
- [35]. Lopez-Valdivieso, A., Robledo-Cabrera, A., Uribe-Salas, A., 2000, Flotation of celestite with the anionic collector sodium dodecyl sulfate. Effect of carbonate ions, *International Journal of Mineral Processing*, 60(2), 79-90.
- [36]. Steoudeh, N., Welham, N.J., 2011, Ball milling induced reduction of SrSO_4 by Al, *International Journal of Mineral Processing*, 98(3-4), 214-218.
- [37]. Steoudeh, N., Welham, N.J., 2012, Ball milling induced reduction of SrSO_4 by Mg, *International Journal of Mineral Processing*, 104-105, 49-52.
- [38]. Turianicova, E., Obut, A., Zorkovska, A., Balaz, P., Matik, M., Briancin, J., 2013, The effects of LiOH and NaOH on the carbonation of SrSO_4 by dry high-energy milling, *Mineral Engineering*, 49, 98-102.

- [39]. Zorağa, M., Kahruman, C., 2014, Kinetics of conversion of celestite to strontium carbonate in solutions containing carbonate, bicarbonate and ammonium ions, and dissolved ammonia, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79(3), 345-359.
- [40]. Selim, A.S., Abd-El-Khalik, M., 1978, Thermal decomposition of strontium oxalate-effect of various atmospheres, *Powder Technology*, 20(1), 53-59.
- [41]. Dollimore, D., 1985, The thermal analysis of strontium oxalate, *Thermochimica Acta*, 92(15), 543-546.
- [42]. Knaepen, E., Mullens, J., Yperman, J., Van Poucke, L.C., 1996, Preparation and thermal decomposition of various forms of strontium oxalate¹, *Thermochimica Acta*, 284(1), 213-227.
- [43]. Knaepen, E., Van Bael, M.K., Schildermans, I., Nouwen, R., D'Haen, J., D'Olieslaeger, M., Quaeyhaegens, C., Franco, D., Yperman, J., Mullens, J., Van Poucke, L.C., 1998, Preparation and characterization of coprecipitates and mechanical mixtures of calcium-strontium oxalates using XRD, SEM-EDX and TG, *Thermochimica Acta*, 318(1-2), 143-153.
- [44]. Chritensen, A.N., Hazell, R.G., 1998, Thermal analysis and crystal structure of tetragonal strontium oxalate dehydrate and of triclinic strontium oxalate hydrate, *Acta Chemica Scandinavica*, 52, 508-512.
- [45]. Bose, S., Bhatta, S., Bhatta, D., 1998, Decomposition of γ -irradiated strontium oxalate, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 145(3), 263-270.
- [46]. Price, D.J., Powell, A.K., Wood, P.T., 1999, Hydrothermal crystallisation and X-ray structure of anhydrous strontium oxalate, *Polyhedron*, 18(19), 2499-2503.
- [47]. Bacce, E.D., Pires, A.M., Davalos, M.R., Jacelicci Jr M., 2001, Thermal decomposition and rehydration of strontium oxalate: morphological evolution, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(6), 443-452.
- [48]. Vahoyland, G., Bouree, F., Van Bael, M.K., Mullens, J., Van Poucke, L.C., 2001, Structure determination and refinement of acid strontium oxalate from X-ray and neutron powder diffraction, *Journal of solid State Chemistry*, 157(2), 283-288.
- [49]. Zhang, D., Qi, L., Ma, J., Cheng, H., 2002, Biomimetic growth of strontium oxalate aggregates with unusual morphologies in the presence of poly(methacrylic acid), *Crystal Engineering Community*, 4(88), 536-538.
- [50]. Yu, J., Tang, H., Cheng, B., 2005, Morphological control of strontium oxalate particles by PSMA-mediated precipitation reaction, *Materials Chemistry and Physics*, 91(1), 134-139.

- [51]. Al-Newaiser, F.A., Al-Thabaiti, S.A., Al-Youbi, A.O., Obaid, A.Y., Gabal, M.A., 2007, Thermal decomposition kinetics of strontium oxalate, *Chemical Papers*, 61(5), 370-375.
- [52]. Dalal, P.V., Saraf, K.B., 2011, Growth of strontium oxalate crystals in agar-agar gel, *Bulletin of Materials Science*, 34(2), 377-381.
- [53]. Obut, A., 2012, Interaction of celestine concentrate and reagent grade SrSO_4 with oxalate solutions, *Acta Montanistica Slovaca*, 17(2), 126-131.
- [54]. Kalpaklı, A.O., 2010, *Şelitin okzalik asitli çözeltilerde çözünme kinetiğinin incelenmesi*, Doktora, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [55]. İlhan, S., 2010, *Povellit in okzalik asitli çözeltilerde liç kinetiğinin incelenmesi*, Doktora, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [56]. Wen, N., Brooker, M.H., 1995, Ammonium carbonate, ammonium bicarbonate, and ammonium carbamate equilibria: a raman study, *The Journal of Physical Chemistry*, 99(1), 359-368.
- [57]. Qin, F., Wang, S., Kim, I., Svendsen, H.F., Chen, C., 2011, Heat of absorption of CO_2 in aqueous ammonia and ammonium carbonate/carbamate solutions, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), 405-412.
- [58]. Cai, W.J., Wang, Y., 1998, The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia, *Limnology and Oceanography*, 43(4), 657-668.
- [59]. Clegg, S., Whitfield, M., 1995, A chemical model of seawater including dissolved ammonia and the stoichiometric dissociation constant of ammonia in estuarine water and seawater from -2 to 40 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12), 2403-2421.
- [60]. Atkins, P.W., 2001, *Fizikokimya*, Çev:Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E. (ed), Bilim Yayıncılık, Ankara, ISBN:975-556-049-1.
- [61]. Torres, J., Mendez, J., Sukiennik, M., 1999, Transformation enthalpy of alkali-earth sulfates (SrSO_4 , Ca SO_4 , Mg SO_4 , BaSO_4), *Thermochimica Acta*, 334(1-2), 57-66.
- [62]. Goldberg, R. N., Kishore, N., Lennen, R.M., 2002, Thermodynamic quantities for the ionization reactions of buffers, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31 (2), 231-370.
- [63]. IUPAC-NIST Solubility Data Series , 2007, *NIST Standard Reference Database 106*, <http://www.srdata.nist.gov/solubility/references.aspx>, [Ziyaret tarihi: 23 Ekim 2014].
- [64]. Levenspiel, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering 3rd Edition*, John Wiley & Sons Inc., New York, ISBN:0-471-25424-X.

- [65]. Patniak, P., 2002, *Handbook of Inorganic Chemicals*, Mc-Graw Hill, New York, ISBN:0-07-049439-8.
- [66]. Krishnamurty, K.V., Harris, G.M., 1961, The chemistry of the metal oxalate complexes, *Chemical Reviews*, 61(3), 213-246.
- [67]. Zeebe, R. E., 2011, On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{2-} their dependence on isotopic mass, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 2483-2498.
- [68]. Gaskell, D. R., 2003, *Introduction to The Thermodynamics of Materials 4th Edition*, Taylor & Francis, London, ISBN:0-203-44134-6.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Mert ZORAĞA
Uyruğu	T.C
Doğum tarihi, Yeri	07/11/1984, İstanbul
Telefon	0212 473 70 70 / 17706
E-mail	mzoraga@istanbul.edu.tr
Web adres	http://aves.istanbul.edu.tr/mzoraga/

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D.	2015
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D.	2009
Lisans	İ.Ü. Müh. Fakültesi/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2006
Lise	Lüleburgaz Anadolu Lisesi	2002

Makaleler / Bildiriler

Zorağa, M., Kahraman, C., 2014, Kinetics of conversion of celestite to strontium carbonate in solutions containing carbonate, bicarbonate, ammonium ions and dissolved ammonia, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79(3), 345-359.

Altay M.C., Sivri N., Onat, B., Şahin, Ü., Zorağa, M., Altay, H.F., 2011, Recycle of Metals for End-of-Life Vehicles (ELVs) and Relation to Kyoto Protocol, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2447-2451.

Zorağa, M., Kahruman, C., Yusufoglu, İ., 2014, Kinetics of The Conversion of SrSO_4 (Celestite Ore) To SrCO_3 in Solutions Containing Low CO_3^{2-} Ion Concentrations, *Congresss of Chemists and Chemical Engineers of Bosnia and Herzegovina with International Participation*, 10-12 Ekim 2014 Saraybosna, Bosna Hersek, 153-153.

Zorağa, M., Kahruman, C., Yusufoglu, İ., 2014, The Behavior Of Celestite in Oxalic Acid Solutions, *17th International Metallurgy and Metarials Congress*, 11-13 Eylül 2014 İstanbul, Türkiye, 697-703.

Zorağa, M., Kahruman, C., Yusufoglu, İ., 2014, Conversion of Strontium Sulfate to Strontium Oxalate in Solutions Containing Ammonium Oxalate as a Reactant, *TMS 2014 143rd Annual Meeting & Exhibition*, 16-20 Şubat 2014 California, ABD, 17-20.

Zorağa, M., Kahruman, C., Yusufoglu, İ., 2012, Dissolution Behaviour Of SrSO_4 In Solutions Formed by Hydrolysis of Ammonium Carbamate, *16th International Metallurgy and Metarials Congress*, 13-15 Eylül 2012 İstanbul, Türkiye, 785-790.

Zorağa, M., Kahruman, C., 2010, Selestit'in Amonyum Karbonat / Bikarbonat İçeren Amonyaklı Çözeltilerde SrCO_3 'a Dönüştürülmesi, *15th International Metallurgy and Metarials Congress*, 11-13 Kasım 2010 İstanbul, Türkiye, 1349-1358.