

58057

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

F.Ö. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
2011

ELEMENTEL GÜMÜŞ VE NİTRİK ASİTTEN GÜMÜŞ NİTRAT  
OLUŞUMUNUN KİNETİĞİ VE ELDE EDİLEN ÇÖZELTİDEN  
GÜMÜŞ NİTRATIN KRİSTALİZASYONU

Cengiz ÖZMETİN

Yönetici: Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

58057

Doktora Tezi

## ÖZET

Bu çalışmada elementel gümüşün nitrik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği ve kinetik çalışmalardan elde edilen gümüş nitrat çözeltilerinden gümüş nitratin kristalizasyonu incelenmiştir. Kinetik çalışmalarında tane iriliği, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı, nitrik asit konsantrasyonu, sodyum nitrit ilavesi ve sıcaklık parametreleri zamana bağlı olarak incelenmiştir. Kinetik çalışmalarından elde edilen sonuçların değerlendirilmesinden çözünme hızının düşük  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında (4.04-7.22 M) yüzey kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği ve reaksiyon hızını temsil eden ampirik eşitliğin

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 75.944 \cdot (K/S)^{-0.528} \cdot (KH)^{0.696} \cdot (C)^{6.86} \cdot (D)^{-0.659} \cdot e^{-57658/R \cdot T} \cdot t$$

şeklinde olduğu bulunmuştur. Yüksek  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında (7.22-14.44 M) ise çözünme hızının büzülen büyük partiküller için akışkan filminden difüzyonla kontrol edildiği ve bu hızı temsil eden ampirik eşitliğin

$$1 - (1 - X)^{1/2} = 5271.13 \cdot (K/S)^{-0.3} \cdot (KH)^{0.851} \cdot C^{-3.41} \cdot (D)^{-0.548} \cdot e^{-18812/RT} \cdot t$$

şeklinde olduğu tesbit edilmiştir.

Kristallendirme çalışmalarında, kinetik çalışmalarından elde edilen gümüş nitrat çözeltisi vakumda evaporasyon ile 70 °C de doygun çözelti haline getirilmiş, bu çözeltinin 25 °C ye kadar kesikli, kontrollü soğutmalı kristalizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kristal kalitesi ve verimi üzerine karıştırma hızının ve kristallendirme süresinin etkisinin incelendiği bu çalışmalar sonucunda en homojen ve şekilce en düzgün kristallerin en yüksek verimle 500 devir/dakika karıştırma hızında ve 240 dakikalık soğutma süresinde elde edildiği bulunmuştur.

## SUMMARY

In this study, the dissolution kinetics of metallic silver in  $\text{HNO}_3$  solutions and the crystallization of silver nitrate from silver nitrate solutions were investigated. In the experiments to investigate the dissolution kinetics, the effect of the parameters of particle size, solid to liquid ratio, stirring speed,  $\text{HNO}_3$  concentration, the amount of sodium nitrite in the medium and temperature were studied. From the analysis of the results obtained from the kinetic studies, it was determined that the rate of process was controlled by the reaction occurring on the surface in the range of low  $\text{HNO}_3$  concentration, (4.04-7.22 M). The following empirical model was developed for this range

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 75.944 \cdot (K/S)^{-0.528} \cdot (KH)^{0.696} \cdot (C)^{6.86} \cdot (D)^{-0.659} \cdot e^{-57658/RT} \cdot t$$

In the range of high  $\text{HNO}_3$  concentration (7.22-14.44 M), it was found that the dissolution rate was controlled by diffusion through fluid layer around particle for shrinking large particles. For these conditions, the following empirical model was obtained

$$1 - (1 - X)^{1/2} = 5271.13 \cdot (K/S)^{-0.3} \cdot (KH)^{0.851} \cdot C^{-3.41} \cdot (D)^{-0.548} \cdot e^{-18812/RT} \cdot t$$

Silver nitrate solutions from kinetic studies were saturated at 70 °C by evaporation in vacuum. Silver nitrate was then crystallised by cooling in a batch vessel. The effect of stirring speed and crystallization period on the crystal quality and crystallization yield were investigated and it was determined that the most homogeneous and most regular crystals in shape were obtained at a stirring speed of 500 rpm for a cooling period of 240 minutes, with the highest yield.

**TEŞEKKÜR**

Çalışmalarım esnasında yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. M. Muhtar KOÇAKERİM' e teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarımda yardımını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Mehmet ÇOPUR' a ve bölümümüz elemanlarına teşekkür ederim.



**İÇİNDEKİLER**

ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
1.GİRİŞ	1
2.MATERYAL ve YÖNTEM	14
2.1 Kinetik Çalışmalar	14
2.1.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması	14
2.1.2 Nitrik Asitin Özellikleri	14
2.1.3 Denemelerin Yapıldığı Düzenek	16
2.1.4 Denemelerde Kullanılan Parametreler	18
2.1.5 Denemelerin Yapılışı	18
2.1.6 Çözeltilerin Analiz Edilmesi	18
2.2 Kristallendirme Çalışmaları	20
2.2.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması	20
2.2.2 Denemelerde Kullanılan Parametreler	22
2.2.3 Denemelerin Yapıldığı Düzenek	22
2.2.4 Denemelerin Yapılışı	22
2.2.5 Kristallerde Yapılan Analizler	23
3.DENEL KISIM	24
3.1 Kinetik Çalışmalar	24
3.1.1 Düşük HNO <sub>3</sub> Konsantrasyon Aralığında (4.04-7.22 M)	

Kinetik Çalışmalar	24
3.1.1.1 Tane iriliğinin etkisi	24
3.1.1.2 Katı - sıvı oranının etkisi	26
3.1.1.3 Karıştırma hızının etkisi	28
3.1.1.4 HNO <sub>3</sub> konsantrasyonunun etkisi	30
3.1.1.5 NaNO <sub>2</sub> ilavesinin etkisi	33
3.1.1.6 Sıcaklığın etkisi	35
3.1.2 Yüksek HNO <sub>3</sub> Konsantrasyon Aralığında (7.22-14.44 M )	
Kinetik Çalışmalar	37
3.1.2.1 Tane iriliğinin etkisi	37
3.1.2.2 Katı - sıvı oranının etkisi	39
3.1.2.3 Karıştırma hızının etkisi	41
3.1.2.4 HNO <sub>3</sub> konsantrasyonunun etkisi	43
3.1.2.5 NaNO <sub>2</sub> ilavesinin etkisi	45
3.1.2.6 Sıcaklığın etkisi	47
3.2 Kristallendirme Çalışmaları	49
3.2.1 Karıştırma hızının etkisi	50
3.2.2 Kristallendirme süresinin etkisi	58
4.TARTIŞMA ve SONUÇ	65
4.1 Kinetik Çalışmalar	65
4.1.1 Parametrelerin Değerlendirilmesi	65
4.1.1.1 Tane iriliğinin etkisi	65
4.1.1.2 Katı - sıvı oranının etkisi	65
4.1.1.3 Karıştırma hızının etkisi	66
4.1.1.4 HNO <sub>3</sub> konsantrasyonunun etkisi	67
4.1.1.5 NaNO <sub>2</sub> ilavesinin etkisi	68
4.1.1.6 Sıcaklığın etkisi	69
4.1.2 Metalik Gümüşün Çözünme Reaksiyonları	70
4.1.3 Çözünme Kinetiği	71
4.1.3.1 Heterojen Reaksiyonlar İçin Çözünme Kinetiği	71
1. İlerleyen dönüşüm modeli	72
2. Reaksiyona girmemiş çekirdek (nüve) modeli	72
2.a. Boyutu değişmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	72
2.b. Boyutu değişen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	73
4.1.3.2 Metalik Gümüşün HNO <sub>3</sub> Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği	74
4.1.3.2.1 Düşük HNO <sub>3</sub> Konsantrasyon Aralığında (4.04-7.22 M )	
Çözünme Kinetiği	74
4.1.3.2.2 Yüksek HNO <sub>3</sub> Konsantrasyon Aralığında (7.22 - 14.44 M)	
Çözünme Kinetiği	88

4.1.4	Çözünme Hızına Ait Ampirik Eşitliğin Türetilmesi	102
4.1.4.1	Düşük $\text{HNO}_3$ konsantrasyon aralığı (4.04-7.22 M) için ampirik eşitlik	102
4.1.4.2	Yüksek $\text{HNO}_3$ konsantrasyon aralığı (7.22-14.44 M) için ampirik eşitlik	104
4.2	Kristallendirme Çalışmaları	105
4.2.1	Parametrelerin Değerlendirilmesi	105
4.2.1.1	Karıştırma hızının etkisi	105
4.2.1.2	Kristallendirme süresinin etkisi	106
4.3	Sonuç	107
	Ek Açıklamalar	109
	Ek Açıklamalar-A. Teorik kontrollü soğutma sıcaklık değerleri ile denemelerde ölçülen sıcaklık değerleri	109
	Ek Açıklamalar-B. Kristalizasyon	119
	B.1. Kristal Şekilleri	122
	B.2. Kristal Büyümesi	123
	B.3. Kristalizör Tasarımı ve Kristalizatörlerin Sınıflandırılmaları	123
	B.4. Süreksiz Kontrollü soğutmalı Kristalizasyon	125
	KAYNAKLAR	128

## 1. GİRİŞ

İnsanlar tarafından ilk kullanılan metallere biri olan gümüş, tarihsel süreç içerisinde daima altınla birlikte anılmıştır. Birçok tarihi yazıtlarda ve kitaplarda adı sık sık geçmektedir. Gümüşten daha değerli bir metal olan altın, küçük miktarda da olsa tabiatta daha çok dağılım göstermesinden dolayı ilkçağ insanları tarafından kullanılmış olan ilk metallere birisidir. Buna karşılık; gümüşün metalik halde bulunmaması ve cevherlerinin ise yerin alt katmanlarında rastlanması nedeniyle daha sonraki tarihlerde kullanılmaya başlandığı görülmektedir. Tarihte gümüş metalinden ilk olarak M.Ö. 2500 den önceki yıllarda Çin ve İranlılara ait klasiklerde bahsedilmektedir. İlk insanlar tarafından gümüşün tercih edilmesinin nedeni; beyaz, korozyona dayanıklı ve nadir bulunan bir metal olması gösterilebilir<sup>1,2</sup>.

Gümüş Anglo Sakson terminolojisinde Soelfor, İngilizcede Silver, Latincede Argentum olarak adlandırılır. Atom numarası 47, Atom ağırlığı 107.88 olan bu metal periyodik sistemde altın ve bakırın da bulunduğu IB grubundadır ve değerliği +1dir. Tabiatta 107 (%51.35) ve 109 (%48.65) olmak üzere iki izotopu bulunur ki bu izotopların oranı kimyasal olarak belirlenen atom ağırlığıyla uygunluk göstermektedir. Bu metale ait bazı özellikler Tablo 1.1'de verilmektedir<sup>2,3</sup>.

Tablo 1.1 Gümüş Metalinin Özellikleri

Yoğunluğu (20 °C)	10.49 g/cm <sup>3</sup>
Erime noktası	960.5 °C
Kaynama noktası	1950 °C
Kristal şekli	kübik
Rengi	beyaz
Spesifik ısı(0 °C)	0.0559 cal/g °C
Direnç(20 °C)	1.59 μΩ/cm



Yüksek optik yansıtma özelliğine, elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olan gümüş, oldukça yumuşak ve dövülebilme özelliğinden dolayı kolay işlenebilir bir metaldir. Bu metalin işlenmesinde bakırın işlenmesinde uygulanan metodlar takip edilir, fakat ilk döküm sırasında ergimiş metalin içerisinde oksijenin çözünmemesine dikkat edilmelidir. Yüksek sıcaklıkta metal içerisinde oldukça fazla çözünen oksijen, metalin soğumasıyla yeniden atmosfere bırakılır. Bu soğutma işlemi sırasında soğuk metal içerisinde çözünen çok az miktardaki oksijen dahi metalin pürüzlü ve gözenekli olmasına neden olmaktadır. Uygulamada bu gözenek oluşumunu önlemek amacıyla eriyik içerisinde bakır ilavesi yapılır. Bu işlem metalin rengini değiştirmez ama sertleşmesine neden olur<sup>2,4,5</sup>.

Ticari saf gümüşün %99.9; laboratuvarlarda analitik amaçla kullanılan gümüşün de %99.99 saflıkta olması gerekir, buradaki başlıca yabancı madde bakırdır. Ticari saf gümüşte bulunabilecek safsızlıklar Tablo 1.2 de verilmektedir<sup>4,6</sup>.

Tablo 1.2. Ticari Saf Gümüşteki Safsızlıklar

Element	% Safsızlık miktarı	ASTM(max) %
Bakır	0.05	0.08
Kurşun	0.004	0.025
Demir	0.003	0.002
Nikel	<0.001	...
Mangan	<0.001	...
Magnezyum	<0.001	...
Silis	<0.001	...
Bizmut	<0.001	0.001

Havada oksitlenmeye karşı dirençli olan gümüş, ortamdaki kükürdün etkisiyle gümüş sülfürden ibaret bir tabaka ile kaplanır ve hafifçe kararır. Korozyona karşı olan budirencinden dolayı bazı eşyalar galvanizleme veya ateşte kaplama yapılarak gümüş ile kaplanır<sup>5</sup>.

Elektrokimyasal seride bakırın altında, altın ve platinin üzerinde yer alan gümüş, kimyasal reaktivite olarak da altın ve bakır arasında bulunur. Yüksek bir elektrod potansiyeline (+ 0.8 V) sahip olup (bakır +0.34 V, altın +1.36 V) soy metallere dir<sup>2</sup>.

Gümüş, metalik olarak tabiatta pek bulunmaz. Bu metal daha ziyade %1'den daha az konsantrasyonlarda minerallere dağılmış olarak bulunur. Mellor tarafından 92 cevher üzerinde yapılan incelemede bu cevherlerden sadece dördünde gümüşün metalik olarak bulunduğu gözlenmiştir. Gümüş, mineralleri dışında eser miktarlarda da olsa tabiatta dağılım göstermektedir<sup>2</sup>. Tahmini olarak granitik kayalarda 6 ppm , kumtaşında 0.44 ppm, mermerde 0.21 ppm ve deniz suyunda ise 0.005 - 0.015 ppm gümüş bulunmaktadır. Kireç taşında da eser miktarda gümüş olduğu belirtilmektedir<sup>2,7</sup>.

Dünyadaki gümüş rezervlerinin yaklaşık %45 lik bir kısmı Kuzey Amerikada bulunmakta olup bunu sırasıyla Güney Amerika, Avrupa, Avustralya, Asya ve Afrika takip etmektedir<sup>3</sup>. Ülkemizde bulunan gümüş rezervleri ise oldukça az sayıda olup bu rezervlerin bölgelere göre dağılımı, miktarı ve kalitesi Tablo 1.3 de verilmektedir<sup>8</sup>.

Tablo 1.3 Türkiyede Bulunan Gümüş Rezervleri

No	Yeri	Rezerv (ton)	Tenör (%)	Ag (ton)
1	Artvin - Borçka - Akarşen	662.043	28 gr/ton	18.537
2	Balıkesir - Edremit - Altınoluk	242.000	25 gr/ton	6.05
3	Elazığ - Baskil - Nazaruşağı	49.000	4.2 gr/ton	0.2058
4	İzmir - Karşıyaka - Arapdağ	125.000	48 gr/ton	6
5	İzmir - Ödemiş - Küre	96.000	1 - 3 gr/ton	0.096-0.288
6	Kütahya-Merkez-Gümüş Aktepe	19.200.000	193.7 gr/ton	3719.04
7	Niğde-Ulukışla-Bolkar dağı I	284.000	335 gr/ton	95.14
8	Niğde-Ulukışla-Bolkar dağı II	152.000	140 gr/ton	21.28
9	Sivas-İmranlı-Aktepe	500.000	103 gr/ton	51.5
			Toplam	3918.0408

Gümüş, minerallerinde bazen metalik, çoğunlukla da bileşik halinde bulunur. Bu mineraller metalik gümüş yanında gümüşün tuzlarını, bizmutatlarını, telluratlarını, antimonatlarını ve sülfürlerini içerirler. Bazı önemli gümüş cevherleri Tablo 1.4 de verilmektedir<sup>2,7</sup>.

Tablo 1.4 Bazı Önemli Gümüş Cevherleri

Cevherin adı	Bileşimi
Cerargyrite (çatal gümüş)	AgCl
Embolite	Ag(Cl,Br)
Bromyrite (Bromargyrite)	Ag(Cl,Br,I)
Iodyrite (Iodargyrite)	AgI
Argentite	Ag <sub>2</sub> S.
pyrargyrite	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> .
Hessite	Ag <sub>2</sub> Te
Polybasite	Ag(Cu) <sub>6</sub> (Sb,As) <sub>2</sub> S <sub>11</sub> .
Stephanite	Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub> (5Ag <sub>2</sub> S + Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ).
Proustite	(Ag,As)S <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> S + As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .

Bugün gümüşün %25 i cevherlerinden üretilir, diğer %75 i ise diğer metallerin üretiminde bir yan ürün olarak kazanılır<sup>9</sup>. Yan ürün olarak elde edilen gümüş daha çok bakır ve kurşun cevherlerinden, az miktarlarda da pirit, çinko ve altın cevherlerinden kazanılmaktadır. Gümüşün yan ürün olarak kazanıldığı cevherlerden en önemlileri galen (PbS), kurşun oksit (PbO), Kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>), kalkosit (Cu<sub>2</sub>S), Bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), ve Argentiantetrahedrite tennantite [(Cu,Fe,Zn,Ag)<sub>12</sub>(Sb,As)<sub>4</sub>S<sub>13</sub>] sayılabilir<sup>2</sup>. Dünya gümüş üretimi yılda yaklaşık olarak 8000 tondur. Bu üretimin kıtalara ve ülkelere göre dağılımı Tablo 1.5 de verilmektedir<sup>3</sup>.

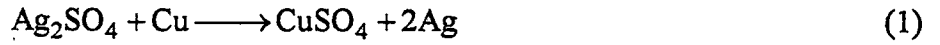
Cevherlerden gümüşün kazanılması ve artımı için birçok prosesler geliştirilmekte birlikte bu proseslerden bazıları zamanla önemini kaybetmiştir. Günümüzde cevherlerden

Tablo 1.5 Dünya Gümüş Üretimi (1964)

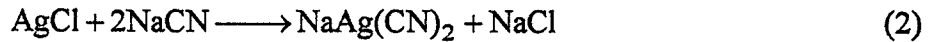
Kuzey Amerika	3459.86ton
Kanada	926.98
Honduras	99.83
Meksika	1293.20
U.S.A	1126.35
Diğer	13.50
Güney Amerika	1466.30
Arjantin	60.28
Bolivya	149.50
Şili	94.48
Peru	1148.34
Diğer	13.70
Avrupa	1651.19
Çekoslavakya	49.85
Almanya(Doğu)	148.80
Almanya(Batı)	61.69
İtalya	32.89
İspanya	153.61
İsveç	94.88
Rusya	897.00
Yugoslavya	124.14
Diğer	88.33
Okyanusya	574.63
Avustralya	572.03
Diğer	2.60
Asya	421.80
Burma	42.00
Japonya	342.16
Diğer	37.64
Afrika	209.56
Kongo	45.89
Güney Afrika	90.42
Zambia	30.32
Diğer	42.93
TOPLAM	7783.34

başlıca üç metolla metalik gümüş elde edilmektedir. Bunlar yan ürün olarak gümüş üretme metodu, siyanür metodu (yaş metod) ve Parkes metodu (kuru metod) dur.

Yan ürün olarak gümüşün eldesinde; bakırın elektrolitik olarak kazanılması sırasında alınan anot çamuru seyreltik  $H_2SO_4$  ile muamele edilerek altın ve gümüşten daha aktif olan metallere arındırılmaktadır. Derişik  $H_2SO_4$  ile muamele edilen çamurda gümüş,  $Ag_2SO_4$  haline dönüştürülerek çözeltiye alınmakta, çözeltiye metalik bakır ilavesiyle metalik gümüş ayrılmaktadır.



Siyanür metodu ile gümüş eldesinde; öğütölmüş gümüş cevheri, adi tuz (NaCl) ile kavruılarak gümüş AgCl haline dönüştürölmektedir. Elde edilen AgCl odundan yapılmış ve içerisinde bol miktarda su bulunan fiçılara alınmakta, daha sonra bu fiçılara NaCN ilave edilerek karışım iki hafta bekletilmektedir. Burada siyanür iyonları AgCl ile reaksiyona girmekte ve çözünebilir kompleks  $Ag(CN)_2^-$  iyonları oluşturmaktadır.



Oluşan sodyum gümüş siyanür çözeltisi üzerine çinko metali ilavesi ile metalik gümüş ayrılmaktadır.



Parkes metodu ile gümüş eldesinde; yabancı madde olarak altın ve gümüş içeren ham kurşun, büyük bir kazanda ergitilmekte ve içerisine çinko metali atılarak karıştırılmaktadır. Çinko, kurşunda çözünmediği için altın ve gümüş ile kurşun yüzeyinde Au - Ag - Zn alaşımını oluşturur. Bu alaşım işlem sonunda kurşun yüzeyinden kazanarak alınmakta ve bu alaşımın ısıtılmasıyla çinko süblimleşerek ayrılmaktadır. Geriye kalan Au

- Ag alaşımı, içerdiği kurşun safsızlıklarından ayrılmak üzere kupel adı verilen kemikten yapılmış potalarda ısıtılarak, oksit haline geçen kurşun pota tarafından absorblanmaktadır. Potadan alınan Au - Ag alaşımı, HNO<sub>3</sub> de çözülerek gümüş çözeltiliye alınmaktadır<sup>10</sup>.

Gümüş tuzlarından olan ve kullanım alanı olarak çok önemli bir yere sahip olan gümüş nitrat, metalik gümüşün nitrik asitle muamelesi ve çözeltinin buharlaştırılarak kristallendirilmesi ile elde edilir. Katı gümüş nitrat ve çözeltisi ortam da organik madde olmaması halinde ışığa duyarlı değildir, fakat ortamda bulunabilecek toz v.s. gibi unsurlar bu tuzun ışıktan etkilenmesine neden olmaktadır. AgNO<sub>3</sub> erime noktasının üzerine ısıtıldığında AgNO<sub>2</sub> ve oksijene, sonrada gümüş ve azot oksitlere bozunmaktadır. Gümüş nitrata ait bazı fiziksel özellikler Tablo 1.6 da verilmektedir<sup>2</sup>.

Tablo 1.6 AgNO<sub>3</sub> in fiziksel özellikleri

Renk	Renksiz
M.Ağırlığı	169.89 g/mol
Kristal Yapısı	Ortorombik
E. Noktası	212°C
Yoğunluk	4.35 g/cm <sup>3</sup>

Gümüş ve gümüş bileşikleri cevherden doğrudan kazanılarak değerlendirilebildiği gibi, belirli işlemlerden geçirilerek elde edilen türevlerinden de faydalanmak mümkündür. Bu türevlerin hazırlanmasında hammadde, çoğunlukla gümüş nitrattır. Tablo 1.7 gümüş, gümüş bileşikleri ve türevlerini ve bunların kullanıldığı yerleri göstermektedir<sup>3,11</sup>.

Teknik AgNO<sub>3</sub> ve fotoğrafçılıkta kullanılan AgNO<sub>3</sub> dışında, kullanılan tüm AgNO<sub>3</sub> ların oldukça saf olması istenir. Teknik, fotoğrafçılık ve analitik amaçlarla kullanılan gümüş nitratta aranan özellikler Tablo 1.8 de verilmektedir<sup>6</sup>.

Tablo 1.7 Gümüş, gümüş bileşikleri ve türevlerinin kullanıldığı yerler

<p>Ag → Gümüş Ziynet eşyası, para, katalizör, dişçilik.</p> <p>AgNO<sub>3</sub> → Gümüş nitrat fotoğrafçılık, gümüş kaplama, diğer gümüş tuzlarının üretimi.</p>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	organik sentezler
	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	organik sentezler
	AgCl	fotoğrafçılık, gümüş kaplama, antiseptik preparatlar
	AgI	fotoğrafçılık, ilaç, suni yağmur bulutu
	AgCH <sub>3</sub> COO	analitik kimya
	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	ilaç
	AgBr	fotoğrafçılık
	AgClO <sub>3</sub>	organik sentezlerde oksitleyici
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	yaralarda antiseptik
	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	laboratuvar reaktifi
	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> AgO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	antiseptik
	CH <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub>	tıp
	Ag <sub>2</sub> O	cam parlatma, içme sularınının saflaştırılması, akü plakaları
	AgClO <sub>4</sub>	patlayıcılar
	AgMnO <sub>4</sub>	gaz maskeleri
	Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	laboratuvar reaktifi
	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	fotoğraf emülsiyonları
	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ag	tıp
	KAg(CN) <sub>2</sub>	gümüş kaplama
	AgNO <sub>2</sub>	su analizleri
AgNaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	fotoğrafçılık	
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	laboratuvar reaktifi	
Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	seramikler	
AgCN	tıp, gümüş kaplama	
AgBrO <sub>3</sub>	laboratuvar reaktifi	
AgF	tıp	
AgIO <sub>3</sub>	laboratuvar reaktifi	

Tablo 1.8 Gümüş nitratta aranan özellikler

Safsızlıklar	Analitik AgNO <sub>3</sub>	Fotoğrafçılıkta kullanılan AgNO <sub>3</sub>	Teknik AgNO <sub>3</sub>
Gümüş nitrat (AgNO <sub>3</sub> olarak) % en az	99.8	99.5	99.5
Bakır(Cu olarak) % en çok	0.0005	---	---
Demir(Fe olarak) % en çok	0.0005	---	---
Klorür(Cl olarak) % en çok	0.0005	0.001	---
Sülfat (SO <sub>4</sub> olarak)% en çok	0.005	---	---
Suda çözünmeyen madde % en çok	---	0.05	---
Alkali ve diğer metaller (sülfatları halinde) % en çok	0.05	---	---
Kurşun deneyi	0	---	---
Etanolde çözünmeyen madde	0	---	---
Serbest asit	---	0	---

(-) işareti, tayini gereksiz anlamındadır.

Günümüze kadar gümüş nitrat üretiminde oldukça önemli bir yere sahip olan gümüşün nitrik asitte çözünmesi ve çözünme mekanizmasıyla ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

İlk yapılan çalışmalarda metal alaşımlarının nitrik asit ile reaksiyonunda metalin fiziksel ve kimyasal şartlarının, saflığının, reaksiyon sıcaklığının ve çözeltilerde oluşan ürünlerin dikkate alınması gerektiği belirtilmiştir. Metalin nitrik asit ile kompleks bir mekanizmayla reaksiyon verdiği düşünülmüş fakat mekanizma incelenmemiştir<sup>12</sup>.

Metalik gümüşün 2.59-3.95 M nitrik asit çözeltilerinde çözünmediği, 4.49-5.17 M nitrik asit çözeltilerinde ise nitroz asitin katalitik etkisiyle çözünebileceği ileri sürülmüş<sup>13</sup>, nitroz asitin ışık ve katı katalitik vasıtalarla ortamda oluşabileceği ve



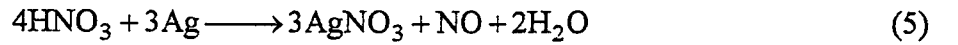


reaksiyonuyla gösterilebilen bir dinamik dengenin olduğu belirtilmiştir<sup>14</sup>.

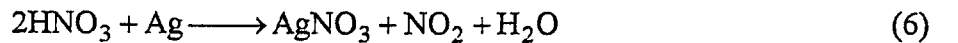
Döner disk metoduyla nitrik asitin metalik gümüş üzerine etkisinin incelenmesinde, dönme hızının artmasıyla nitroz asitin katalitik etkisinin azaldığı<sup>13,15</sup> ve ortama sodyum nitrit ilavesiyle bu negatif etkinin ortadan kalktığı ifade edilmiştir<sup>15</sup>.

Bir başka çalışmada 25 °C, 2.72 M nitrik asit ile yapılan denemelerde metalin reaktör tabanında bulunması, asit içerisinde dağınık olması ve asit içerisine dikey olarak daldırılması halinde reaksiyon hızının oldukça etkilendiği tesbit edilmiştir. Bu etkilenenin reaksiyonun çok kompleks ve otokatalitik olmasına bağlı olabileceği ve aynı zamanda reaktör tabanında olan yoğun ara yüzeye atfedilebileceği belirtilmiştir<sup>16</sup>.

Metalik gümüş ile nitrik asit arasındaki reaksiyona ait kinetik çalışmalarda; 25 - 40 °C aralığında 2.72-4.04 N HNO<sub>3</sub> içerisinde gümüşün çözünmesinin otokatalitik olduğu belirtilmiş, yüksek sıcaklıkta yüzey reaksiyonuna kıyasla difüzyonun öneminin azaldığı ileri sürülmüştür<sup>17</sup>. 65°C de, 3.8-7.1 M aralığında reaksiyonun iki farklı reaksiyon stokiyometrisi ve kinetiği görülmüştür. 3.8 - 4.9 M aralığında reaksiyonun ikinci mertebe ve reaksiyon stokiyometrisinin



2.mertebe reaksiyon şeklinde olduğu, 4.9-7.1 M aralığında ise reaksiyonun birinci mertebe ve reaksiyon stokiyometrisinin



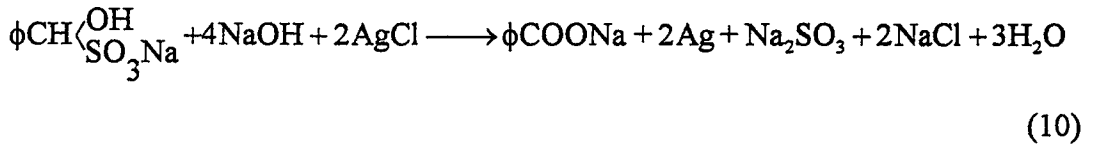
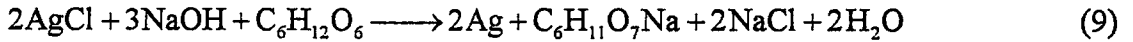
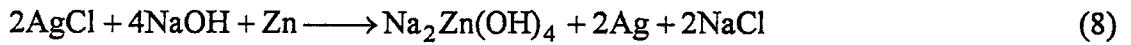
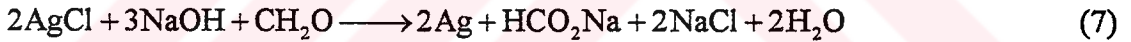
şeklinde olduğu ve çözünmeye ait aktivasyon enerjisinin 4.9 - 7.1 M aralığında 12.1 kcal/mol olduğu bulunmuştur<sup>18</sup>.

Gümüş, bakır ve alaşımlarının 60 Be° H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de çözünmediği ve bu çözünmenin HNO<sub>3</sub> ilavesiyle başladığı ifade edilmiştir<sup>19</sup>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - HNO<sub>3</sub> karışımlarında asit karışım oranının, sıcaklığın ve zamanın etkisi, metaldeki ağırlık azalmasına göre incelenmiş, gümüşün çözünmesinin belirli bir HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu aralığında, yüksek sıcaklıkta, birinci mertebeden olduğu belirtilmiş ve aktivasyon enerjisi 4.208 kJ/mol olarak bulunmuştur<sup>20</sup>.

Gümüş nitrat çözeltileri, saf gümüş, gümüş atıkları ve gümüş tuzlarından elde edilen gümüşlerin nitrik asitte çözündürülmesiyle elde edilebilmektedir.

Granüle saf gümüşün paslanmaz çelik reaksiyon kulesinde 65 - 100°C ye ısıtılması ve üzerine özgül ağırlığı 1.27 olan HNO<sub>3</sub> (1 atm basınçta ve oksijen ortamında) püskürtülmesi ile özgül ağırlığı 2 olan AgNO<sub>3</sub> çözeltisi elde edilmiştir<sup>21</sup>.

Gümüş klörür atıklarından



reaksiyonlarıyla metalik gümüş elde edilmiştir. Bu metalik gümüş HNO<sub>3</sub> ile çözeltilmeye alınmış ve çözelti buharlaştırılarak % 98 - 99 verimle AgNO<sub>3</sub> elde edilmiştir<sup>22</sup>.

$\text{AgNO}_3$  çözeltileri pH 6.1'e kadar  $\text{Ag}_2\text{O}$  ile muamele edilerek  $\text{HNO}_3$  bakiyeleri bertaraf edilmiş ve daha sonra aktif alümina ve aktif karbon ile diğer safsızlıklardan arındırılmıştır<sup>23,24</sup>.

Suda nitratların çözünürlüğü üzerine  $\text{HNO}_3$ 'ün etkisi konulu bir çalışmada bakır, potasyum, sodyum, amonyum ve gümüş nitratların değişik sıcaklık ve  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonlarında çözünürlüğü için bulunan eğrilerin yorumu yapılmıştır.  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonuna bağlı olarak  $\text{AgNO}_3$ 'ün çözünürlüğündeki azalmanın

$$y = A \cdot e^{-k \cdot x} = B \cdot e^{-k' \cdot x} \quad \text{veya} \quad y = A - B \cdot x + D \cdot e^{k \cdot x} \quad (11)$$

şeklinde (Burada y ve x, 100 g çözeltilerde tuzun ve  $\text{HNO}_3$  ün gram olarak ağırlığıdır) ifade edilebileceği, sıcaklığa bağlı olarak saf sudaki çözünürlükteki artmanın ise 0 - 100 °C arasında,

$$y = 55,65 + 0,86123t - 0,0096165t^2 + 0,00004439t^3 \quad (12)$$

şeklinde verilebileceği ifade edilmiştir (Burada y 100 g çözeltilerdeki tuzun ağırlığı t °C olarak sıcaklıktır)<sup>25</sup>.

Gümüş nitrat çözeltilerinde çinko ve bakır silindirlerin döndürülmesi ile elementel gümüşün çöktüğü, buna karşılık bakır ve çinkonun çözeltilere geçtiği tesbit edilmiş ve bu yer değiştirme hızı ölçülmüştür<sup>26</sup>.

Literatürlerde verilen çalışmalar incelendiğinde, metalik gümüşün nitrik asitte çözünmesi ile  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi eldesi ve bu çözeltilerden gümüş nitratın kristallendirilmesi konusunda, çözünme şartları, çözünme mekanizması, kristallendirme şartları ve kristallendirme veriminin araştırıldığı ve kullanıma sunulduğu bir çalışmaya rastlanmamıştır..

Bu çalışmada, metalik gümüşün nitrik asit çözeltilerinde çözündürülmesi ile gümüş nitrat çözeltilisinin elde edilmesinde, çözünmeye ait reaksiyon mekanizmaları ve reaksiyonun en iyi gerçekleştiği şartlar belirlenmiş, çözünme hızını temsil eden bir matematiksel ifade türetilmeye çalışılmıştır.

Ayrıca, çözündürme çalışmalarından elde edilen çözeltilerden gümüş nitratın kristallendirilmesinde saf ve düzgün kristallerin yüksek verimle eldesi için uygulanacak metod ve uyulması gereken şartlar araştırılmaktadır.

Ülkemizde bir çok alanda kullanım alanı bulan  $AgNO_3$  ın metalik gümüşten, arzu edilen kalitede elde edilmesinin, ülkemiz ekonomisi açısından olumlu sonuçlar vereceği kuşkusuzdur.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Metalik gümüşten  $\text{AgNO}_3$  kristallerinin üretimi iki bölüm halinde incelenmiştir. Birinci bölümde, metalik gümüşün  $\text{HNO}_3$  çözeltilerinde çözünme kinetiği, ikinci bölümde ise elde edilen çözeltilerden  $\text{AgNO}_3$  'ın kristallendirilmesi incelenmiştir.

### 2.1 Kinetik Çalışmalar

#### 2.1.1 Materyallerin Temini Ve Hazırlanması

Bu çalışmada, piyasada bulunabilen, küresel şekillere sahip ve 1000 lik olarak bilinen metalik gümüşler kullanılmıştır. Temin edilen metalik gümüş A.A.S. ile analiz edilmiş %99.87 Ag, % 0.07 Cu ve % 0.06 diğer safsızlıkları içerdiği tesbit edilmiştir. Denemelerde kullanmak amacıyla bu küresel tanecikler A.S.T.M. standart eleklerle -2800+2360, -2360+1700, -1700+1400, -1400+1000, -1000+850, -850+600  $\mu\text{m}$  lik fraksiyonlara ayrılmıştır. Çalışmalarda Merck yapımı kimyasal maddeler ve bunlardan elde edilen çözeltiler kullanılmıştır.

#### 2.1.2 Nitrik Asidin Özellikleri

Nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ), azotun +5 oksidasyon kademesinde bulunduğu endüstride önemli bir yere sahip olan bir sıvıdır. Saf  $\text{HNO}_3$  'e ait bazı özellikler Tablo 2.1. de verilmektedir.

Tablo.2.1. Saf  $\text{HNO}_3$  ün özellikleri

Formül Ağırlığı	63.016 g/mol
Kaynama Noktası	83 °C
Erime Noktası	-41.59 °C
Yoğunluğu $d_4^{25}$	1.50269
Rengi	Renksiz

Bu asidin oda sıcaklığındaki buhar basıncı oldukça yüksektir. Isıtıldığında veya güneş ışınları altında bırakıldığında yavaş yavaş azot dioksit, oksijen ve su vererek bozunur.



Bu sebepten, saf nitrik asit veya derişik nitrik asit çözeltisi bekletildiğinde sarı bir renk alır. Nitrik asit, önemli miktarda azot dioksidi çözerek kırmızı-kahve renkli bir çözelti meydana getirir. Bu çözeltiye dumanlı nitrik asit adı verilir.

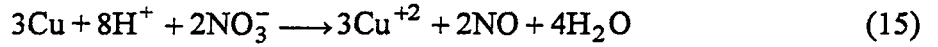
Nitrik asit çok kıymetli bir asit olup, metallere reaksiyona girdiğinde hidrojen açığa çıkarmaz, buna karşılık standart oksidasyon potansiyelleri cetvelinden de görüldüğü gibi hidrojen iyonundan daha kuvvetli bir oksitleyici olan nitrat iyonunu verir. Bu sebepten, redüksiyon ürünü olarak hidrojen yerine daima bir azot bileşigi veya sadece serbest azot meydana getirir.

Nitrik asidin redüksiyon ürünleri

	E(volt)
$\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 \Leftrightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	-0.80
$\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_2 \Leftrightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0.94
$2\text{H}_2\text{O} + \text{NO} \Leftrightarrow \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	-0.96
$5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	-1.12
$\text{H}_2 \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.00

(14)

Genellikle, asit ne kadar seyreltik olursa, redükleyici o kadar aktif olup, buna paralel oksidasyon kademesindeki değişimde o kadar büyük olur ve bazen indirgenme ürünü azot dahi olabilir. Bu genel prensibe örnek olarak, derişik ve seyreltik nitrik asitlerin bakır metali ile indirgenmelerinin, seyreltik  $\text{HNO}_3$  çözeltilerinde



derişik  $\text{HNO}_3$  çözeltilerinde,

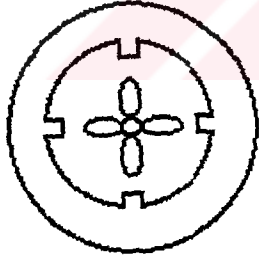
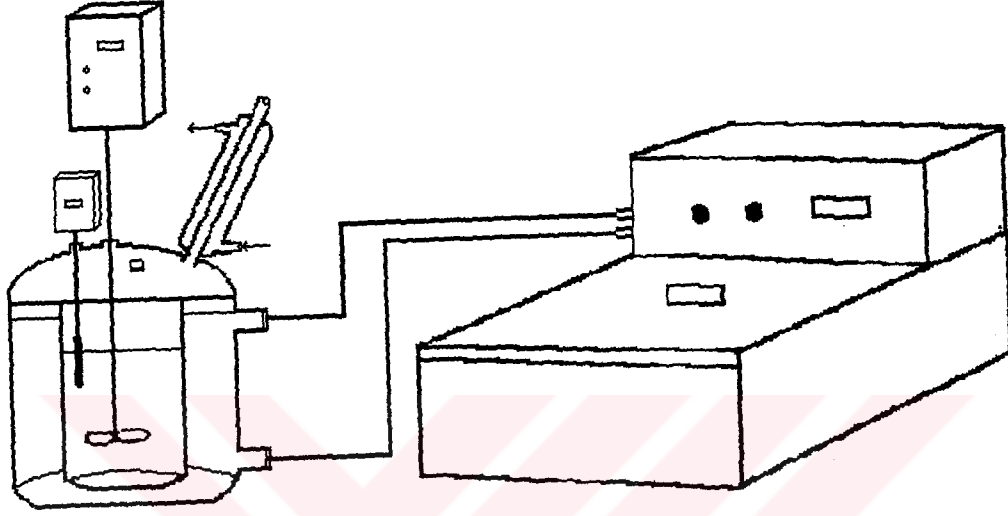


şeklinde olan reaksiyonları verilebilir.

Nitrik asit, altın ve gümüşün ayrılmasında, pirincin asit ile temizlenmesinde kullanılır. Ayrıca, inorganik kimyada nitratların organik kimyada da nitro bileşiklerinin eldesinde oldukça fazla kullanılır. Ticari olarak önemli bir yere sahip olan bakır, gümüş, amonyum ve sodyum nitratların üretiminde başlıca çıkış maddesidir. Daha çok amonyağın katalitik oksidasyonu ile elde edilen nitrik asit piyasada ağırlıkça % 65, ve 1.4 yoğunlukta bulunmaktadır<sup>2,10</sup>. Bu çalışmada da Merck mamülü nitrik asitten değişik oranlarda hazırlanmış çözeltileri kullanılmıştır.

### 2.1.3 Denemelerin Yapıldığı Düzenek

Çözme işlemleri 500 ml lik silindirik, ceketli bir cam reaktörde atmosfer basıncında yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığını ayarlamak için sabit sıcaklık sirkülatörü, karıştırma hızını ayarlamak için takometreli bir mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Deney düzenegindeki reaktör, reaksiyon sıcaklığının devamlı kontrol edildiği bir termometre ve reaktör içerisinde girdaplaşmayı önlemek için kanatçıklarla donatılmıştır. Karıştırma işlemleri Marine tipi bir pervane ile yapılmaktadır<sup>27</sup>. Denemelerin yapıldığı düzenek ve kullanılan reaktöre ait üst kesit Şekil 2.1 de verilmektedir.



Reaktörün üst kesiti

Şekil 2.1 Deneylerin yapıldığı düzenek ve reaktöre ait üst kesit



### 2.1.4 Denemelerde Kullanılan Parametreler

Denemelerde; tane iriliği, sıcaklık, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, ilave edilen  $\text{NaNO}_2$  miktarı zamana bağlı olarak incelenmiştir. Parametrelere ait değerler Tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2 Denemelerde kullanılan parametreler ve seçilen değerler

Parametre	Seçilen Parametre Değerleri
Tane İriğiği ( $\mu\text{m}$ )	-2800+2360, -2360+1700, -1700+1400, -1400+1000, -1000+850, -850+600
Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	12, 15, 20, 30, 40, 50, 65
Katı-Sıvı Oranı (g/ml)	0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1
Karıştırma Hızı (devir/dakika)	200, 400, 600, 800, 1000, 1200
Asit Konsantrasyonu (mol/l)	4.04, 4.33, 4.62, 4.91, 5.20, 5.78, 6.64, 6.93, 7.22, 8.67, 9.82, 11.55, 14.44
$\text{NaNO}_2$ (g/ml)	0, 0.0008, 0.0016, 0.0024

### 2.1.5- Denemelerin Yapılışı

Metalik gümüşün  $\text{HNO}_3$  çözeltilerinde çözündürülme işlemleri karıştırmalı ve ceketli bir cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştirildiği 250 ml çözeltinin, seçilen parametrelere uygun şartlara getirilmesinden sonra çözme işlemlerine başlanmıştır. Çözünme sırasında değişik zamanlarda alınan 0.5 ml'lik numuneler 100 ml'ye tamamlanmış ve içerisinde gümüş analizleri yapılmıştır.

### 2.1.6 Çözeltilerin Analizi

Denemelerde değişik zamanlar için alınan numuneler içerisinde gümüş analizleri Mohr metodu ve A.A.S. metodu ile yapılmıştır. Mohr metoduna göre analizlerin yapılmasında, reaksiyon ortamından alınan 0.5 ml'lik numunelerin 100 ml ye seyreltilmesiyle elde edilen çözeltiden 20 ml alınarak üzerine 5 ml 6 N  $\text{HNO}_3$  ve 2 ml demir amonyum şapı ilave

edilmiştir. Bu karışım 0.0037 N KSCN ile titre edilerek, kırmızı kahverengi dönüm noktasında titrasyon tamamlanmıştır. Burada



reaksiyonu ile gümüş, gümüş rodanüre dönüşmektedir. Titrasyonun dönüm noktasında demir,



reaksiyonuna göre kırmızı kahverenkli demir rodanüre dönüşmektedir<sup>28</sup>. Bu titrasyon sonucunda çözeltiye geçen gümüş Eşitlik 19 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_{\text{Ag}} = \frac{N \cdot V \cdot MA \cdot 2.5}{M} \quad \text{2.5: faktör} \quad (19)$$

Burada;  $X_{\text{Ag}}$  dönüşüm kesri, N potasyum rodanürün normalitesi, MA gümüşün atom ağırlığı, V sarfedilen potasyum rodanür hacmi (ml), M tartılan gümüş(g) ağırlığıdır.

A.A.S. metoduna göre analiz edilecek numunelerde gümüş konsantrasyonunun 10 ppm i geçmemesi gerekmektedir. Bu dikkate alınarak, 0 ile 10 ppm arasında gümüş içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır. Analiz edilecek numunelerin gümüş içeriklerinin bu aralıkta olmasına dikkat edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan numuneler A.A.S. de analize tabi tutulmuş, ppm olarak elde edilen değerlerden Eşitlik 20 kullanılarak gümüşün dönüşüm kesri hesaplanmıştır.

$$X_{\text{Ag}} = \frac{A \cdot 0.05}{M} \quad \text{0.05: faktör} \quad (20)$$

Burada; A gümüş konsantrasyonu ppm(mg/l), M tartılan gümüş (g) ağırlığıdır.

## 2.2 Kristallendirme Çalışmaları

Gümüş nitrat çözeltilerinden gümüş nitratin süreksiz olarak kristallendirilmesi halinde en iyi kristallerin elde edilmesi için uygulanması gereken en uygun kristallendirme süresi ve karıştırma hızının bulunması amacıyla deneysel bir çalışma yapılmıştır. Denemelerde süreksiz kontrollü soğutma yapılmıştır (Bkz. Ek B.4.). 70 °C de doymuş gümüş nitrat çözeltisinin 25 °C ye kadar soğutulabilmesi için çeşitli kristalizasyon sürelerine karşılık gelen kontrollü soğutma eğrileri Eşitlik 21 den yararlanarak çizilmiştir.

$$T = T_0 - (T_0 - T_S) \left( \frac{t}{t_t} \right)^3 \quad (21)$$

Laboratuvarda, değişik kristallendirme süreleri ve karıştırma hızları için bu soğutma eğrilerinin takip edilmesi ile elde edilen gümüş nitrat kristalleri incelenmiştir.

### 2.2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

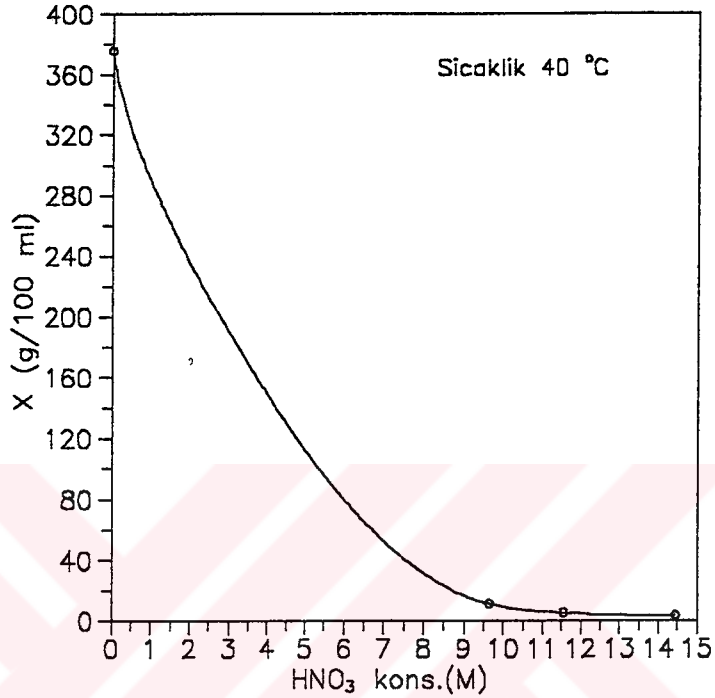
Kristallendirme çalışmalarında kullanılan gümüş nitrat çözeltisi kinetik çalışmalarından elde edilen çözeltilerin toplanmasıyla temin edilmiştir. Bu çözeltilere ait özellikler Tablo 2.3 de verilmiştir.

Tablo 2.3 Kinetik çalışmalarından elde edilen  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinin özellikleri

	$\text{HNO}_3$ kons. (M)	$\text{AgNO}_3$ kons. (g/l)
Kinetik çalışmalarından elde edilen çözelti	6.240	22.352

Bu çözeltinin  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunun yüksek  $\text{AgNO}_3$  konsantrasyonunun ise düşük olması nedeniyle kristallendirmede  $\text{AgNO}_3$  in çözünürlüğünün  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonuna

bağlı olarak azalmasından faydalanılmıştır. Şekil 2.2 de  $\text{AgNO}_3$ 'ün değişik  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonlarındaki çözünürlüğü verilmiştir.



Şekil 2.2 Değişik  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonlarında  $\text{AgNO}_3$ 'ün çözünürlüğü

Kristallendirme çalışmalarında kullanmak amacıyla kinetik çalışmalarından elde edilen çözelti döner vakum evaporatörü kullanılarak  $\text{AgNO}_3$  konsantrasyonu bakımından 70 °C de doymun hale getirilirken aynı zamanda  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonu bakımından da derişik hale getirilmiştir. 70 °C deki doymun gümüş nitrat çözeltisi ve kristallendirme sonucu elde edilen 25 °C deki doymun gümüş nitrat çözeltisine ait özellikler Tablo 2.4 de verilmektedir.

Tablo 2.4 Kristallendirmede kullanılan  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinin özellikleri

	$\text{HNO}_3$ kons. (M)	$\text{AgNO}_3$ kons. (g/l)
70 °C de doymun çözelti	10.305	96.923
25 °C de doymun çözelti	10.305	39.908

### 2.2.2. Denemelerde Kullanılan Parametreler

Denemelerde  $\text{AgNO}_3$  ın 70 °C den 25 °C kontrollü soğutma ile kristallenmesi üzerine kristallendirme süresi ve karıştırma hızının etkileri incelenmiştir. Denemelerde kullanılan parametreler Tablo 2.5 de verilmektedir.

Tablo 2.5 Denemelerde kullanılan parametreler.

Kristallendirme süresi (dakika)	60	120	180	240*	
Karıştırma hızı (devir/dakika)	100	300	400	500*	700

\*Sabit tutulan parametre değeri.

### 2.2.3. Denemelerin Yapıldığı Düzenek

Deneylerde kullanılan kristalizör 500 ml hacminde ceketli bir cam reaktör, marina tipi bir karıştırıcı, akımı yönlendiren kanatçıklar ve çözelti sıcaklığının takip edilmesini sağlayan 0.1 °C hassasiyetteki dijital el termometresinden ibarettir. Bu kristalizör bir mekanik karıştırıcıyla karıştırılmış ve soğutma suyu 0.1 °C ye kadar ayarlanabilen termostatlı bir su banyosundan temin edilmiştir. Kristallendirme çalışmalarında kullanılan deney düzeneği Şekil 2.1 de verilmiştir.

### 2.2.4. Denemelerin Yapılışı

Vakum evaporatörü yardımıyla elde edilen 70 °C deki doymuş gümüş nitrat çözeltisinden 250 ml alınarak kristalizörde istenilen kristallendirme süresine tekabül eden soğutma eğrisine uygun olarak soğutulmuştur. Deneylerde kullanılan soğutma suyu sıcaklığı kristalizöre bağlı olan termostat yardımıyla hassas olarak ayarlanmıştır. Deney süresince kristalizördeki çözelti sıcaklığının soğutma eğrisine uygunluğu devamlı olarak kontrol edilmiş ve kaydedilmiştir. Parametrelere bağlı olarak, kristalizasyon sürelerine tekabül eden soğuma eğrilerine uygun bir şekilde 70 °C den 25 °C ye soğutulan çözelti bir süzgeç kağıdı yardımıyla su trompunda süzülmüştür. Elde edilen kristaller nitrik asit kirliliğinden arındırılmak amacıyla az miktarda soğuk su ile yıkanmıştır<sup>29</sup>. Bu kristaller daha sonra etüvde 105 °C de 2 saat sabit tartıma kadar kurutulmuş ve taze NaOH

peletleri içeren vakum desikatöründe karanlıkta 24 saat bekletilmiştir<sup>29</sup>. Elde edilen kristallerde gerekli analizler yapılmıştır.

### 2.2.5. Kristallerde Yapılan Analizler

Kristallerin kalitesini ve verimini belirlemek için verim ve elek analizleri yapılmış ve ayrıca kristallerin mikroskopla fotoğrafları alınmıştır.

Verim analizleri elde edilen kristaller tartılarak yapılmıştır. Bu tartımlar Eşitlik 22 de kullanılarak % verimler hesaplanmıştır.

$$\% \text{Verim} = \frac{N_{\text{Tartım}}}{D_{70^{\circ}\text{C}} - D_{25^{\circ}\text{C}}} \times 100 \quad (22)$$

$N_{\text{Tartım}}$ : Elde edilen  $\text{AgNO}_3$  kristallerinin ağırlığı (g)

$D_{70^{\circ}\text{C}}$ :  $70^{\circ}\text{C}$  deki 250 ml doymuş çözeltinin içerdiği  $\text{AgNO}_3$  (g)

$D_{25^{\circ}\text{C}}$ :  $25^{\circ}\text{C}$  deki 250 ml doymuş çözeltinin içerdiği  $\text{AgNO}_3$  (g)

Elek analizinde A.S.T.M. standart elekleri kullanılarak elde edilen kristaller A.S.T.M standart eleklerle fraksiyonlara ayrılmış ve her bir fraksiyonun miktarı tespit edilmiştir. Eleklerin aralıkları ve fraksiyonların yüzde miktarları yardımıyla kümülatif ve diferansiyel elek analizleri yapılmıştır<sup>30</sup>.

Kristallerin boyut dağılımı, şekli, kümeleşme ve kırılmalarının görülmesi amacıyla mikroskopla fotoğrafları çekilerek bir mikrometre yardımı ile ölçeklendirilmiştir.

### 3. DENEL KISIM

#### 3.1- Kinetik Çalışmalar

Metalik gümüş ile yapılan denemelerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesiyle, tane iriliği, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu,  $\text{NaNO}_2$  ilavesi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonuna göre yapılan denemelerde, metalik gümüşün çözünme hızının, düşük  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında (4.04-7.22 M) arttığı, yüksek  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında (7.22-14.44 M) azaldığı görülmüştür. Bu nedenle yukarıdaki parametrelerin etkisi her iki konsantrasyon aralığında incelenmiş, incelemenin yapıldığı şartlar ve deneysel sonuçlar bu bölümde iki kısım halinde verilmiştir.

##### 3.1.1 Düşük $\text{HNO}_3$ Konsantrasyon Aralığında (4.04-7.22 M) Kinetik Çalışmalar

###### 3.1.1.1 Tane iriliğinin etkisi

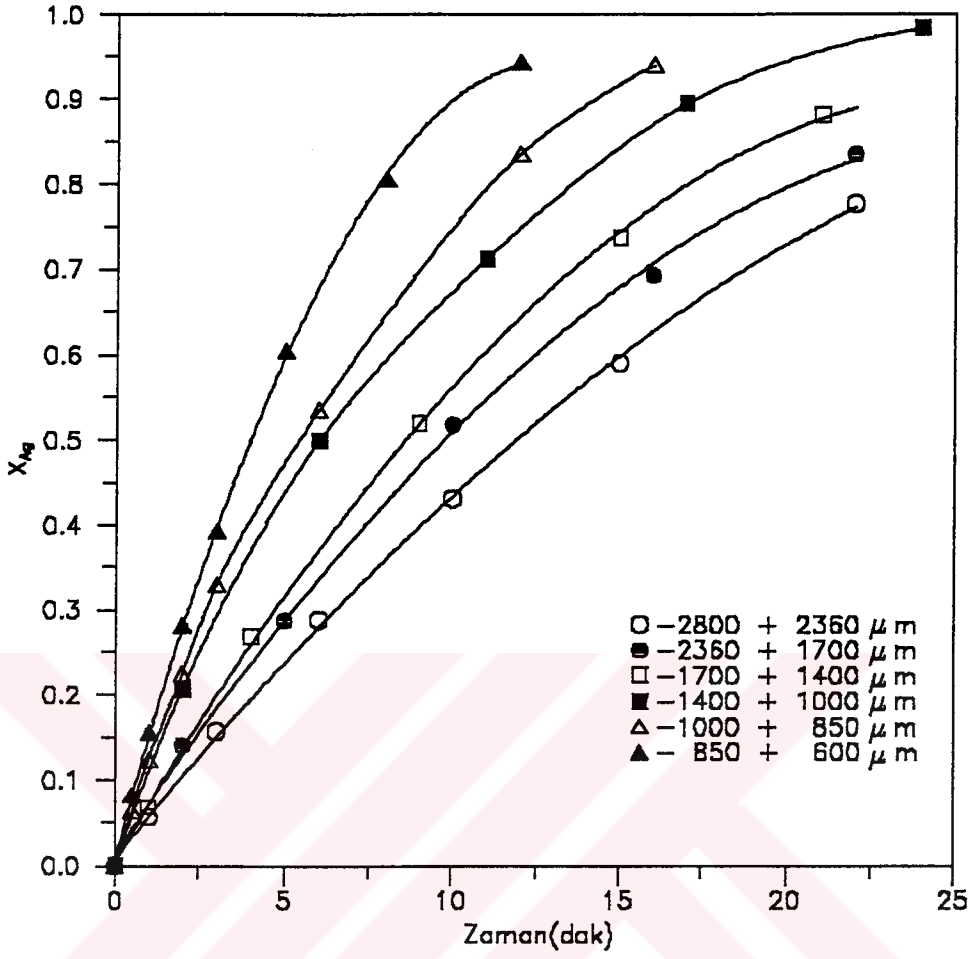
Metalik gümüşün çözünme hızı üzerine tane iriliğinin etkisi, -2800+2360, -2360+1700, -1700+1400, -1400+1000, -1000+850, -850+600  $\mu\text{m}$  lik fraksiyonlarla incelenmiştir. Bu denemelerde katı-sıvı oranı 0.02 g/ml, karıştırma hızı 600 devir/dakika, sıcaklık 30 °C ve asit konsantrasyonu 6.93 M olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1 de verilmiş, Şekil 3.1 de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden, tane iriliği küçüldükçe çözünme hızının arttığı görülmektedir.

Tablo 3.1 Tane boyutunun çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 6.93 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	Tane boyutu (µm)
1.0	0.0570	-2800+2360
3.0	0.1570	
6.0	0.2880	
10.0	0.4310	
15.0	0.5900	
22.0	0.7770	
2.0	0.1410	-2360+1700
5.0	0.2870	
10.0	0.5180	
16.0	0.6920	
22.0	0.8350	
1.0	0.0680	-1700+1400
4.0	0.2680	
9.0	0.5200	
15.0	0.7370	
21.0	0.8800	
2.0	0.2060	-1400+1000
6.0	0.5000	
11.0	0.7120	
17.0	0.8950	
24.0	0.9840	
0.5	0.0650	-1000+850
1.0	0.1250	
2.0	0.2250	
3.0	0.3300	
6.0	0.5360	
12.0	0.8350	
16.0	0.9408	
0.5	0.0830	-850+600
1.0	0.1560	
2.0	0.2820	
3.0	0.3930	
5.0	0.6040	
8.0	0.8050	
12.0	0.9430	





Şekil 3.1 Tane boyutunun çözünme hızına etkisi

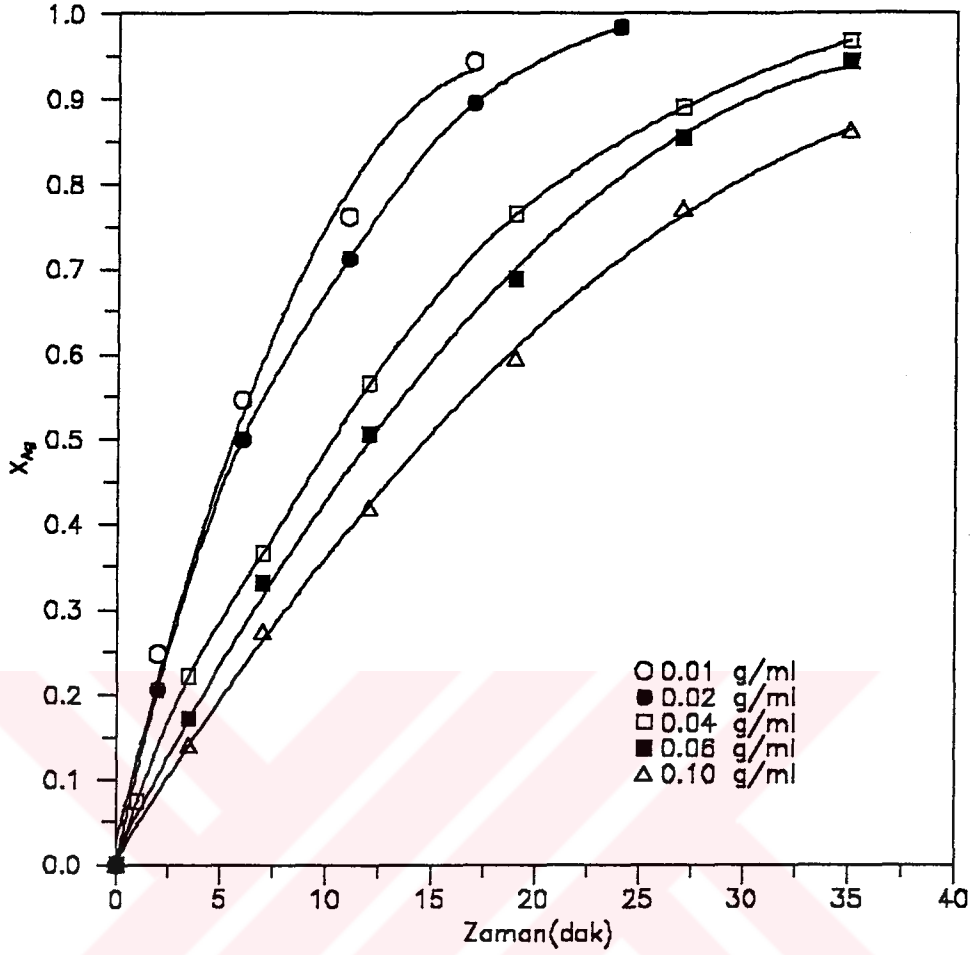
### 3.1.1.2 Katı-sıvı oranının etkisi

Katı - sıvı oranının etkisi 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1 g/ml lik katı-sıvı oranlarında incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği -1400+1000  $\mu m$ , karıştırma hızı 600 devir/dakika, sıcaklık 30 °C ve asit konsantrasyonu 6.93 M olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2'de verilmiş, Şekil 3.2 de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden katı-sıvı oranının artmasıyla çözünme hızının azaldığı görülmektedir.

Tablo 3.2 Katı - sıvı oranının çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
Tane boyutu :-1400+1000 µm  
Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 6.93 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	Katı-sıvı oranı (g/ml)
2.0	0.2480	0.01
6.0	0.5462	
11.0	0.7621	
17.0	0.9440	
2.0	0.2060	0.02
6.0	0.5000	
11.0	0.7120	
17.0	0.8950	
24.0	0.9840	
1.0	0.0740	0.04
3.5	0.2220	
7.0	0.3660	
12.0	0.5650	
19.0	0.7640	
27.0	0.8900	
35.0	0.9680	
3.5	0.1720	0.06
7.0	0.3310	
12.0	0.5050	
19.0	0.6870	
27.0	0.8540	
35.0	0.9430	
3.5	0.1420	0.1
7.0	0.2750	
12.0	0.4200	
19.0	0.5950	
27.0	0.7710	
35.0	0.8620	



Şekil 3.2 Katı-sıvı oranının çözünme hızına etkisi

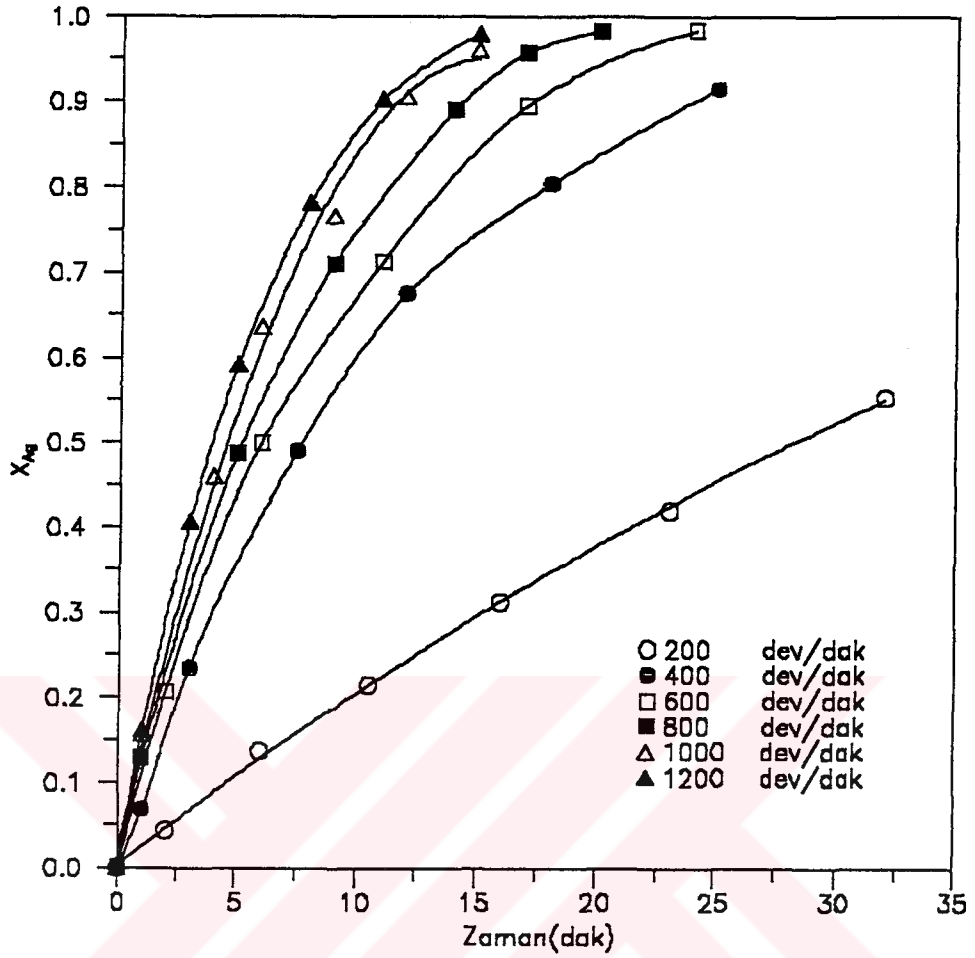
### 3.1.1.3- Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının etkisi 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 devir/dakika lık karıştırma hızlarında incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği -1400+1000 katı-sıvı oranı 0.02 g/ml, sıcaklık 30 °C ve asit konsantrasyonu 6.93 M olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.3 de verilmiş, Şekil 3.3 de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerin incelenmesinden karıştırma hızının artırılmasıyla 400 devir/dakika lık karıştırma hızından sonra az bir miktarda artışın olduğu görülmektedir.

Tablo 3.3 Karıştırma hızının çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği : -1400+1000  $\mu\text{m}$   
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 6.93 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	Karıştırma hızı (devir/dakika)
2.0	0.0440	200
6.0	0.1370	
10.5	0.2150	
16.0	0.3120	
23.0	0.4190	
32.0	0.5530	
47.0	0.7160	
1.0	0.0690	400
3.0	0.2350	
7.5	0.4900	
12.0	0.6750	
18.0	0.8040	
25.0	0.9150	
2.0	0.2060	600
6.0	0.5000	
11.0	0.7120	
17.0	0.8950	
24.0	0.9840	
1.0	0.1280	800
5.0	0.4860	
9.0	0.7100	
14.0	0.8900	
17.0	0.9580	
22.0	0.9820	
1.0	0.1570	1000
4.0	0.4600	
6.0	0.6360	
9.0	0.7660	
12.0	0.9050	
15.0	0.9600	
1.0	0.1620	1200
3.0	0.4070	
5.0	0.5920	
8.0	0.7820	
11.0	0.9020	
15.0	0.9790	



Şekil 3.3 Karıştırma hızının çözünme hızına etkisi

#### 3.1.1.4 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun etkisi

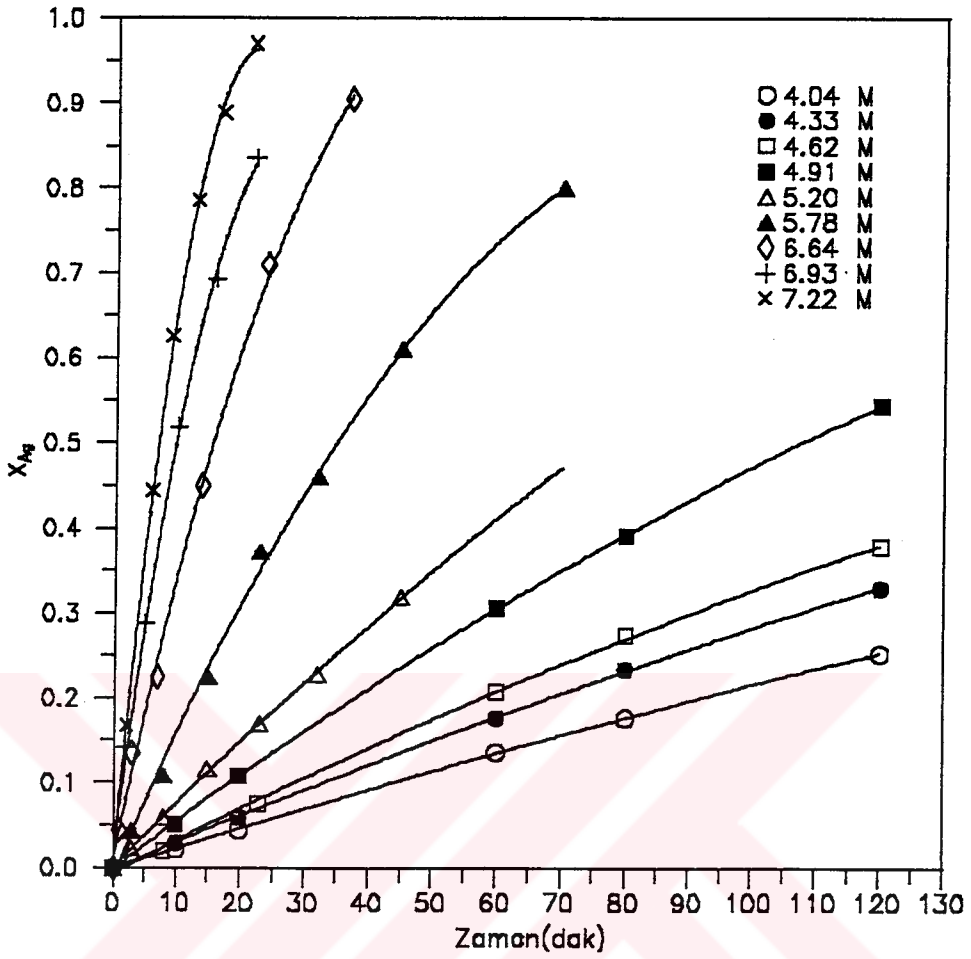
Asit konsantrasyonunun etkisi 4.04, 4.33, 4.62, 4.91, 5.20, 5.78, 6.64, 6.93, 7.22 M asit konsantrasyonları için incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği -2360+1700  $\mu\text{m}$ , katı sıvı oranı 0.02 g/ml, karıştırma hızı 600 devir/dakika ve sıcaklık 30 °C olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.4 de verilmiş, Şekil 3.4 de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden asit konsantrasyonunun artmasıyla çözünme hızının arttığı görülmektedir.

Tablo 3.4 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği :-2360+1700 µm  
 Karıştırma hızı : 600 devir/dakika

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	HNO <sub>3</sub> konsantrasyonu (M)
10	0.0223	4.04
20	0.0443	
60	0.1358	
80	0.1760	
120	0.2526	
10	0.0297	4.33
20	0.0590	
60	0.1760	
80	0.2340	
120	0.3300	
8	0.0200	4.62
23	0.0740	
60	0.2078	
80	0.2740	
120	0.3780	
10	0.0516	4.91
20	0.1083	
60	0.3068	
80	0.3913	
120	0.5435	
3	0.0223	5.20
8	0.0588	
15	0.1153	
23	0.1694	
32	0.2276	
45	0.3185	

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	HNO <sub>3</sub> konsantrasyonu (M)
3	0.0440	5.78
8	0.1080	
15	0.2250	
23	0.3720	
32	0.4600	
45	0.6100	
70	0.8000	
1	0.0450	6.64
3	0.1350	
7	0.2250	
14	0.4500	
24	0.7100	
37	0.9050	
2	0.1410	6.93
5	0.2870	
10	0.5180	
16	0.6920	
22	0.8350	
2	0.1680	7.22
6	0.4436	
9	0.6249	
13	0.7860	
17	0.8883	
22	0.9706	



Şekil 3.4 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

### 3.1.1.5 NaNO<sub>2</sub> ilavesinin etkisi

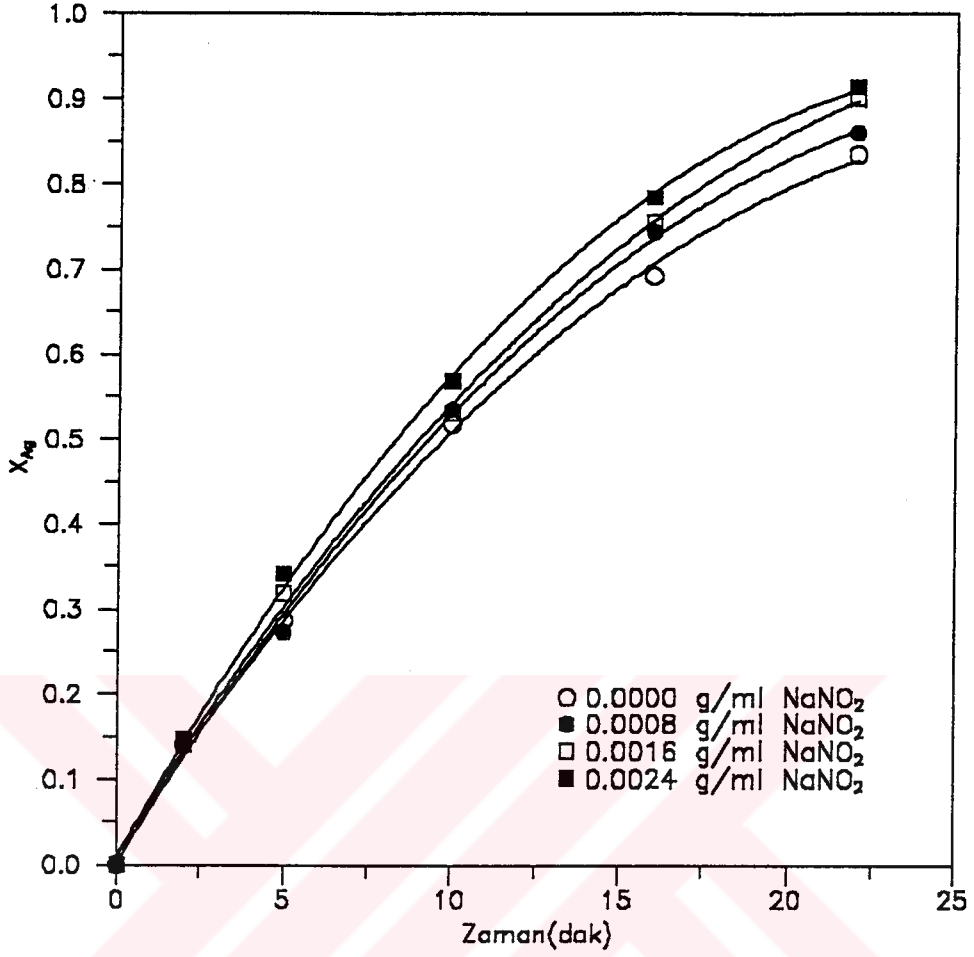
NaNO<sub>2</sub> ilavesinin etkisi 0.0008, 0.0016, 0.0024 g/ml NaNO<sub>2</sub> ilaveleri için incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği -2360+1700 µm, katı-sıvı oranı 0.02 g/ml, karıştırma hızı 600 devir/dakika, sıcaklık 30 °C ve asit konsantrasyonu 6.93 M olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.5 de verilmiş, Şekil 3.5 de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden ilave edilen NaNO<sub>2</sub> miktarının artmasıyla çözünme hızının arttığı görülmektedir.



Tablo 3.5 NaNO<sub>2</sub> ilavesinin çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği : -2360+1700 µm  
 Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 6.93 M

Zaman (dakika).	Dönüşüm kesri (X)	NaNO <sub>2</sub> ilavesi (g/ml)
2.0	0.1410	0
5.0	0.2870	
10.0	0.5180	
16.0	0.6920	
22.0	0.8350	
2.0	0.1430	0.0008
5.0	0.2730	
10.0	0.5345	
16.0	0.7440	
22.0	0.8600	
2.0	0.1418	0.0016
5.0	0.3185	
10.0	0.5310	
16.0	0.7560	
22.0	0.9000	
2.0	0.1459	0.0024
5.0	0.3415	
10.0	0.5696	
16.0	0.7840	
22.0	0.9148	



Şekil 3.5 NaNO<sub>2</sub> ilavesinin çözünme hızına etkisi

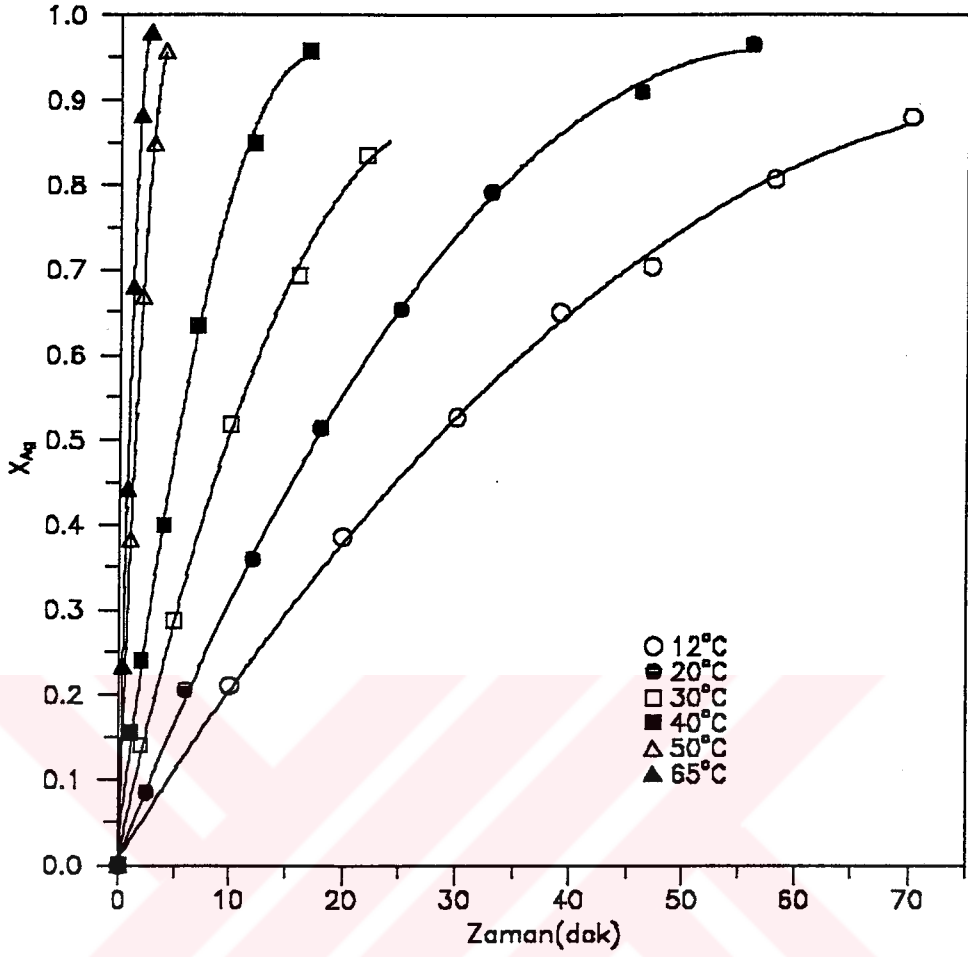
### 3.1.1.6 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisi 12, 20, 30, 40, 50 ve 65 °C sıcaklıklar için incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği -2360+1700 µm, katı-sıvı oranı 0.02 g/ml, karıştırma hızı 600 devir/dakika ve asit konsantrasyonu 6.93 M olarak sabit tutulmuştur. Denemelerde elde edilen sonuçlar Tablo 3.6 da verilmiş, Şekil 3.6 da grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden sıcaklığın artmasıyla çözünme hızının oldukça fazla arttığı görülmektedir.

Tablo 3.6 Sıcaklığın çözünme hızına etkisi

Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği : -2360+1700  $\mu\text{m}$   
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 6.93 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	Sıcaklık (°C)
10.0	0.2110	12
20.0	0.3860	
30.0	0.5260	
39.0	0.6500	
47.0	0.7040	
58.0	0.8070	
70.0	0.8800	
2.5	0.0860	20
6.0	0.2060	
12.0	0.3600	
18.0	0.5140	
25.0	0.6530	
33.0	0.7910	
46.0	0.9100	
56.0	0.9650	
2.0	0.1410	30
5.0	0.2870	
10.0	0.5180	
16.0	0.6920	
22.0	0.8350	
1.0	0.1560	40
2.0	0.2400	
4.0	0.4000	
7.0	0.6350	
12.0	0.8500	
17.0	0.9580	
1.0	0.3830	50
2.0	0.6690	
3.0	0.8490	
4.0	0.9580	
0.333	0.2340	65
0.666	0.4430	
1.166	0.6800	
1.833	0.8820	
2.666	0.9790	



Şekil 3.6 Sıcaklığın çözünme hızına etkisi

### 3.1.2 Yüksek HNO<sub>3</sub> Konsantrasyon Aralığında ( 7.22-14.44 M) Kinetik

#### Çalışmalar

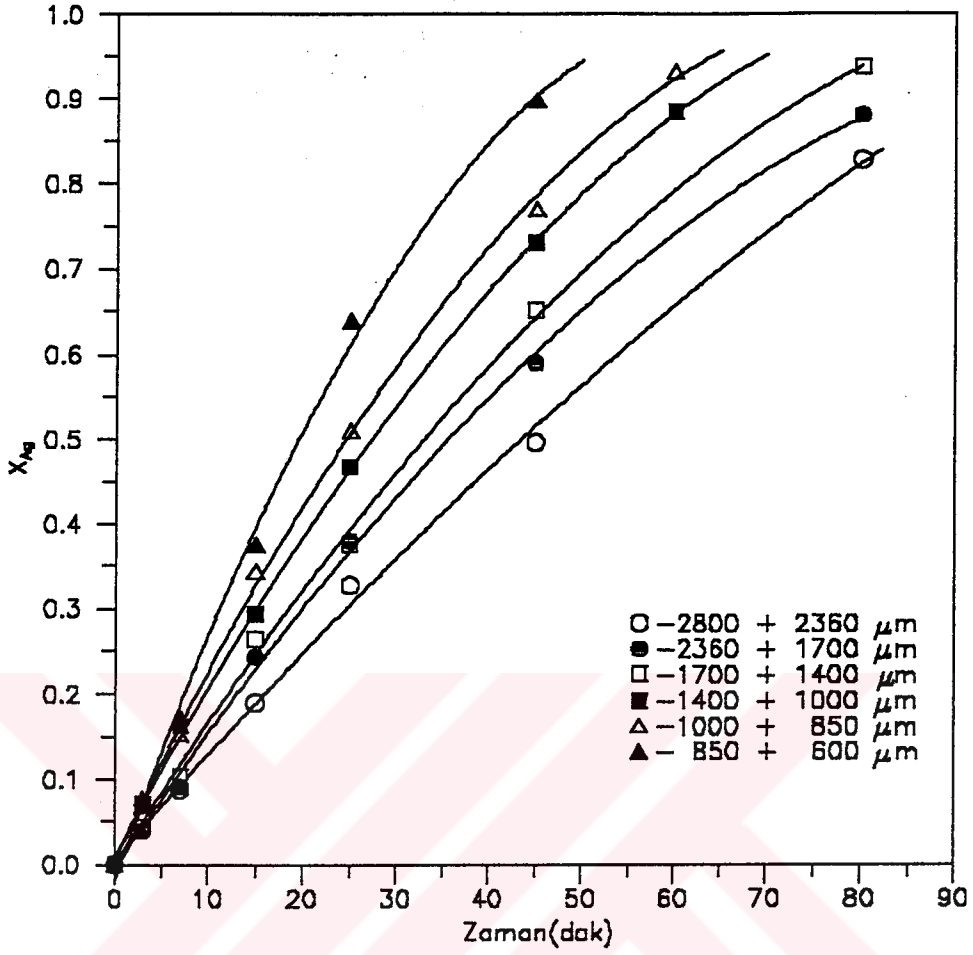
#### 3.1.2.1 Tane iriliğinin etkisi

Tane iriliğinin etkisi -2800+2360, -2360+1700, -1700+1400, -1400+1000, -1000+850 ve -850 + 600 µm lik fraksiyonlarla incelenmiştir. Denemelerde katı-sıvı oranı 0.02 g/ml, karıştırma hızı 600 devir/dakika, sıcaklık 30 °C ve asit konsantrasyonu 11.55 M olarak sabit tutulmuştur. Denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.7 de verilmiş, Şekil 3.7 de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden tane iriliği küçüldükçe çözünme hızının arttığı görülmektedir.

Tablo 3.7 Tane iriliğinin çözünme hızına etkisi

Sıcaklık :30 °C  
 Katı -sıvı oranı :0.02 g/ml  
 Karıştırma hızı :600 devir/dakika  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu :11.55 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	Tane iriliği ( $\mu\text{m}$ )
3	0.0435	-2800+2360
7	0.0880	
15	0.1900	
25	0.3276	
45	0.4959	
80	0.8280	
3	0.0396	-2360+1700
7	0.0910	
15	0.2431	
25	0.3800	
45	0.5900	
80	0.8800	
3	0.0552	-1700+1400
7	0.1032	
15	0.2640	
25	0.3759	
45	0.6519	
80	0.9375	
3	0.0707	-1400+1000
7	0.1628	
15	0.2944	
25	0.4671	
45	0.7296	
60	0.8844	
3	0.0784	-1000+850
7	0.1536	
15	0.3439	
25	0.5100	
45	0.7696	
60	0.9324	
3	0.0687	-850+600
7	0.1719	
15	0.3759	
25	0.6400	
45	0.8976	



Şekil 3.7 Tane iriliğinin çözünme hızına etkisi

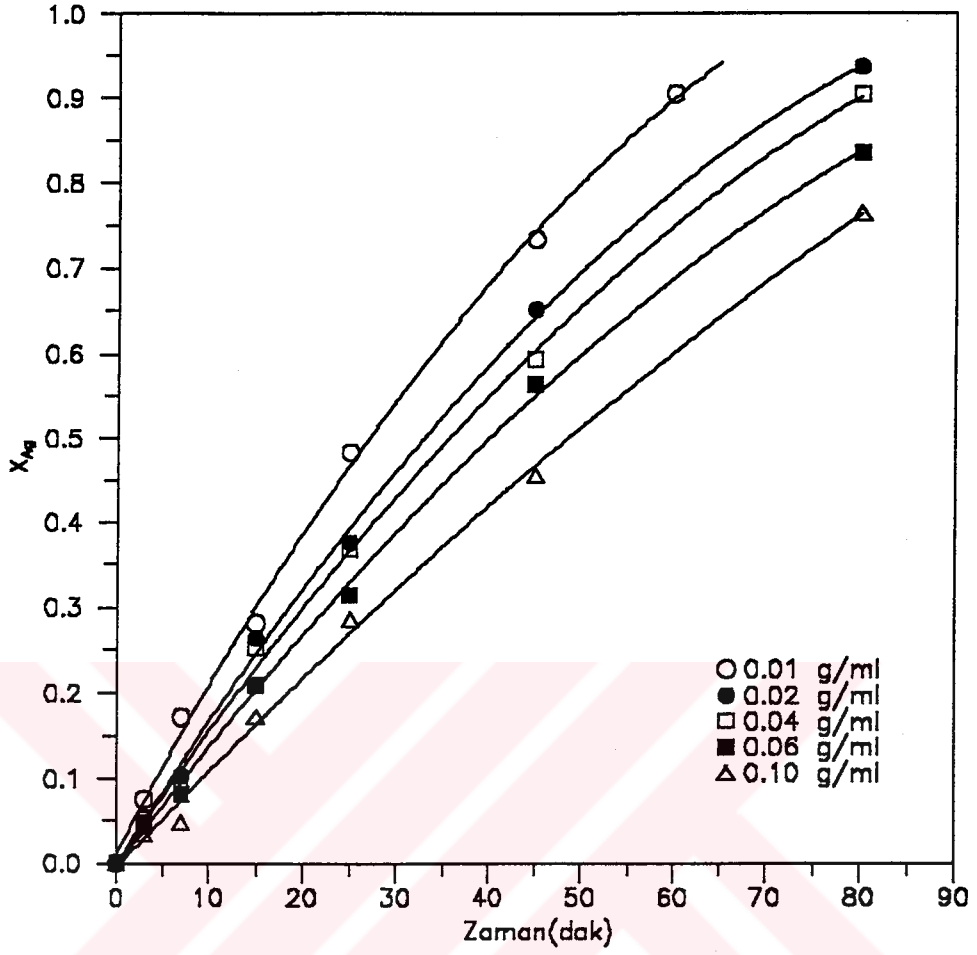
### 3.1.2.2 Katı-sıvı oranının etkisi

Katı-sıvı oranının etkisi 0.01, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.1 g/ml lik katı-sıvı oranlarında incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği -1700+1400  $\mu\text{m}$ , karıştırma hızı 600 devir/dakika, sıcaklık 30 °C ve asit konsantrasyonu 11.55 M olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.8 de verilmiş Şekil 3.8 de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden katı-sıvı oranının artmasıyla çözünme hızının azaldığı görülmektedir.

Tablo 3.8 Katı-sıvı oranının çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
Tane boyutu : -1700+1400  $\mu\text{m}$   
Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 $\text{HNO}_3$  konsantrasyonu : 11.55 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	Katı-sıvı oranı (g/ml)
3	0.0765	0.01
7	0.1719	
15	0.2809	
25	0.4830	
45	0.7330	
60	0.9050	
3	0.0552	0.02
7	0.1032	
15	0.2640	
25	0.3759	
45	0.6519	
80	0.9375	
3	0.0435	0.04
7	0.0975	
15	0.2520	
25	0.3680	
45	0.5940	
80	0.9045	
3	0.0474	0.06
7	0.0822	
15	0.2079	
25	0.3144	
45	0.5644	
80	0.8350	
3	0.0337	0.1
7	0.0494	
15	0.1719	
25	0.2860	
45	0.4550	
80	0.7657	



Şekil 3.8 Katı - sıvı oranının çözünme hızına etkisi

### 3.1.2.3 Karıştırma hızının etkisi

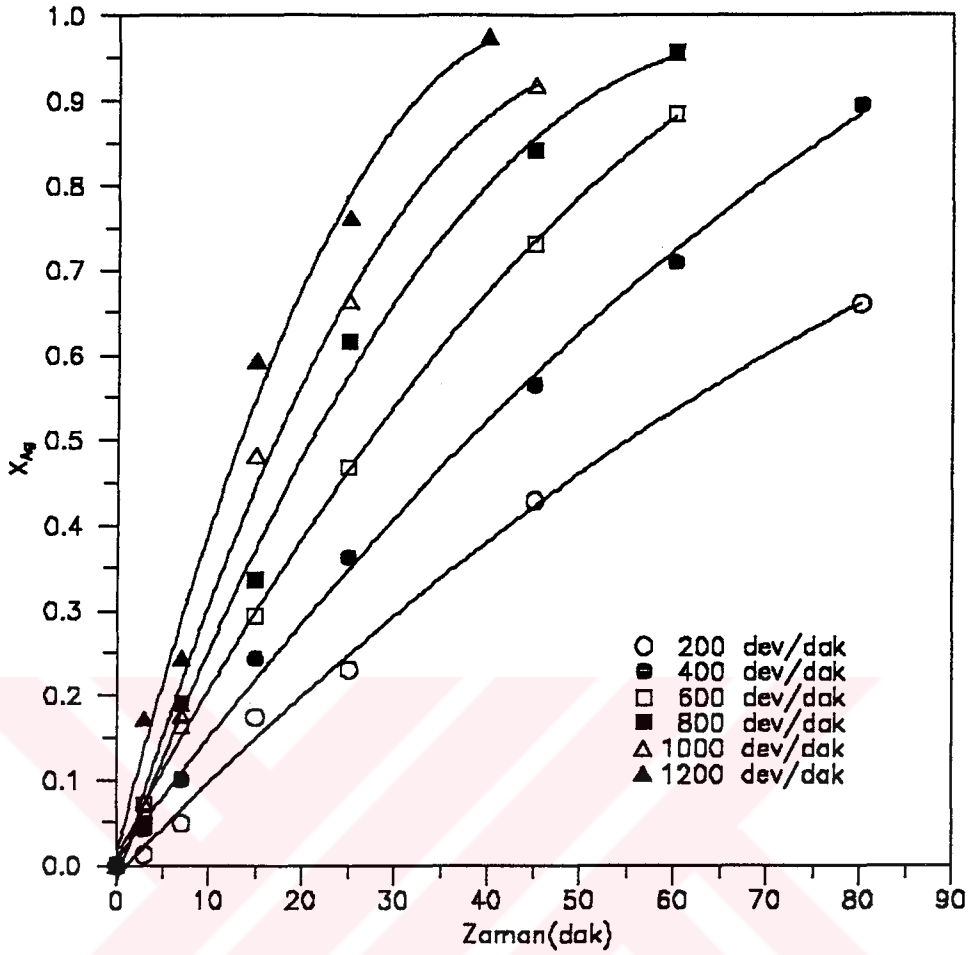
Karıştırma hızının etkisi 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 devir/dakika lık karıştırma hızlarında incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği  $-1400+1000 \mu\text{m}$ , katı-sıvı oranı 0.02 g/ml, sıcaklık  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  ve asit konsantrasyonu 11.55 M olarak sabit tutulmuştur. Denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.9 de verilmiş ve Şekil 3.9 da grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden karıştırma hızının artmasıyla çözünme hızının arttığı görülmektedir.



Tablo 3.9 Karıştırma hızının çözünme hızı üzerine etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği : -1400+1000 µm  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 11.55 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	Karıştırma hızı (devir/dakika)
3	0.0124	200
7	0.0494	
15	0.1738	
25	0.2298	
45	0.4284	
80	0.6601	
3	0.0419	400
7	0.1010	
15	0.2431	
25	0.3630	
45	0.5644	
60	0.7090	
80	0.8950	
3	0.0707	600
7	0.1628	
15	0.2944	
25	0.4671	
45	0.7296	
60	0.8844	
3	0.0494	800
7	0.1900	
15	0.3358	
25	0.6156	
45	0.8416	
60	0.9559	
3	0.0746	1000
7	0.1755	
15	0.4816	
25	0.6636	
45	0.9188	
3	0.1719	1200
7	0.2431	
15	0.5942	
25	0.7619	
40	0.9747	



Şekil 3.9 Karıştırma hızının çözünme hızına etkisi

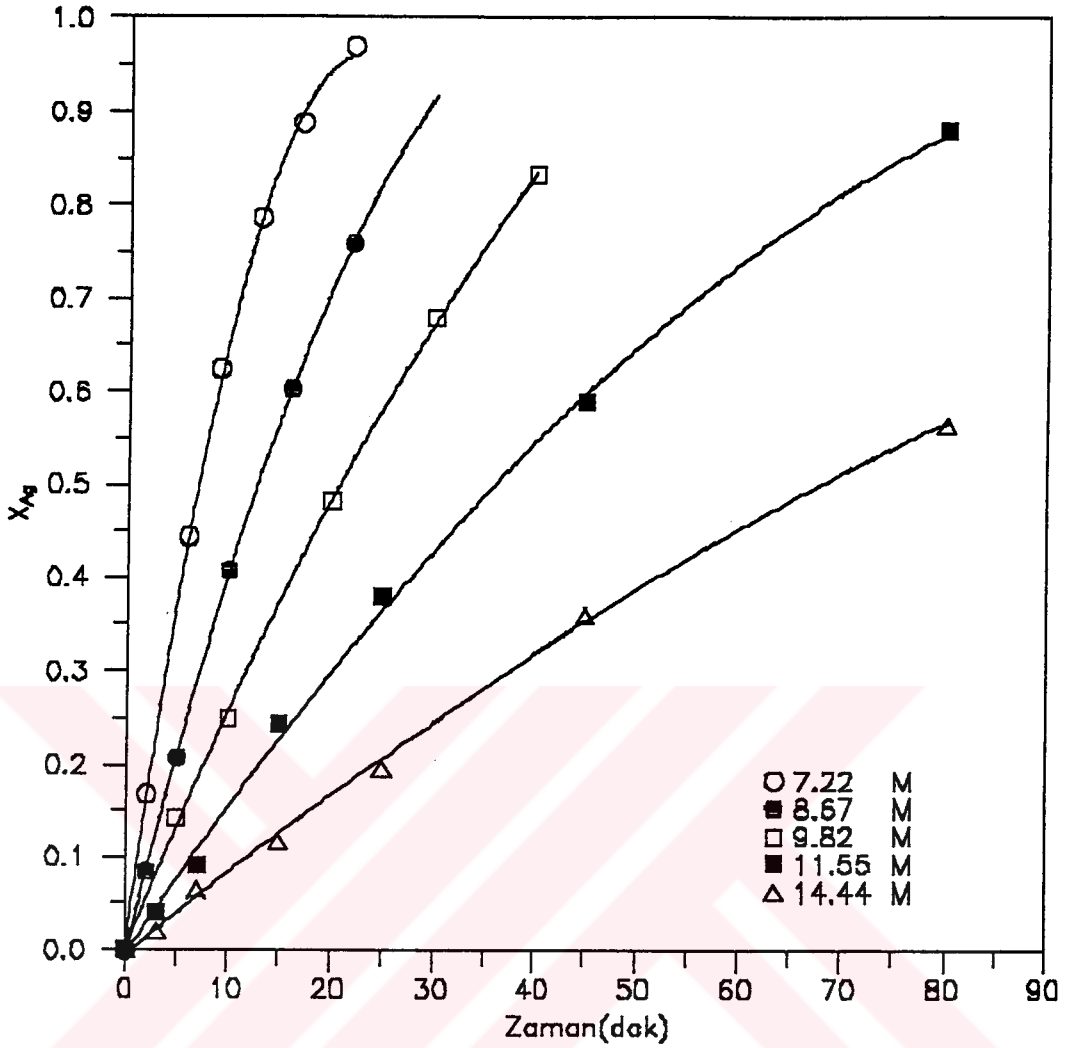
#### 3.1.2.4 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun etkisi

HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun etkisi 7.22, 8.67, 9.82, 11.55 ve 14.44 M asit konsantrasyonları için incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği -2360+1700, katı-sıvı oranı 0.02 g/ml, karıştırma hızı 600 devir/dakika ve sıcaklık 30 °C olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.10 de verilmiş, Şekil 3.10 da grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden asit konsantrasyonundaki artma ile çözünme hızında azalma olduğu görülmektedir.

Tablo 3.10 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği :-2360+1700 µm  
 Karıştırma hızı : 600 devir/dakika

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	HNO <sub>3</sub> konsantrasyonu (M)
2	0.1680	7.22
6	0.4436	
9	0.6249	
13	0.7860	
17	0.8883	
22	0.9706	
2	0.0842	8.67
5	0.2079	
10	0.4071	
16	0.6031	
22	0.7599	
5	0.1414	9.82
10	0.2500	
20	0.4816	
30	0.6800	
40	0.8330	
3	0.0396	11.55
7	0.0910	
15	0.2431	
25	0.3800	
45	0.5900	
80	0.8800	
3	0.0199	14.44
7	0.0650	
15	0.1164	
25	0.1970	
45	0.3600	
80	0.5644	



Şekil 3.10 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

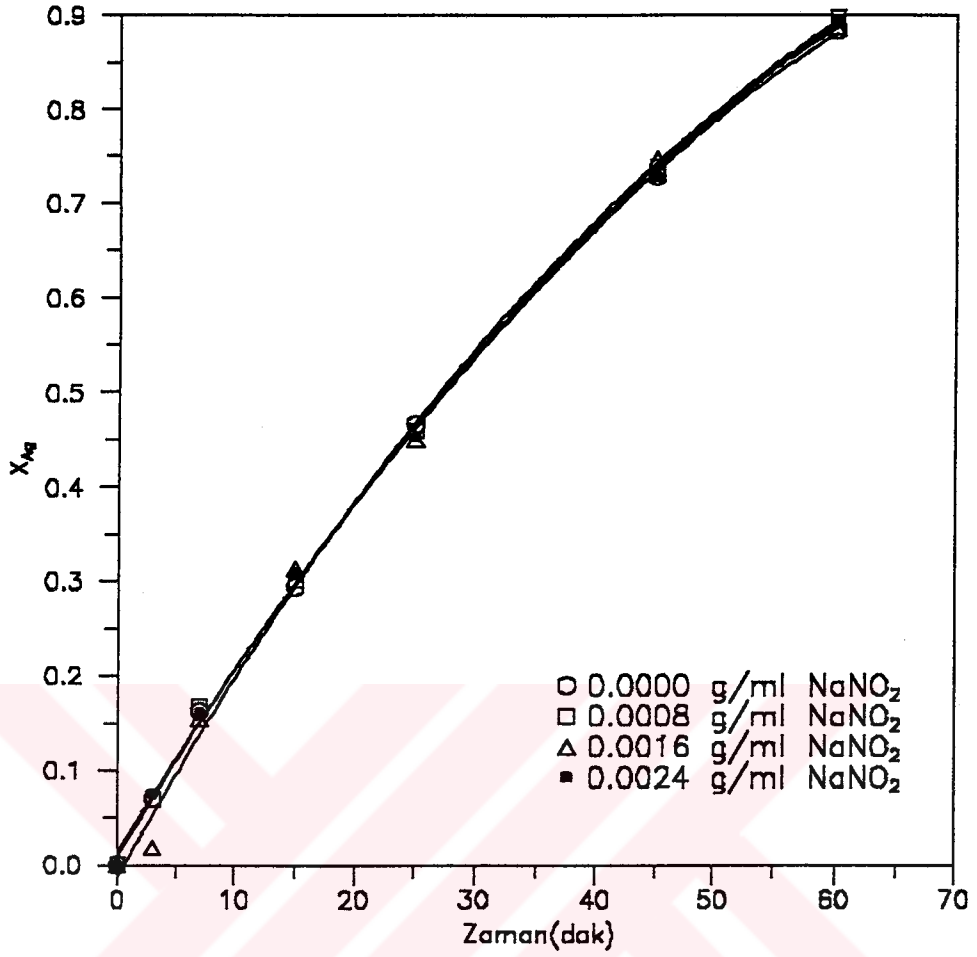
### 3.1.2.5 NaNO<sub>2</sub> ilavesinin etkisi

NaNO<sub>2</sub> ilavesinin etkisi 0.0008, 0.0016, 0.0024 g/ml NaNO<sub>2</sub> ilaveleri için incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği -1400+1000 µm katı-sıvı oranı 0.02 g/ml, karıştırma hızı 600 devir/dakika, sıcaklık 30 °C ve asit konsantrasyonu 11.55 M olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.11 de verilmiş, Şekil 3.11 de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden NaNO<sub>2</sub> ilavesi arttıkça çözünme hızında belirgin bir değişme olmadığı görülmektedir.

Tablo 3.11 NaNO<sub>2</sub> ilavesinin çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği :-1400+1000 µm  
 Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 11.55 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	NaNO <sub>2</sub> ilavesi (g/ml)
3	0.0707	0.0000
7	0.1628	
15	0.2944	
25	0.4671	
45	0.7296	
60	0.8844	
3	0.0690	0.0008
7	0.1667	
15	0.3050	
25	0.4592	
45	0.7390	
60	0.8970	
3	0.0763	0.0016
7	0.1542	
15	0.3124	
25	0.4510	
45	0.7470	
60	0.8870	
3	0.0751	0.0024
7	0.1613	
15	0.3101	
25	0.4540	
45	0.7790	
60	0.8960	



Şekil 3.11 NaNO<sub>2</sub> konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

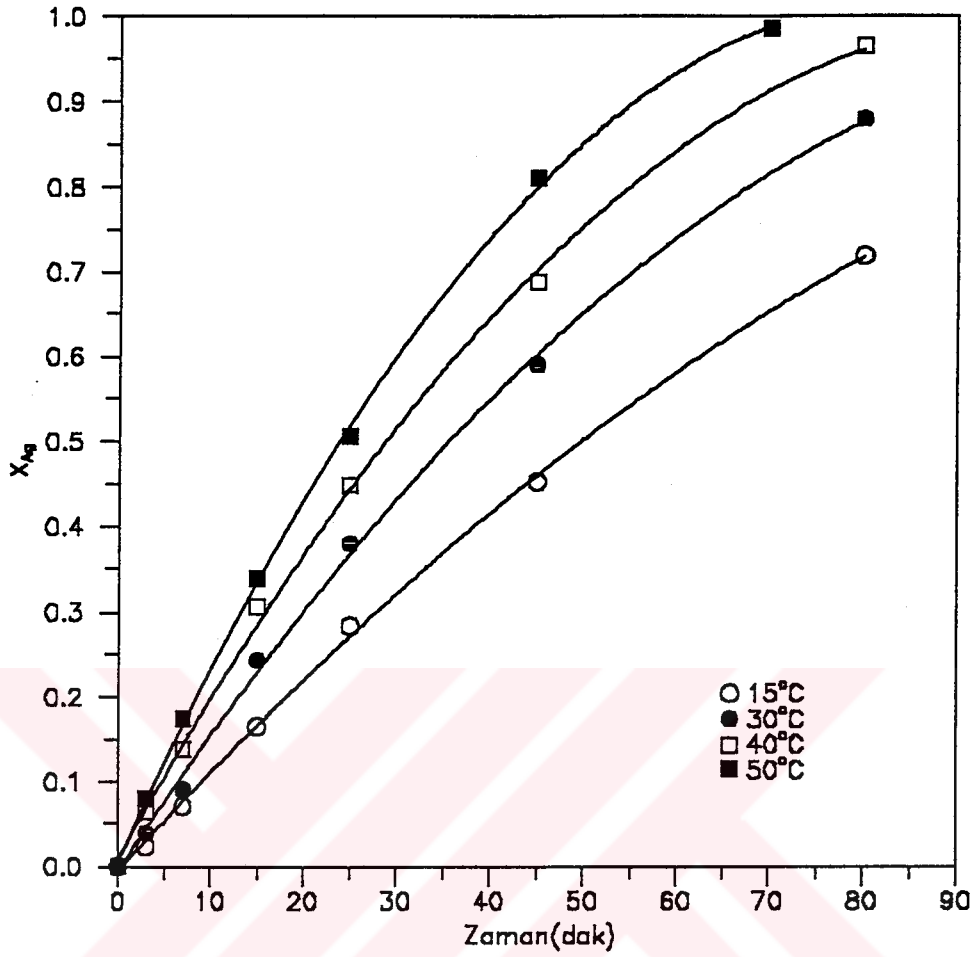
### 3.1.2.6 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisi 15, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklar için incelenmiştir. Denemelerde tane iriliği -2360+1700 µm, katı-sıvı oranı 0.02 g/ml, karıştırma hızı 600 devir/dakika ve asit konsantrasyonu 11.55 M olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.12 de verilmiş, Şekil 3.12 de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiğin incelenmesinden sıcaklığın artması ile çözünme hızında artma görülmektedir.

Tablo 3.12 Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi

Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği : -2360+1700  $\mu\text{m}$   
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 11.55 M

Zaman (dakika).	Dönüşüm kesri (X)	Sıcaklık (°C)
3	0.0240	15
7	0.0710	
15	0.1649	
25	0.2840	
45	0.4524	
80	0.7191	
3	0.0396	30
7	0.0910	
15	0.2431	
25	0.3800	
45	0.5900	
80	0.8800	
3	0.0650	40
7	0.1390	
15	0.3060	
25	0.4480	
45	0.6886	
80	0.9660	
3	0.0803	50
7	0.1737	
15	0.3390	
25	0.5060	
45	0.8100	
70	0.9860	



Şekil 3.12 Sıcaklığın çözünme hızına etkisi

### 3.2. Kristallendirme Çalışmaları

Kristallendirme çalışmalarında, 70 °C deki doymuş  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinin 25 °C ye kontrollü olarak soğutulmasında oluşan kristallerin verim ve kalitesi üzerine karıştırma hızı ve kristallendirme süresinin etkileri incelenmiştir. Bu parametrelerle ilgili elde edilen deneysel sonuçlar bu kısımda verilmektedir.

70 °C den 25 °C ye kadar gerçekleştirilen soğutma işlemlerinde 25 °C nin altına düşülmesi halinde daha fazla verim elde edilmesi mümkündür, ancak bu sıcaklığın altında



Eşitlik 21 e uygun bir soğutma hızı kontrolü sağlanamamış ve bu nedenle 25 °C nin altına inilmemiştir. Ancak 25 °C ye kadar soğutulan çözeltilerde yeni ham çözeltilerle karıştırılmak suretiyle tekrar değerlendirilebileceğinden 25 °C nin altında kontrollü bir soğutmanın nasıl yapılabileceğini araştırmaya gerek duyulmamıştır.

### 3.2.1. Karıştırma hızının etkisi

Kristallenme üzerine karıştırma hızının etkisi 100, 300, 400, 500 ve 700 devir/dakika karıştırma hızlarında incelenmiştir. Denemelerde kristallendirme süresi 240 dakika olarak sabit tutulmuştur. Denemelerden elde edilen kristal verimleri Tablo 3.13 de verilmektedir. Elde edilen kristallerin elek analizi yapılmış<sup>30</sup> ve fotoğrafları çekilmiştir. Tablo 3.14 ve Şekil 3.13, 3.14 de elek analizi sonuçları, Şekil 3.15 de de çekilen kristal fotoğrafları verilmektedir.

Tablo 3.13 den de görülebileceği gibi karıştırma hızının artmasıyla kristal veriminde azalma görülmektedir.

Tablo 3.13 Değişik karıştırma hızları için elde edilen kristal verimleri

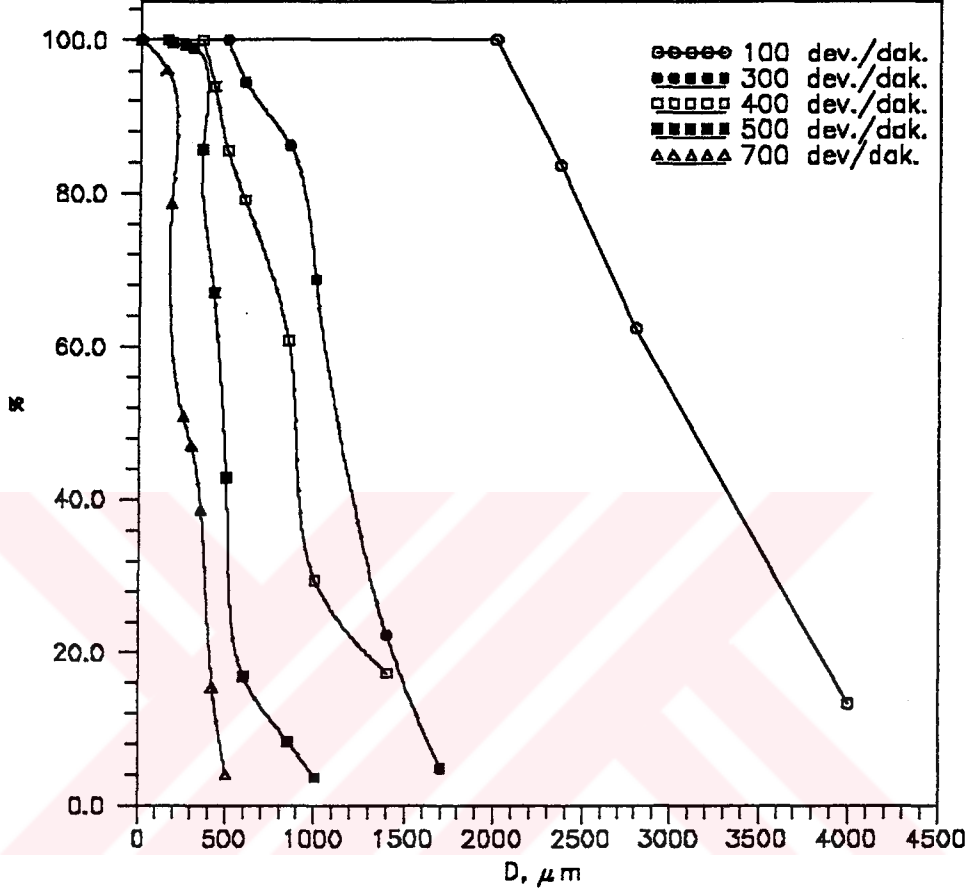
Karıştırma hızı (devir/dakika)	Kristallendirme süresi (dakika)	Verim (%)
100	240	99.275
300		98.312
400		97.82
500		96.11
700		87.255

Tablo 3.14 Karıştırma hızlarına göre elek analiz sonuçları

Kristallendirme süresi :240 dakika

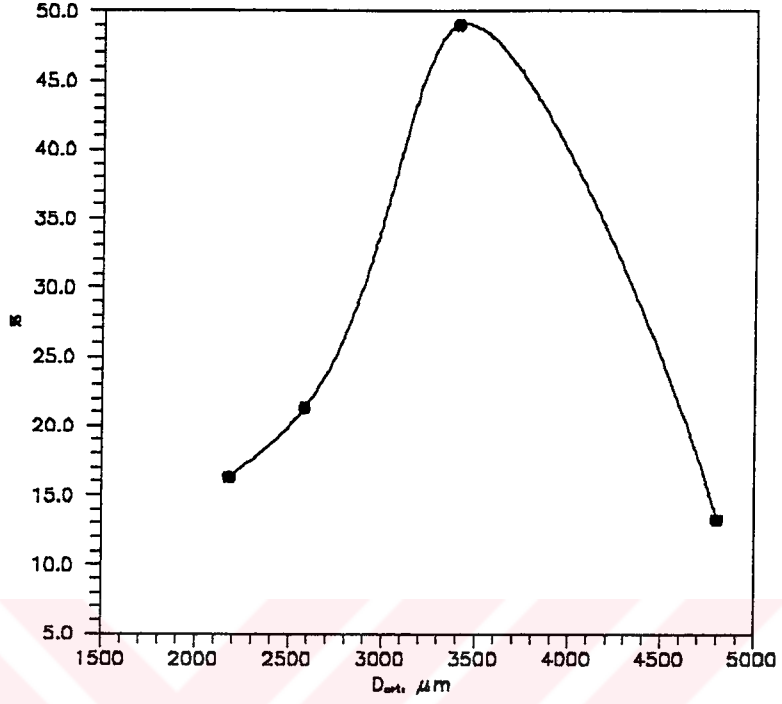
Elek delik açık. ( $\mu\text{m}$ )	Ort. tan büy. ( $\mu\text{m}$ )	100 (devir/dakika)		300 (devir/dakika)		400 (devir/dakika)		500 (devir/dakika)		700 (devir/dakika)	
		Dif.an (%)	Küm. (% $\Sigma$ )	Dif.an (%)	Küm. (% $\Sigma$ )	Dif.an (%)	Küm. (% $\Sigma$ )	Dif.an (%)	Küm. (% $\Sigma$ )	Dif. (%)	Küm. (% $\Sigma$ )
5600		0	0								
4000	4800	13.26	13.26								
2800	3400	49.07	62.33								
2360	2580	21.33	83.66								
2000	2180	16.34	100	0	0						
1700	1850			4.87	4.87	0	0				
1400	1550			17.42	22.29	17.326	17.326	0	0		
1000	1200			46.47	68.76	12.064	29.390	3.7	3.7		
850	925			17.33	86.09	31.342	60.732	4.7	8.4		
600	725			8.39	94.48	18.423	79.155	8.5	16.9	0	0
500	550			5.52	100	6.352	85.507	26.0	42.9	4.23	4.23
425	462.5					8.333	93.840	24.2	67.1	11.13	15.36
355	390					6.160	100	18.6	85.7	23.28	38.64
300	327.5							13.2	98.9	8.31	46.95
250	275							0.4	99.3	3.78	50.73
180	215							0.3	99.6	15.81	78.65
150	165							0.4	100	17.42	96.07
Elek altı										3.93	100

Kristallendirme süresi:240 dak.

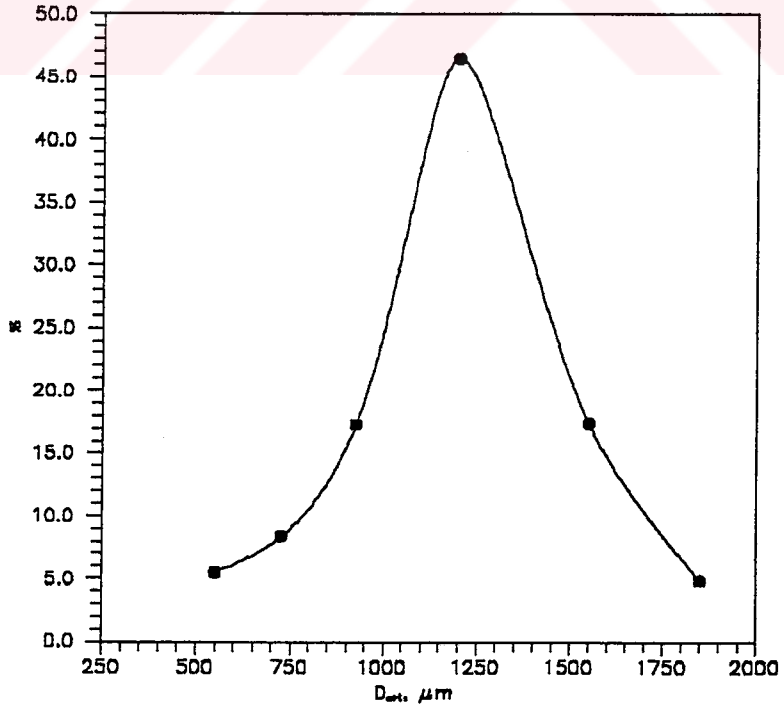


Şekil 3.13  $\text{AgNO}_3$  kristallerinin elek üstü kümülatif analiz sonuçları.

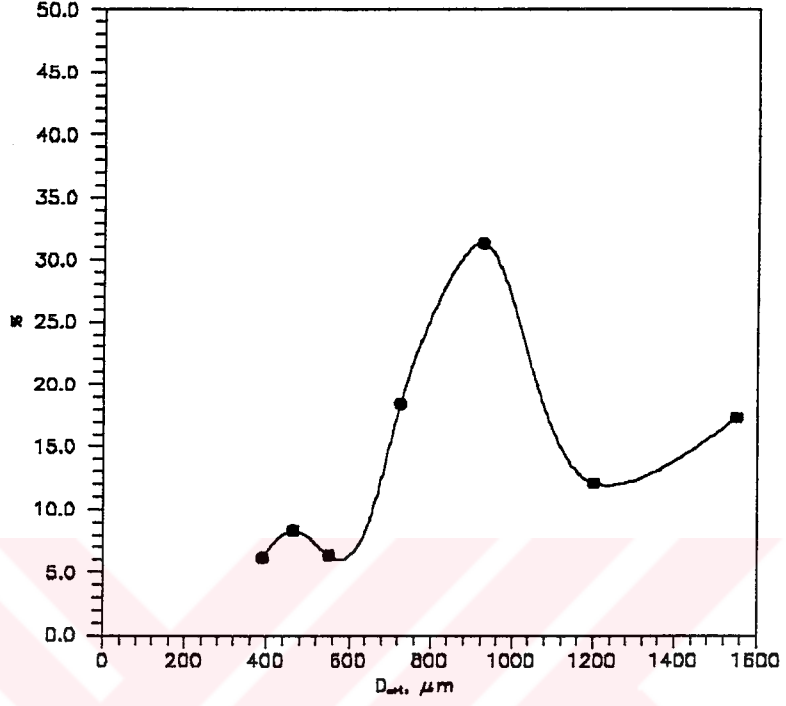
Karıştırma hızı :100 dev./dak.  
Kristallendirme süresi:240 dak.



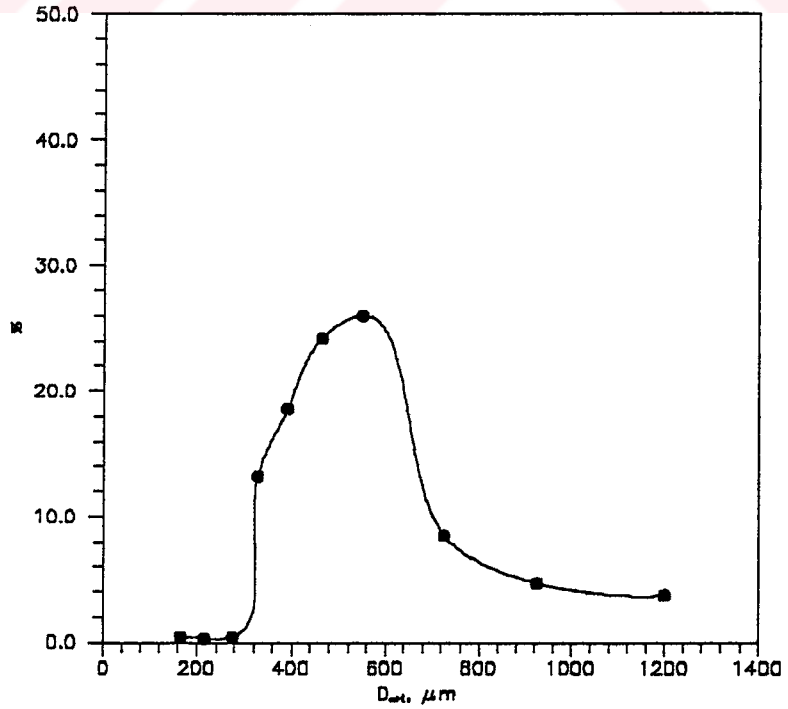
Karıştırma hızı :300 dev./dak.  
Kristallendirme süresi:240 dak.

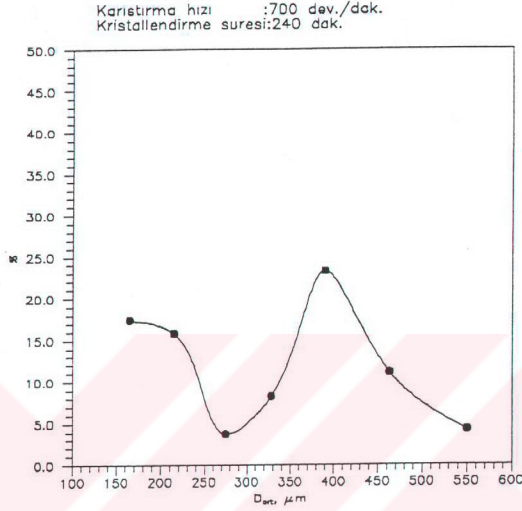


Karıştırma hızı :400 dev./dak.  
Kristallendirme süresi:240 dak.

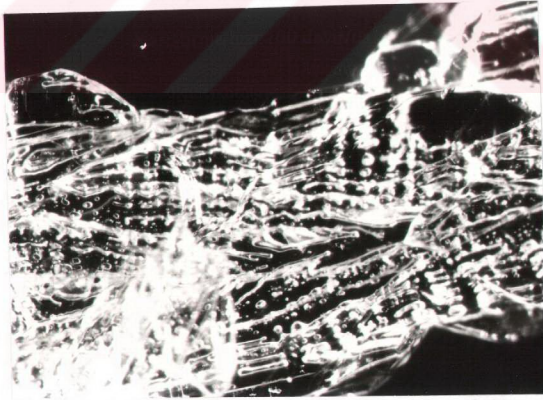


Karıştırma hızı :500 dev./dak.  
Kristallendirme süresi:240 dak.



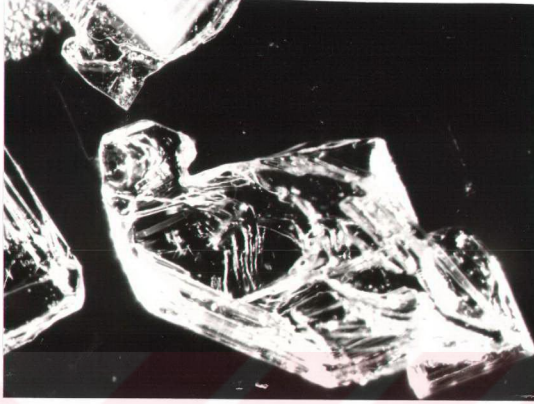


Şekil 3.14  $AgNO_3$  kristallerinin diferansiyel analiz sonuçları.



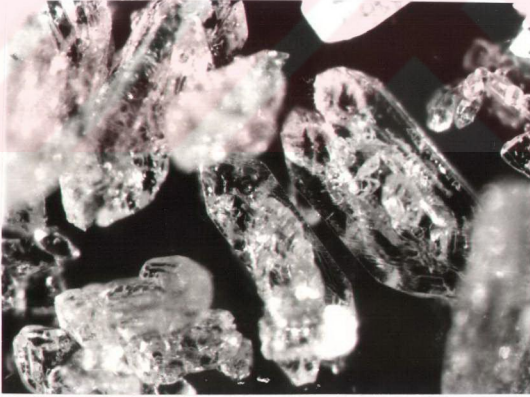
Karıştırma hızı:100 devir/dakika

1.5 cm  
ölçülendirme |————|  
200 $\mu m$



Karıştırma hızı:300 devir/dakika

1.5 cm  
ölçülendirme |-----|  
200 $\mu$ m



Karıştırma hızı:400 devir/dakika

1.5 cm  
ölçülendirme |-----|  
200 $\mu$ m



Karıştırma hızı: 500 devir/dakika

1.5 cm  
ölçülendirme |  
200µm



Karıştırma hızı: 700 devir/dakika

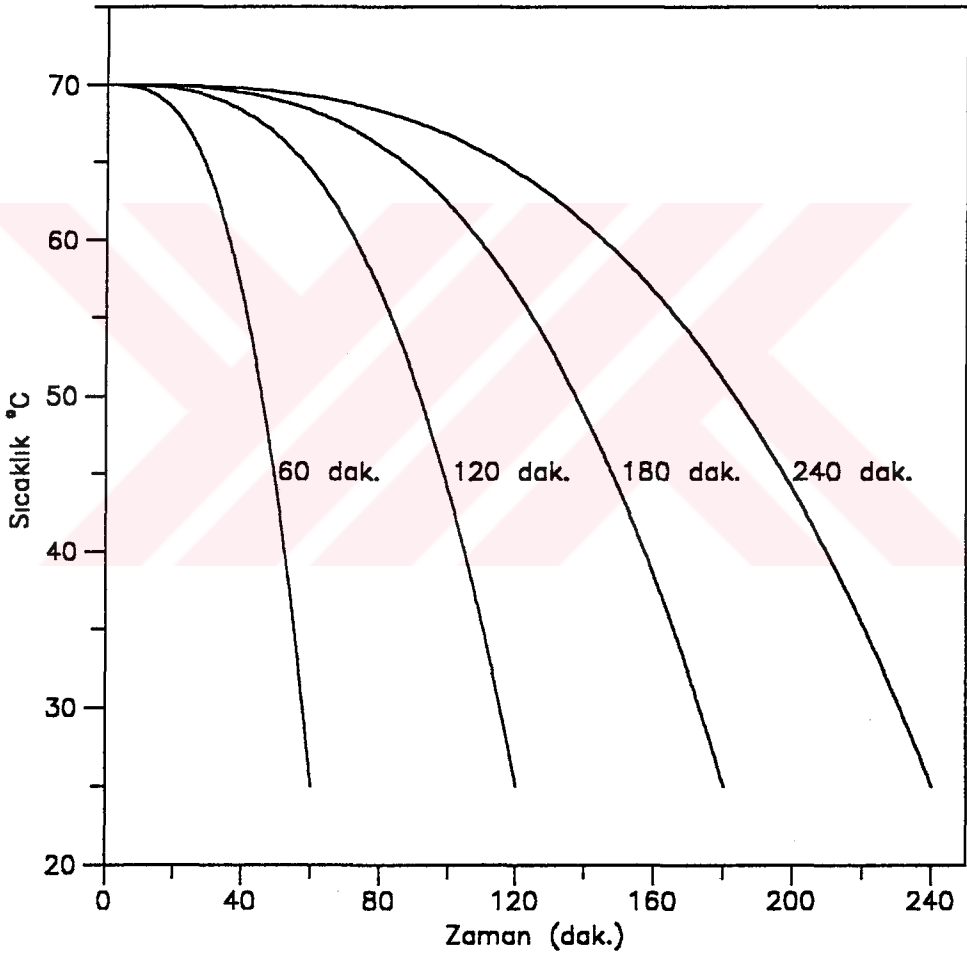
1.5 cm  
ölçülendirme |  
200µm

Şekil 3.15 Değişik karıştırma hızlarında elde edilen kristal fotoğrafları.



### 3.2.2. Kristallendirme Süresinin Etkisi

Gümüş nitrat kristallenmesi üzerine kristallendirme süresinin etkisi 60, 120, 180 ve 240 dakikalık soğutma sürelerinde incelenmiştir. Denemelerde karıştırma hızı 500 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur. Bu denemelerde uygulanan Eşitlik 21 yardımıyla elde edilen soğutma eğrileri Şekil. 3.16 da verilmiştir. Eşitlik 21 den elde edilen teorik kontrollü soğutma sıcaklık değerleri ile denemelerde ölçülen sıcaklık değerleri Ek -A da Tablo A.1., A. 2., A. 3., A.4. de verilmiştir.

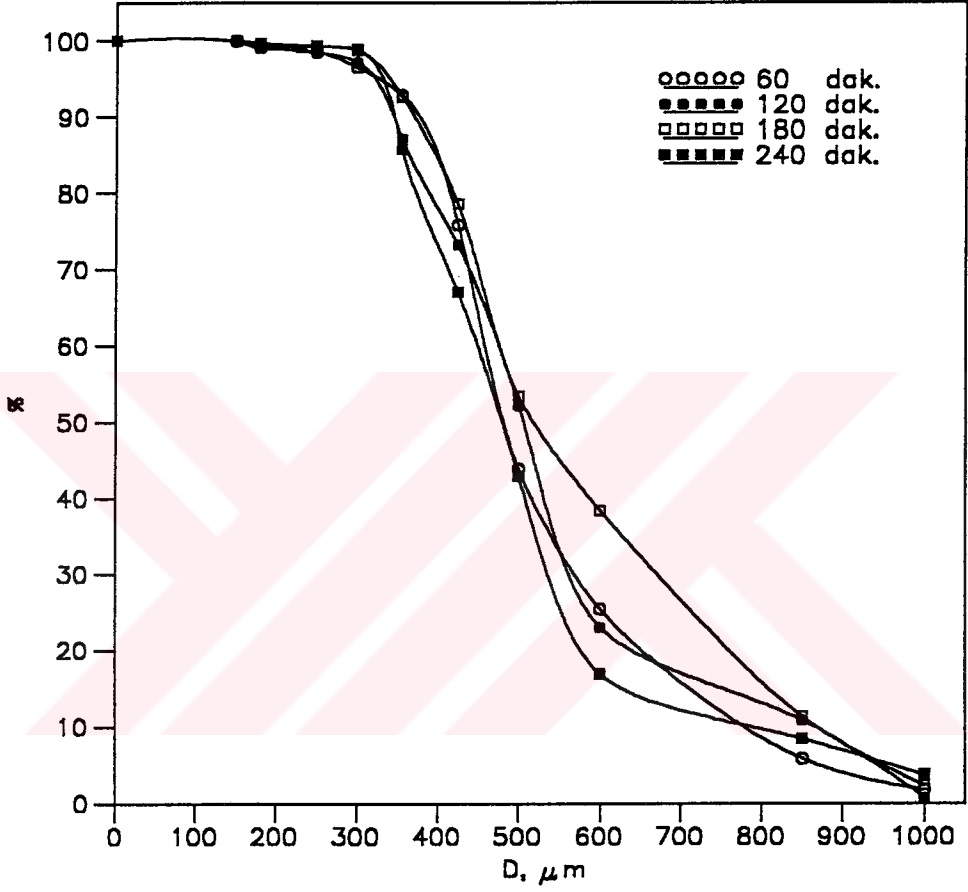


Şekil 3.16 Denemelerde kullanılan soğutma eğrileri.

Denemelerden elde edilen kristal verimleri Tablo 3.15 de verilmiştir. Elde edilen kristallerin elek analizleri yapılmış<sup>30</sup> ve fotoğrafları çekilmiştir. Tablo 3.16 ve Şekil 3.17, 3.18 de elek analizi sonuçları Şekil 3.19 da da çekilen kristal fotoğrafları verilmektedir. Tablo 3.15 den görülebileceği gibi kristallenme süresi arttıkça kristal verimi artmıştır.

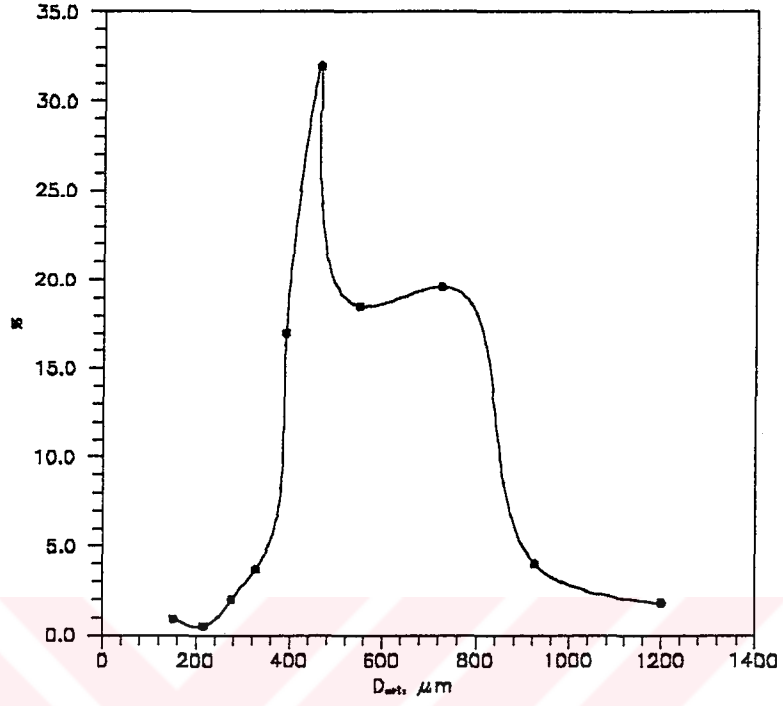


Karıştırma hızı : 500 dev./dak.

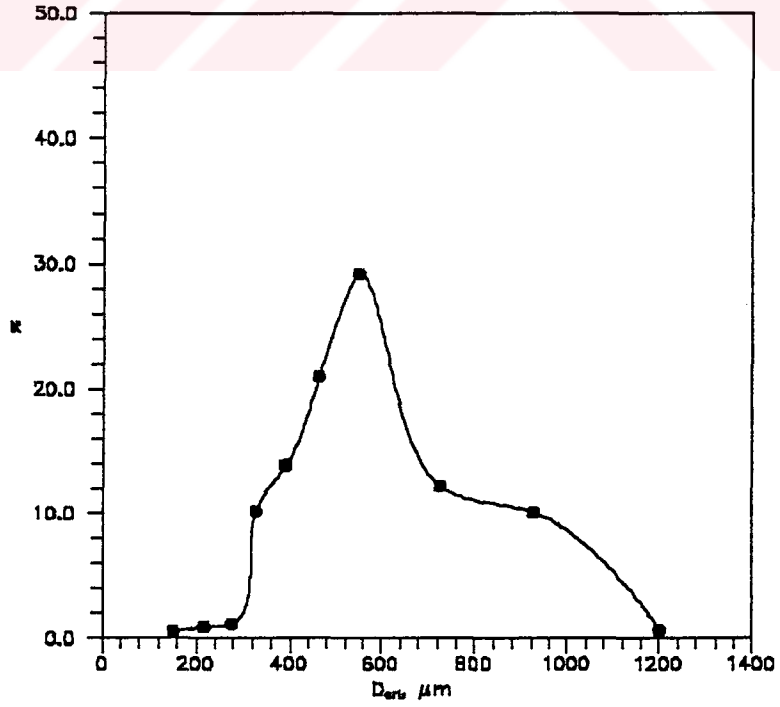


Şekil 3.17  $\text{AgNO}_3$  kristallerinin elek üstü kümülatif analiz sonuçları.

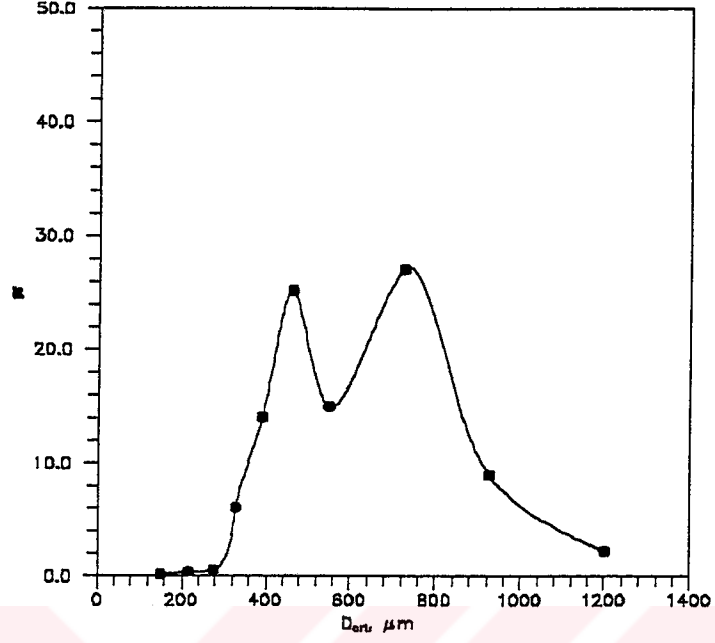
Karıştırma hızı :500 dev./dak.  
Kristallendirme süresi:60 dak.



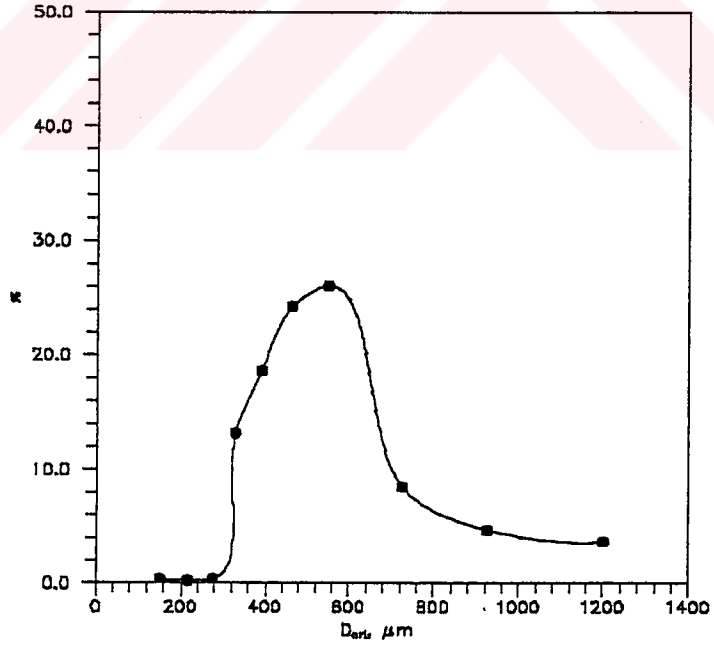
Karıştırma hızı :500 dev./dak.  
Kristallendirme süresi:120 dak.



Karıştırma hızı :500 dev./dak.  
Kristallendirme süresi:180 dak.



Karıştırma hızı :500 dev./dak.  
Kristallendirme süresi:240 dak.



Şekil 3.18 AgNO<sub>3</sub> kristallerinin diferansiyel analiz sonuçları.

Kristallendirme süresi:60 dakika

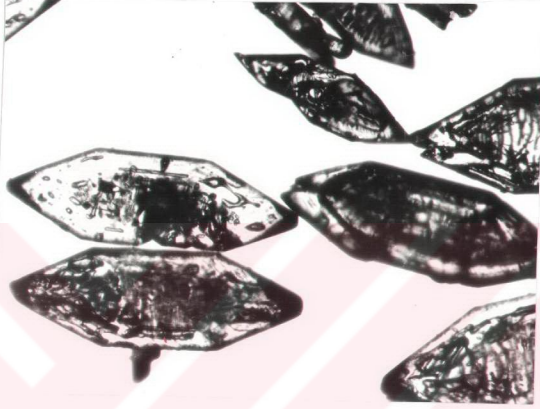
ölçülendirme  $\overline{\hspace{1.5cm}}$   
200 $\mu\text{m}$

Kristallendirme süresi:120 dakika

ölçülendirme  $\overline{\hspace{1.5cm}}$   
200 $\mu\text{m}$

Sekil 3.19 Değişik kristallendirme süreleri için elde edilen kristal fotoğrafları.

Kristallendirme süresi: 240 dakika  
ölçülendirme | 1,5 cm  
| 200µm



Kristallendirme süresi: 180 dakika  
ölçülendirme | 1,5 cm  
| 200µm



## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1. Kinetik Çalışmalar

#### 4.1.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi

##### 4.1.1.1 Tane iriliğinin etkisi

Metalik gümüşün çözünme hızı üzerine tane iriliğinin etkisi -2800+2360, -2360+1700, -1700+1400, -1400+1000, -1000+850 ve -850+600  $\mu\text{m}$  fraksiyonlarla incelenmiştir. Tane iriliğinin çözünme hızı üzerine etkisi 6.93 M ve 11.55 M asit konsantrasyonları için Şekil 3.1, 3.7 de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde tane iriliği küçüldükçe çözünme hızının arttığı görülmektedir.

Bir katı-sıvı reaksiyonu için yüzey alanının artması ile reaksiyon hızının artacağı bilinmektedir. Buna göre, tane iriliğinin küçülmesiyle, birim katı ağırlığındaki tanecik sayısı ve yüzey alanı artmaktadır. Yüzey alanının artması ile çözünme hızı artacağından her iki konsantrasyonda da tane iriliğinin küçülmesiyle çözünme hızının artması beklenen bir sonuçtur.

##### 4.1.1.2 Katı - sıvı oranının etkisi

Çözünme hızı üzerine katı-sıvı oranının etkisi, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06 ve 0.1 g/ml katı-sıvı oranları ile incelenmiştir. Katı-sıvı oranının çözünme hızına etkisi 6.93 M ve 11.55 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonları için Şekil 3.2, 3.8 de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde katı-sıvı oranının artmasıyla çözünme hızının azaldığı görülmektedir.

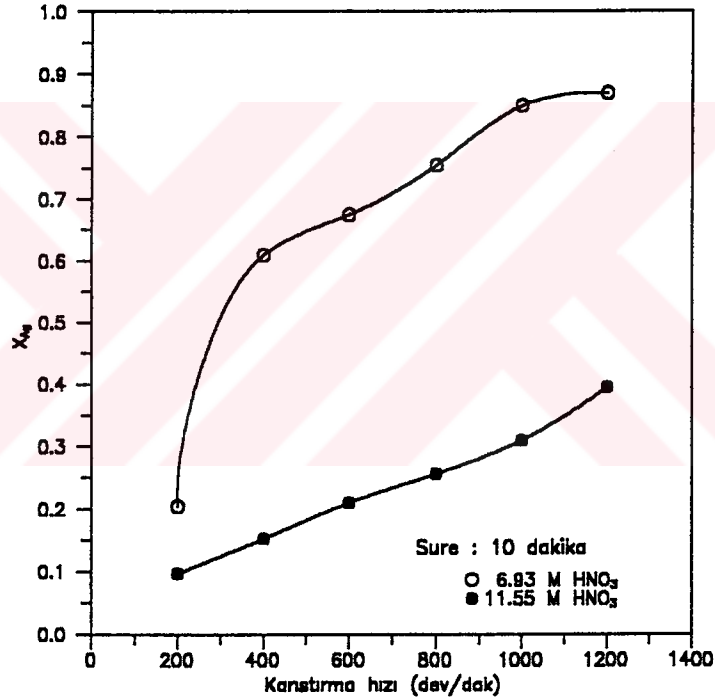
Bir katı-sıvı reaksiyonunda katı ile reaksiyona girecek olan sıvı reaktanın miktarının reaksiyon hızıyla doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sabit miktardaki sıvı reaktan için, katı reaktanın miktarının artırılmasıyla birim katı miktarına düşen sıvı



reaktanın miktarı azalacağından her iki konsantrasyonda görülen çözünme hızındaki bu azalma beklenen bir sonuçtur.

#### 4.1.1.3 Karıştırma hızının etkisi

Metalik gümüşün  $\text{HNO}_3$  içerisindeki çözünme hızına karıştırma hızının etkisi 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 devir/dakika karıştırma hızlarında incelenmiştir. Karıştırma hızının çözünme hızına etkisi Şekil 4.1 de grafik edilmiştir. Şekil 4.1 den görülebileceği gibi karıştırma hızının çözünme hızına etkisi asit konsantrasyonu ile değişmektedir.



Şekil 4.1 Karıştırma hızının çözünme hızına etkisi.

6.93 M asit konsantrasyonu için karıştırma hızının çözünme hızına etkisi Şekil 3.3 de verilmiştir. Şekil 3.3 ün incelenmesinden çözünme hızının karıştırma hızının artırılmasıyla 400 devir/dakika ya kadar önemli bir şekilde arttığı, 400 devir/dak'dan sonra ise belirgin bir şekilde artmadığı görülmektedir. Az miktardaki artışın ise ağır bir metal olan gümüşün reaktör tabanında oluşturduğu yoğun ara yüzeylerden ileri geldiği düşünülmektedir<sup>16</sup>.

11.55 M asit konsantrasyonu için karıştırma hızının çözünme hızına etkisi Şekil 3.9 da verilmiştir. Şekil 3.9 incelendiğinde çözünme hızının karıştırma hızıyla arttığı görülmektedir. Bunun ise, bu  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunda metal tanecik etrafında doygun  $\text{AgNO}_3$  sıvı filminin oluşması ve bu filmin karıştırma hızıyla incelerek difüzyonu kolaylaştırması dolayısıyla olduğu düşünülmektedir<sup>1</sup>.

Katı-sıvı sistemlerde tam süspansiyonun sağlandığı karıştırma hızı değerinden sonra karıştırma hızı arttıkça çözünme hızında önemli bir değişme olmuyorsa, çözünmenin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu söylenebilir<sup>31,32,33</sup>.

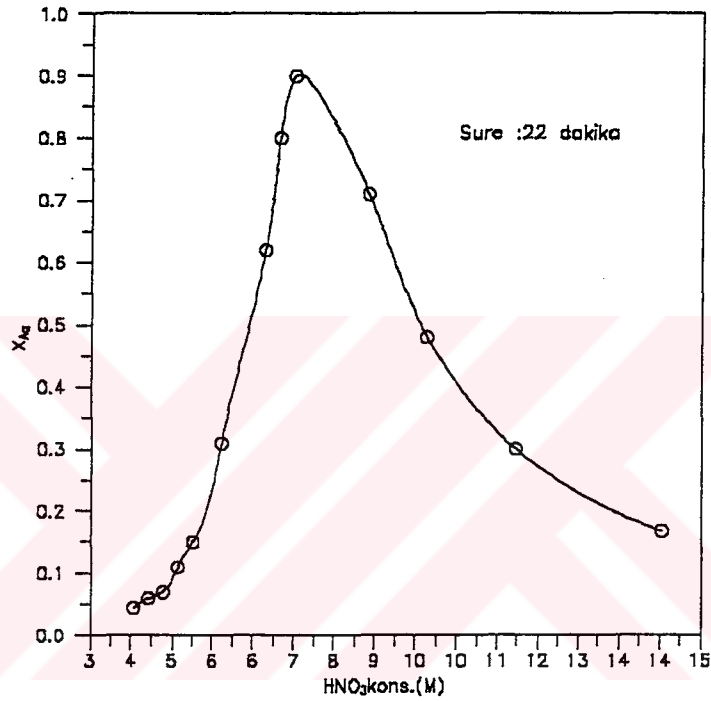
#### 4.1.1.4 $\text{HNO}_3$ konsantrasyonunun etkisi

$\text{HNO}_3$  konsantrasyonunun etkisi 4.04, 4.33, 4.62, 4.91, 5.20, 5.78, 6.64, 6.93, 7.22, 8.67, 9.82, 11.55, 14.44 M konsantrasyonlarda incelenmiştir. Şekil 4.2 de çözünme hızı üzerine  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunun etkisi grafik edilmiştir. Şekil 4.2 den görülebileceği gibi çözünme hızı  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunun artırılması ile 7.22 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonuna kadar artmış daha yüksek konsantrasyonlarda ise azalmıştır. Bu nedenle; metalik gümüşe nitrik asit konsantrasyonunun etkisi çözünme hızının arttığı ve azaldığı bölgelerde ayrı ayrı incelenmiştir.

Çözünmenin konsantrasyon ile arttığı düşük  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon (4.04-7.22 M) aralığında çözünme hızına konsantrasyonun etkisi Şekil 3.4 de verilmiştir. Şekil 3.4 incelendiğinde çözünme hızının asit konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmektedir. 4.04 M in altındaki asit konsantrasyonlarında, çözünmenin olabilmesi için gerekli şartlar mevcut olmadığından çözünme yok denecek kadar az olmaktadır. 4.04 M üzerindeki konsantrasyonlarda ise metal ile reaksiyona girecek  $\text{HNO}_3$  ortamda yeterince olduğundan çözünme giderek artmaktadır<sup>18</sup>.

Çözünme hızının  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonu ile azaldığı yüksek  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında (7.22-14.44 M) çözünme hızına konsantrasyonun etkisi Şekil 3.10 da

verilmiştir. Şekil 3.10 incelendiğinde çözünme hızının asit konsantrasyonunun artması ile azaldığı görülmektedir. Bunun ise tanecik yüzeyinde oluşmaya başlaması muhtemel olan sıvı  $\text{AgNO}_3$  filminin giderek yoğunlaşması sonucu difüzyonu engellemesi ve ortamda katalizör vazifesi gören  $\text{HNO}_2$  nin  $\text{HNO}_3$  içerisinde daha çok bozunması nedeni ile olduğu düşünülmektedir<sup>1,14</sup>.



Şekil 4.2  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

#### 4.1.1.5 $\text{NaNO}_2$ ilavesinin etkisi

$\text{NaNO}_2$  ilavesinin etkisi 0, 0.0008, 0.0016, 0.0024 g/ml  $\text{NaNO}_2$  konsantrasyonları için incelenmiştir. Çözünme hızı üzerine  $\text{NaNO}_2$  ilavesinin etkisi Şekil 4.3 de grafik edilmiştir. Şekil 4.3 de görülebileceği gibi  $\text{NaNO}_2$  ilavesi 6.93 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunda çözünme hızını artırmış 11.55 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonunda çözünme hızına etki etmemiştir.

6.93 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu için NaNO<sub>2</sub> ilavesinin etkisi Şekil 3.5 de verilmiştir. Şekil 3.5 in incelenmesinden çözünme hızının NaNO<sub>2</sub> ilavesi ile arttığı görülmektedir. Çözünme hızındaki bu artışın NaNO<sub>2</sub> ilavesi ile



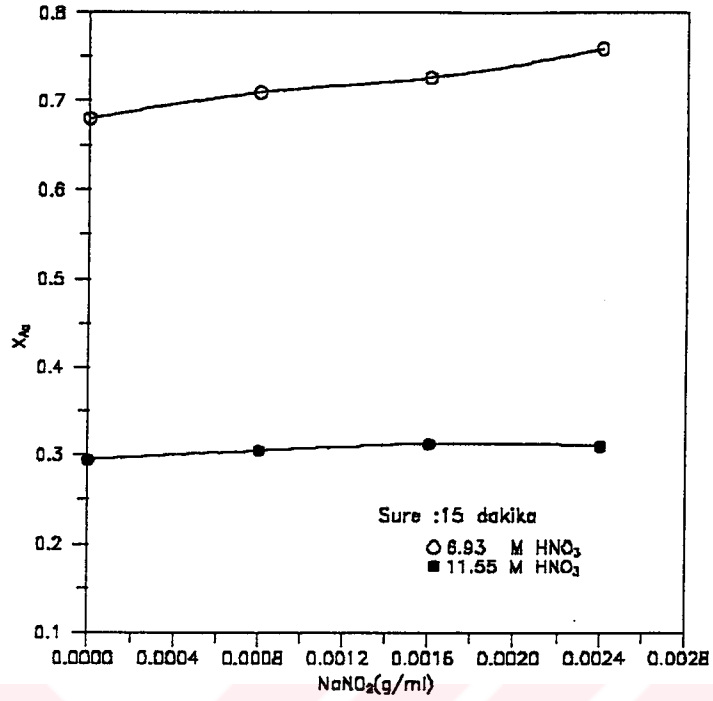
reaksiyonuna göre ortamda katalizör olarak görev yapan HNO<sub>2</sub> nin oluşmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

11.55 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunda NaNO<sub>2</sub> ilavesinin etkisi Şekil 3.11 de grafik edilmiştir. Şekil 3.11 in incelenmesinden çözünme hızının NaNO<sub>2</sub> ilavesiyle değişmediği görülmektedir. Çözünme hızında bir değişimin olmaması HNO<sub>2</sub> nin derişik HNO<sub>3</sub> çözeltilerinde hızla parçalanması dolayısıyla katalitik etkinin yapılamamasına atfedilmiştir<sup>13,14,15,16,17</sup>.

#### 4.1.1.6 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın çözünme hızı üzerine etkisi 6.93 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu için 12, 20, 30, 40, 50, 65 °C lerde incelenmiştir. Şekil 3.5 in incelenmesinden çözünme hızının sıcaklığın artması oldukça fazla arttığı görülmektedir. Çözünme hızındaki artışın fazla olması, reaksiyon esnasında hiç bir dirençle karşılaşmadığı ve muhtemelen kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu gösterir.

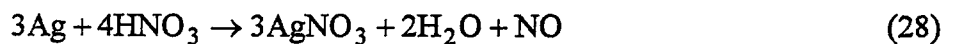
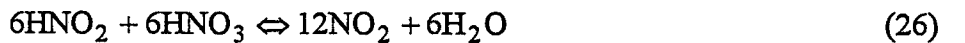
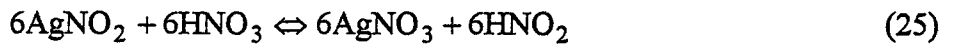
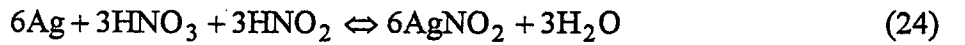
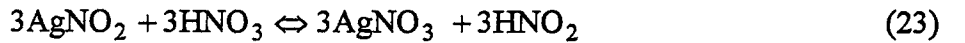
11.55 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu için ise, 15, 30, 40, 50 °C sıcaklıklar ile incelenmiştir. Şekil 3.11 in incelenmesinden çözünme hızının sıcaklığın artması ile arttığı görülmektedir. 6.93 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyonundaki denemelere göre artışın daha az olması, reaksiyonun bir dirençle karşılaşması ve bu direncin muhtemelen sıvı AgNO<sub>3</sub> filmi dolayısıyla olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.3 NaNO<sub>2</sub> ilavesinin çözünme hızına etkisi

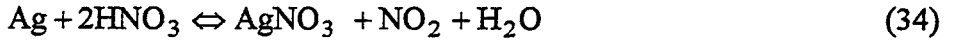
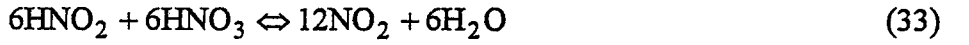
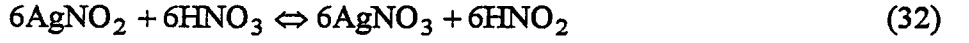
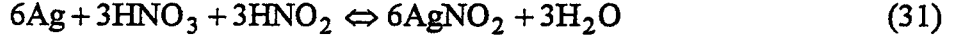
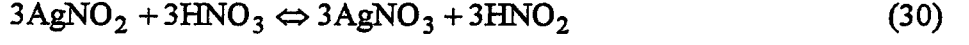
#### 4.1.2. Metalik Gümüşün Çözünme Reaksiyonları

Metalik gümüşün değişik konsantrasyondaki HNO<sub>3</sub> çözeltisindeki çözünme reaksiyonlarının iki değişik mekanizmaya göre yürüdüğü düşünülmektedir. Buna göre düşük konsantrasyondaki HNO<sub>3</sub> çözeltilerinde:



şeklinde,

yüksek konsantrasyondaki  $\text{HNO}_3$  çözeltilerinde ise

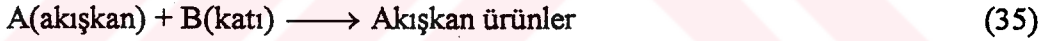


şeklinde olduğu düşünülmüştür<sup>1,14,18</sup>.

### 4.1.3 Çözünme Kinetiği

#### 4.1.3.1 Heterojen Reaksiyonlar İçin Çözünme Kinetiği

Heterojen reaksiyonları şu şekilde göstermek mümkündür.



Katı taneciklerin 36 ve 37 reaksiyonlarına göre soyulmayan bir kabuktan ibaret bir ürün oluşturmasında yada yapılarında fazla miktarda safsızlıklar bulundurması durumunda taneciklerin boyutu değişmeden kalır. Katı taneciklerin 35 reaksiyonuna göre akışkan bir ürün oluşturması, yada soyulan bir kabuk oluşturması durumunda ise taneciklerin boyutu küçülür.

Akışkan-katı reaksiyonlarının hız ifadelerini türetmek için iki model düşünülür. Bunlar ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş çekirdek (nüve) modelidir.

### **1. İlerleyen dönüşüm modeli**

İlerleyen dönüşüm modelinde reaksiyonun taneciğın her tarafında meydana geldiği kabul edilir. Burada homojen hız ifadeleri kullanılır.

### **2. Reaksiyona girmemiş çekirdek(nüve) modeli**

Bu modelde reaksiyon yüzeyden içe doğru ilerler ve reaksiyon devam ettiği sürece taneciğın merkezine doğru henüz reaksiyona girmemiş bir çekirdek vardır. Pratikte reaksiyona giren katı bir taneciğın ara kesiti alınarak reaksiyona girmemiş kısım incelenir. Reaksiyona girmemiş çekirdeğın sınırı daima kesin olarak belirli olmayabilir. Bu modelde tanecik boyutu değışmeden kalabilmekte yada zamanla küçülebilmektedir.

#### **2.a. Boyutu değışmeyen küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli**

Bu modelde 5 kademenin olduğu kabul edilmektedir.

1. Akışkan reaktanın, katı taneciğın yüzeyine gelebilmesi için akışkan filminden difüzyon.
2. Kül filmi yüzeyine gelen akışkan reaktanın reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyine ulaşabilmesi için kül filminden difüzyon.
3. Bu reaksiyon yüzeyinde, akışkanın katı ile reaksiyona girmesi.
4. Oluşan akışkan ürünlerin, katınının yüzeyinden geriye kül filmi geçerek akışkan filmine difüzyonu
5. Akışkan filmine gelen bu ürünlerin akışkan kütlesine geri dönebilmesi için akışkan filminden akışkan ana kütlesine difüzyonu.

Katı tanecik ile akışkan arasında reaksiyonlarda bu beş basamağın hepsinin bulunması şart değildir. Eğer gaz ürün oluşmuyorsa 4.ve 5. basamaklar meydana gelmeyecektir. Dolayısıyla sistem 3 basamağa göre değıerlendirilebilir. Mekanizmayı yöneten en yavaş olan hız basamağı olacaktır. Her bir hız proses üzerine bir direnç uygulayacak bu dirençler ise seri olarak toplanacaktır. Küçük dirençler ihmal edilebilir. Bu modelde üç tip kontrol mümkündür.

1. Akışkan filminden difüzyon kontrolü.
2. Kül filminden difüzyon kontrolü.
3. Kimyasal reaksiyon kontrolü.

### 2.b. Boyutu değişen küresel tanecikleri için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu tip reaksiyonlar birbirini takip eden üç kademededen oluşur.

1. Akışkan reaktanın, akışkan filminden geçerek katı taneciğın yüzeyinde difüzyonu.
2. Akışkan reaktan ile katı arasında bir yüzey reaksiyonunun oluşumu.
3. Oluşan akışkan ürünün, katının yüzeyinden tekrar akışkan filmi geçerek, akışkan filminden difüzyonu.

Bu modelde iki tür kontrol mümkündür.

1. Kimyasal reaksiyon kontrolü.
2. Akışkan filminden difüzyon kontrollü.

Tablo 4. 1. de tüm bu modeller için türetilen ampirik eşitlikler görülmektedir<sup>34</sup>.

Tablo 4.1. Akışkan - katı reaksiyonları için integre hız denklemleri

Hız kontrol basamağı	Büzülen küresel tanecikler	Sabit boyutlu küresel tanecikler
Akışkan filminden Difüzyon	<p>Küçük tanecikler</p> $\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ $t^* = \frac{d_B R_0^2}{2bDC_A}$ <p>Büyük tanecikler</p> $\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $t^* = A \frac{R_0^{3/2}}{C_A}$	$\frac{t}{t^*} = X_B$ $t^* = \frac{d_B R}{3bk_I C_A}$
Kül veya ürün filminden difüzyon		$\frac{t}{t^*} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ $t^* = \frac{d_B R^2}{6bD_e C_A M_B}$
Kimyasal reaksiyon		$\frac{t}{t^*} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $t^* = \frac{d_B R}{bk_s C_A M_B}$



#### 4.1.3.2. Metalik Gümüşün $\text{HNO}_3$ Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği

Metalik gümüşün  $\text{HNO}_3$  çözeltilerinde çözünme kinetiğinin belirlenmesinde Tablo 4.1 de verilen kinetik modeller için türetilmiş integre hız ifadelerinden faydalanılmıştır. Minitab bilgisayar paket programı yardımıyla denemelerden elde edilen bütün deneysel veriler integre hız ifadelerine uygulanmış ve integre hız ifadeleri için toplu regrasyon katsayıları belirlenmiştir. Bu istatistiksel analiz sonuçlarını teyit etmek amacıyla da her bir parametre değerine ait deneysel verilerin istatistiksel analizi yapılmıştır. Bu şekilde, gümüşün  $\text{HNO}_3$  çözeltilerindeki çözünmesine ait integre hız ifadesi bulunmuştur.

4.04-7.22 M ve 7.22-14.4 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralıkları için yapılan istatistiksel analiz sonuçları ve elde edilen grafikler burada iki kısım halinde verilmektedir.

##### 4.1.3.2.1. Düşük $\text{HNO}_3$ konsantrasyon aralığında (4.04-7.22 M) çözünme kinetiği

Düşük  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında (4.04-7.22 M) yapılan denemelerden elde edilen bütün deneysel verilerin kullanılması ile yapılan istatistiksel analiz sonuçları Tablo 4.2 de verilmiştir.

Tablo 4.2 den görülebileceği gibi, düşük  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında (4.04-7.22 M) en yüksek toplu regrasyon katsayısı, kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler için türetilmiş olan integre hız ifadesine ait olan regrasyon katsayısıdır.

Herbir parametre değerine ait deneysel verilerin istatistiksel analizi yapılarak sonuçların toplu regrasyonu teyit ettiği görülmüştür. Karıştırma hızı ve sıcaklığın çözünme hızına etkisi ile ilgili Bölüm 3.1.1 deki sonuçlar da bunu doğrulamaktadır. Kimyasal reaksiyon kontrollü kinetik model için elde edilen sonuçlar Tablo 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 de verilmiş ve Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 de grafik edilmiştir.

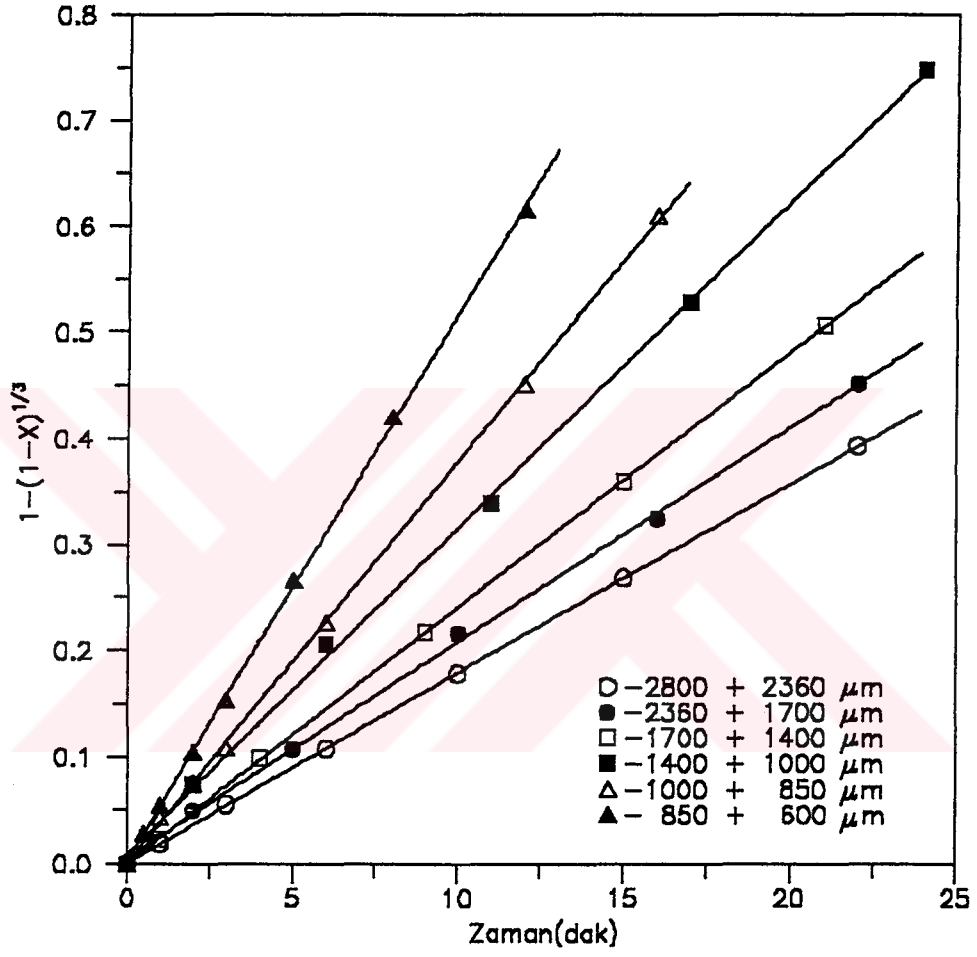
Tablo 4.2 Düşük  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonları (4.04-7.22 M) için hız kontrol modellerinin toplu regrasyon değerleri.

Hız kontrol modeli	Hız ifadesi	Toplu regrasyon katsayısı
Kimyasal reaksiyon	$1 - (1 - X_B)^{1/3} = k \cdot t$	0.9894
Akışkan film. dif. (büz.büy. part)	$1 - (1 - X_B)^{1/2} = k \cdot t$	0.9879
Akışkan film. dif. (büz.küç. part)	$1 - (1 - X_B)^{2/3} = k \cdot t$	0.9849
Birinci mertebe homojen	$-\ln(1 - X_B) = k \cdot t$	0.9849
Akışkan film. dif. (sabt.boy. part)	$X_B = k \cdot t$	0.9747
İkinci mertebe homojen	$\frac{X_B}{1 - X_B} = k \cdot t$	0.9039
Kül film.dif. (sabt.boy. part.)	$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = k \cdot t$	0.8967

Tablo 4.3 Tane boyutunun çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı -sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 6.93 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/3}$	Tane boyutu (μm)	r
1.0	0.0570	0.0194	-2800+2360	0.9994
3.0	0.1570	0.0553		
6.0	0.2880	0.1071		
10.0	0.4310	0.1714		
15.0	0.5900	0.2571		
22.0	0.7770	0.3936		
2.0	0.1410	0.0494	-2360+1700	0.9996
5.0	0.2870	0.1066		
10.0	0.5180	0.2159		
16.0	0.6920	0.3247		
22.0	0.8350	0.4515		
1.0	0.0680	0.0232	-1700+1400	0.9999
4.0	0.2680	0.0988		
9.0	0.5200	0.2170		
15.0	0.7370	0.3593		
21.0	0.8800	0.5068		
2.0	0.2060	0.0740	-1400+1000	0.9996
6.0	0.5000	0.2063		
11.0	0.7120	0.3396		
17.0	0.8950	0.5282		
24.0	0.9840	0.7480		
0.5	0.0650	0.0220	-1000+850	0.9998
1.0	0.1250	0.0435		
2.0	0.2250	0.0815		
3.0	0.3300	0.1250		
6.0	0.5360	0.2258		
12.0	0.8350	0.4515		
16.0	0.9408	0.6103		
0.5	0.0830	0.0285	-850+600	0.9998
1.0	0.1560	0.0550		
2.0	0.2820	0.1045		
3.0	0.3930	0.1533		
5.0	0.6040	0.2657		
8.0	0.8050	0.4201		
12.0	0.9430	0.6151		

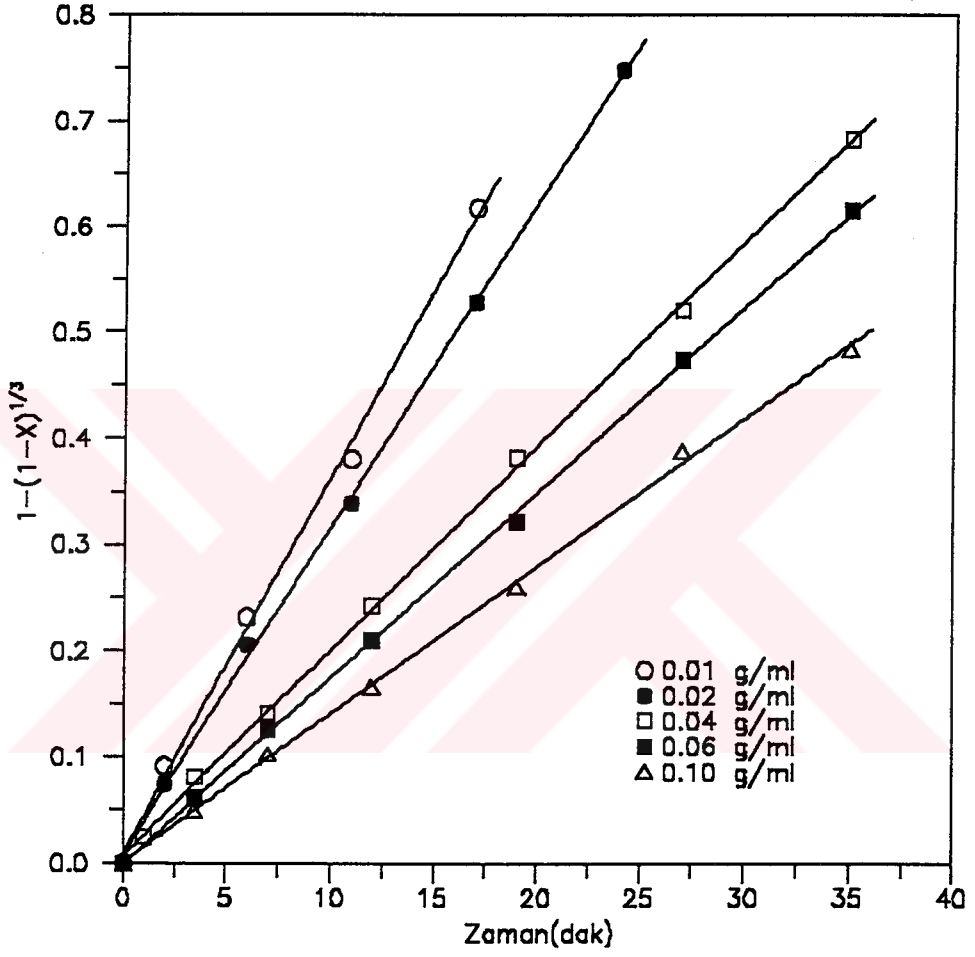


Şekil 4.4 Değişik tane irilikleri için  $1 - (1 - X)^{1/3} - t$  grafiği

Tablo 4.4 Katı-sıvı oranının çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
Tane boyutu :-1400+1000 µm  
Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 6.93 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/3}$	Katı-sıvı oranı (g/ml)	r
2.0	0.2480	0.0906	0.01	0.9983
6.0	0.5462	0.2315		
11.0	0.7621	0.3804		
17.0	0.9440	0.6174		
2.0	0.2060	0.0740	0.02	0.9998
6.0	0.5000	0.2063		
11.0	0.7120	0.3396		
17.0	0.8950	0.5282		
24.0	0.9840	0.7480		
1.0	0.0740	0.0253	0.04	0.9998
3.5	0.2220	0.0803		
7.0	0.3660	0.1409		
12.0	0.5650	0.2423		
19.0	0.7640	0.3820		
27.0	0.8900	0.5209		
35.0	0.9680	0.6825		
3.5	0.1720	0.0610	0.06	0.9996
7.0	0.3310	0.1254		
12.0	0.5050	0.2089		
19.0	0.6870	0.3210		
27.0	0.8540	0.4734		
35.0	0.9430	0.6151		
3.5	0.1420	0.0498	0.10	0.9993
7.0	0.2750	0.1016		
12.0	0.4200	0.1660		
19.0	0.5950	0.2601		
27.0	0.7710	0.3882		
35.0	0.8620	0.4832		

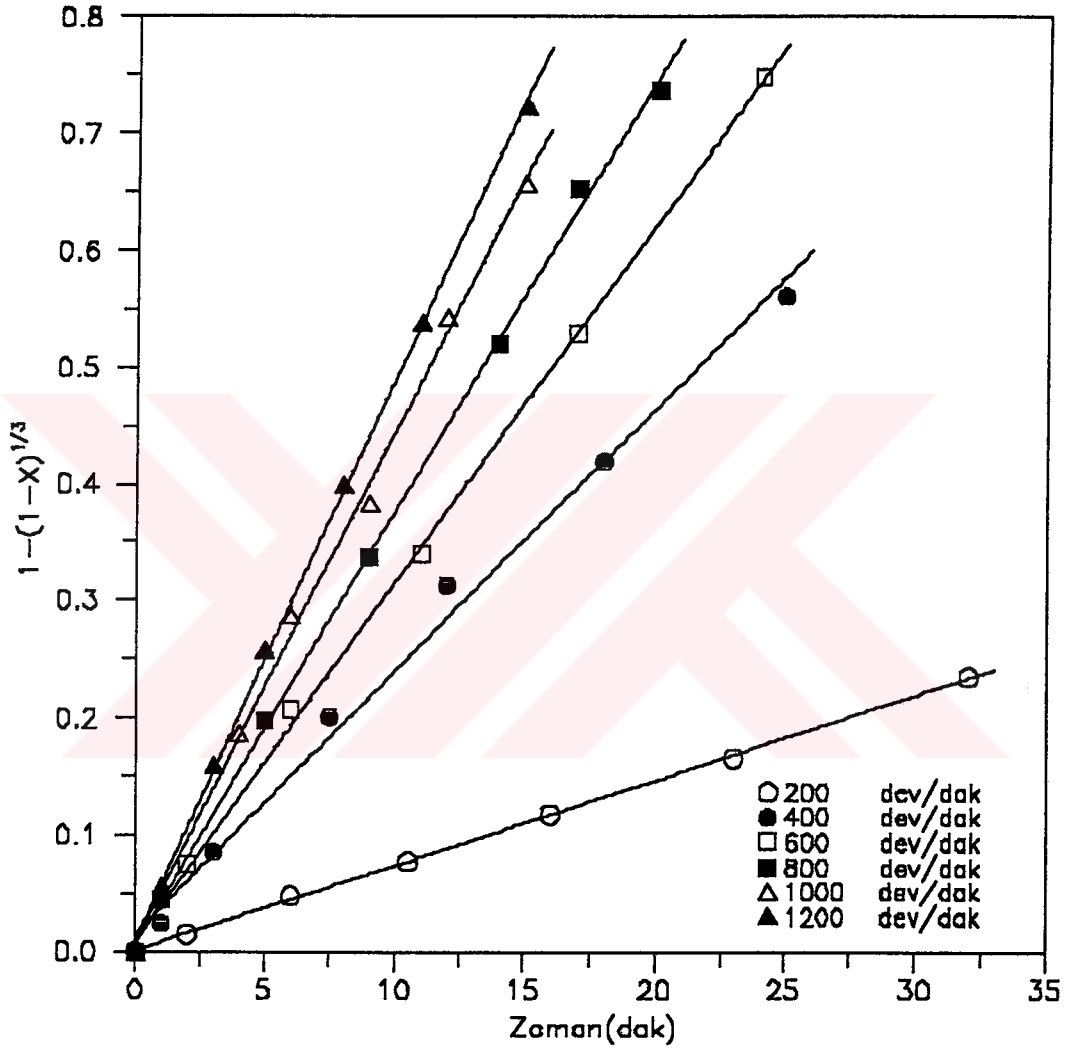


Şekil 4.5 Değişik katı - sıvı oranları için  $1 - (1 - X)^{1/3} - t$  grafiği

Tablo 4.5 Karıştırma hızının çözünme hızına etkisi

Sıcaklık :30 °C  
 Katı-sıvı oranı :0.02 g/ml  
 Tane iriliği :-1400+1000 µm  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu :6.93 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1-(1-X)^{1/3}$	Karıştırma hızı (devir/dakika)	r
2.0	0.0440	0.0149	200	0.9997
6.0	0.1370	0.0479		
10.5	0.2150	0.0775		
16.0	0.3120	0.1172		
23.0	0.4190	0.1656		
32.0	0.5530	0.2354		
47.0	0.7160	0.3427		
1.0	0.0690	0.0236	400	0.9967
3.0	0.2350	0.0854		
7.5	0.4900	0.2010		
12.0	0.6750	0.3125		
18.0	0.8040	0.4191		
25.0	0.9150	0.5603		
2.0	0.2060	0.0740	600	0.9996
6.0	0.5000	0.2063		
11.0	0.7120	0.3396		
17.0	0.8950	0.5282		
24.0	0.9840	0.7480		
1.0	0.1280	0.0446	800	0.9994
5.0	0.4860	0.1990		
9.0	0.7100	0.3381		
14.0	0.8900	0.5209		
17.0	0.9580	0.6524		
22.0	0.9820	0.7379		
1.0	0.1570	0.0554	1000	0.9987
4.0	0.4600	0.1857		
6.0	0.6360	0.2860		
9.0	0.7660	0.3838		
12.0	0.9050	0.5437		
15.0	0.9600	0.6580		
1.0	0.1620	0.0572	1200	0.9997
3.0	0.4070	0.1599		
5.0	0.5920	0.2583		
8.0	0.7820	0.3981		
11.0	0.9020	0.5389		
15.0	0.9790	0.7241		



Şekil 4.6 Değişik karıştırma hızları için  $1 - (1 - X)^{1/3} - t$  grafiği

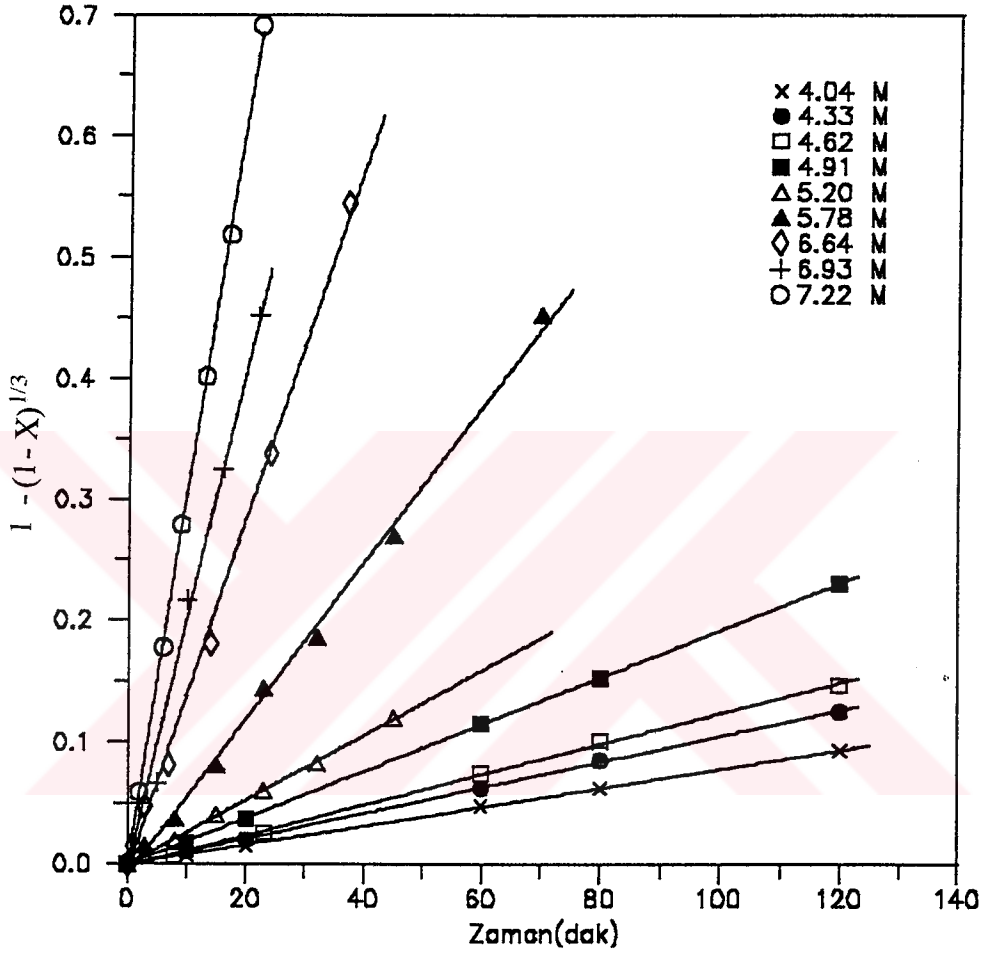


Tablo 4.6 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

Sıcaklık :30 °C  
 Katı-sıvı oranı :0.02 g/ml  
 Tane iriliği :-2360+1700 µm  
 Karıştırma hızı :600 devir/dakika

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/3}$	HNO <sub>3</sub> konsantrasyonu (M)	r
10.0	0.0223	0.0075	4.04	0.9998
20.0	0.0443	0.0150		
60.0	0.1358	0.0475		
80.0	0.1760	0.0625		
120.0	0.2526	0.0925		
10.0	0.0297	0.0100	4.33	0.9998
20.0	0.0590	0.0201		
60.0	0.1760	0.0625		
80.0	0.2340	0.0850		
120.0	0.3300	0.1250		
8.0	0.0200	0.0067	4.62	0.9994
23.0	0.0740	0.0253		
60.0	0.2078	0.0747		
80.0	0.2740	0.1012		
120.0	0.3780	0.1464		
10.0	0.0516	0.0175	4.91	0.9999
20.0	0.1083	0.0375		
60.0	0.3068	0.1150		
80.0	0.3913	0.1525		
120.0	0.5435	0.2300		
3.0	0.0223	0.0075	5.20	0.9997
8.0	0.0588	0.0200		
15.0	0.1153	0.0400		
23.0	0.1694	0.0600		
32.0	0.2276	0.0825		
45.0	0.3185	0.1200		

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/3}$	HNO <sub>3</sub> konsantrasyonu (M)	r
3.0	0.0440	0.0149	5.78	0.9993
8.0	0.1080	0.0374		
15.0	0.2250	0.0815		
23.0	0.3720	0.1436		
32.0	0.4600	0.1857		
45.0	0.6100	0.2694		
70.0	0.8000	0.4520		
1.0	0.0450	0.0152	6.64	0.9983
3.0	0.1350	0.0472		
7.0	0.2250	0.0815		
14.0	0.4500	0.1807		
24.0	0.7100	0.3381		
37.0	0.9050	0.5437		
2.0	0.1410	0.0494	6.93	0.9996
5.0	0.2870	0.1066		
10.0	0.5180	0.2159		
16.0	0.6920	0.3247		
22.0	0.8350	0.4515		
2.0	0.1680	0.0595	7.22	0.9997
6.0	0.4436	0.1775		
9.0	0.6249	0.2788		
13.0	0.7860	0.4019		
17.0	0.8883	0.5184		
22.0	0.9706	0.6914		

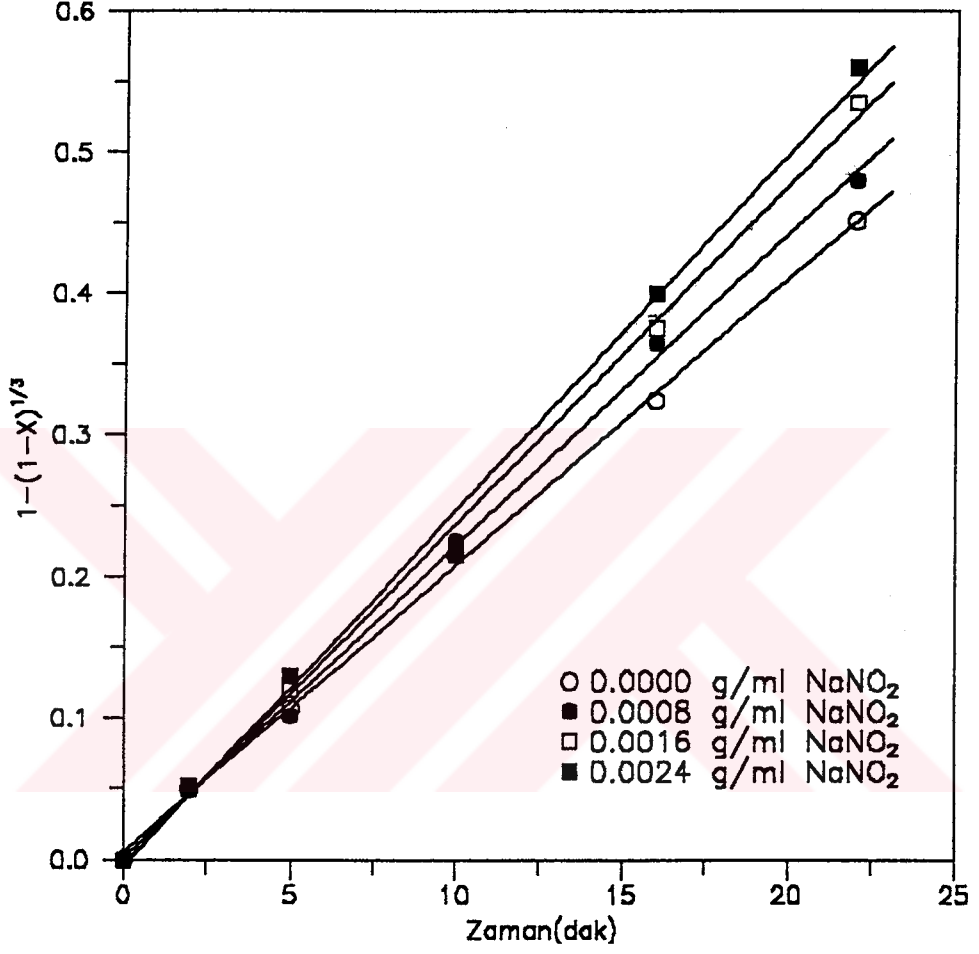


Şekil 4.7 Değişik HNO<sub>3</sub> konsantrasyonları için  $1 - (1 - X)^{1/3} - t$  grafiği

Tablo 4.7 NaNO<sub>2</sub> ilavesinin çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı-sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Taneiriliği : -2360+1700 µm  
 Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 6.93 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1-(1-X)^{1/3}$	NaNO <sub>2</sub> ilavesi (g/ml)	r
2.0	0.1410	0.0494	0.0000	0.9996
5.0	0.2870	0.1066		
10.0	0.5180	0.2159		
16.0	0.6920	0.3247		
22.0	0.8350	0.4515		
2.0	0.1430	0.0501	0.0008	0.9991
5.0	0.2730	0.1008		
10.0	0.5345	0.2250		
16.0	0.7440	0.3650		
22.0	0.8600	0.4807		
2.0	0.1418	0.0497	0.0016	0.9991
5.0	0.3185	0.1200		
10.0	0.5310	0.2230		
16.0	0.7560	0.3750		
22.0	0.9000	0.5358		
2.0	0.1459	0.0512	0.0024	0.9998
5.0	0.3415	0.1300		
10.0	0.5696	0.2450		
16.0	0.7840	0.4000		
22.0	0.9148	0.5600		

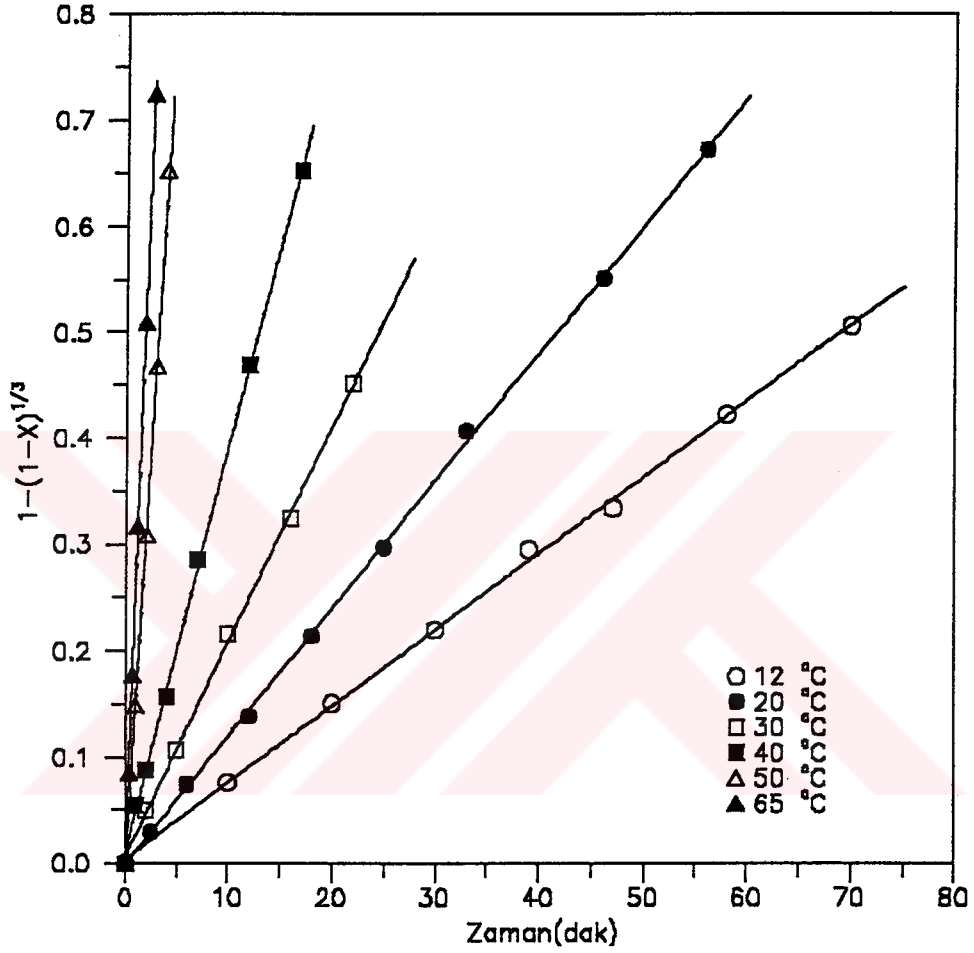


Şekil 4.8 Değişik NaNO<sub>2</sub> ilaveleri için  $1 - (1 - X)^{1/3} - t$  grafiği

Tablo 4.8 Sıcaklığın çözünme hızına etkisi

Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 Katı-sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği : -2360+1700  $\mu$ m  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 6.93 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/3}$	Sıcaklık (°C)	r
10.0	0.2110	0.0760	12	0.9993
20.0	0.3860	0.1500		
30.0	0.5260	0.2203		
39.0	0.6500	0.2953		
47.0	0.7040	0.3336		
58.0	0.8070	0.4221		
70.0	0.8800	0.5068		
2.5	0.0860	0.0295	20	0.9998
6.0	0.2060	0.0740		
12.0	0.3600	0.1382		
18.0	0.5140	0.2138		
25.0	0.6530	0.2973		
33.0	0.7910	0.4065		
46.0	0.9100	0.5519		
56.0	0.9650	0.6729		
2.0	0.1410	0.0494	30	0.9996
5.0	0.2870	0.1066		
10.0	0.5180	0.2159		
16.0	0.6920	0.3247		
22.0	0.8350	0.4515		
1.0	0.1560	0.0550	40	0.9997
2.0	0.2400	0.0874		
4.0	0.4000	0.1566		
7.0	0.6350	0.2853		
12.0	0.8500	0.4687		
17.0	0.9580	0.6524		
1.0	0.3830	0.1487	50	0.9992
2.0	0.6690	0.3083		
3.0	0.8490	0.4675		
4.0	0.9580	0.6524		
0.333	0.2340	0.0850	65	0.9998
0.666	0.4430	0.1772		
1.166	0.6800	0.3160		
1.833	0.8820	0.5095		
2.666	0.9790	0.7241		



Şekil 4.9 Değişik sıcaklıklar için  $1-(1-X)^{1/3} - t$  grafiği

#### 4.1.3.2.2 Yüksek $\text{HNO}_3$ konsantrasyon aralığında (7.22-14.44 M) çözünme kinetiği

Yüksek  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında (7.22-14.44 M) yapılan denemelerden elde edilen bütün dnyssel verilerin kullanılması ile yapılan istatistksel analiz sonuçları Tablo 4.9 da verilmiştir.

Tablo 4.9 Yüksek  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonları (7.22-14.44 M) için hız kontrol modellerinin toplu regrasyon değerleri.

Hız kontrol modeli	Hız ifadesi	Toplu regrasyon katsayısı
Akışkan film. dif (büz.büy. part)	$1 - (1 - X_B)^{1/2} = k \cdot t$	0.9670
Akışkan film. dif (büz.küç. part)	$1 - (1 - X_B)^{2/3} = k \cdot t$	0.9628
Kimyasal reaksiyon	$1 - (1 - X_B)^{1/3} = k \cdot t$	0.9607
Akışkan film. dif (sabt.boy. part)	$X_B = k \cdot t$	0.9322
Birinci mert. homojen	$-\ln(1 - X_B) = k \cdot t$	0.9203
İkinci mert. homojen	$\frac{X_B}{1 - X_B} = k \cdot t$	0.7021
Kül film. dif.(sabt.boy. part.)	$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = k \cdot t$	0.6116

Tablo 4.9 da görülebileceği gibi yüksek  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında (7.22-14.44 M) en yüksek toplu regrasyon katsayısı, büyük partiküller için akışkan filminden difüzyonla kontrollü sistemler için türetilmiş olan integre hız ifadesine ait olan katsayıdır.

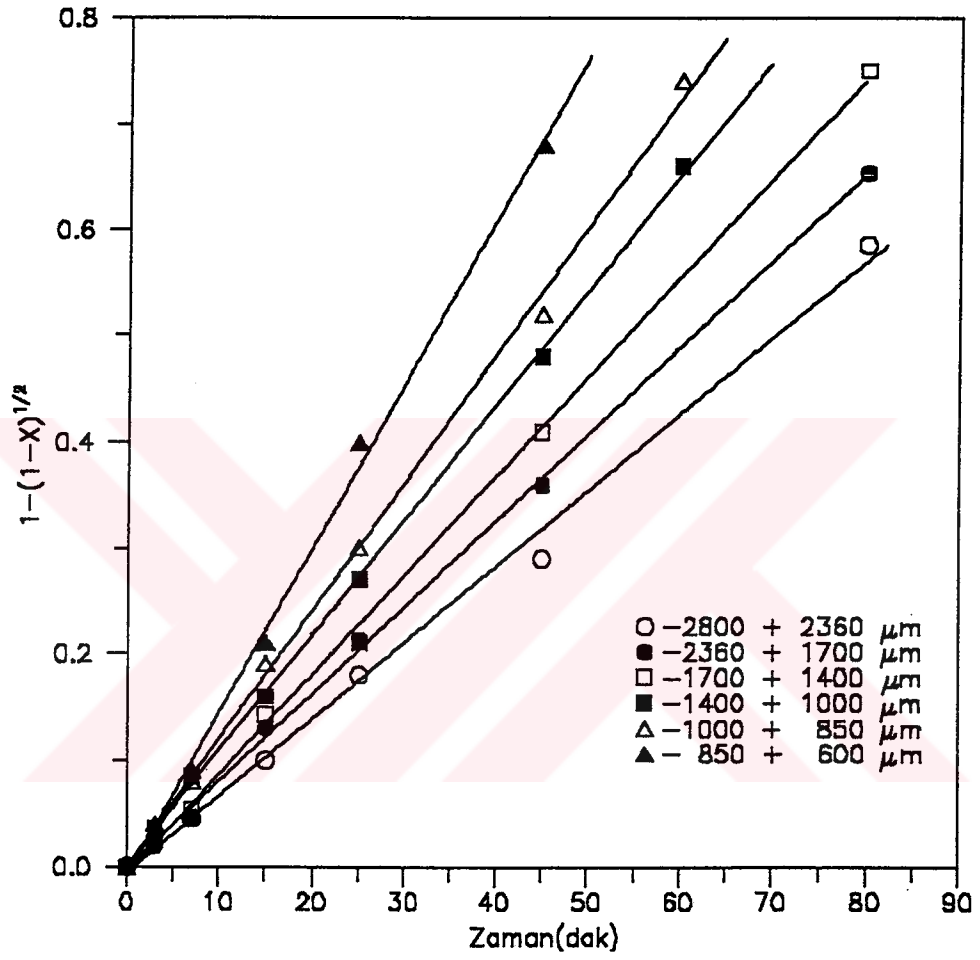
Her bir parametre değerine ait deneysel verilerin istatistiksel analizi yapılarak sonuçların toplu regrasyonu teyit ettiği görülmüştür. Karıştırma hızı ve sıcaklığın çözünme hızına etkisi ile ilgili Bölüm 3.1.2 deki sonuçlar da bunu doğrulamaktadır. Büzülen büyük partiküllere ait akışkan filminden difüzyon kontrollü model için elde edilen her bir parametre değerine ait sonuçlar Tablo 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15 de verilmiş ve Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15 de grafik edilmiştir.



Tablo 4.10 Tane boyutunun çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı-sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 11.55 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/2}$	Tane iriliği (µm)	r
3	0.0435	0.0220	-2800+2360	0.9978
7	0.0880	0.0450		
15	0.1900	0.1000		
25	0.3276	0.1800		
45	0.4959	0.2900		
80	0.8280	0.5853		
3	0.0396	0.0200	-2360+1700	0.9995
7	0.0910	0.0466		
15	0.2431	0.1300		
25	0.3800	0.2126		
45	0.5900	0.3597		
80	0.8800	0.6536		
3	0.0552	0.0280	-1700+1400	0.9993
7	0.1032	0.0530		
15	0.2640	0.1421		
25	0.3759	0.2100		
45	0.6519	0.4100		
80	0.9375	0.7500		
3	0.0707	0.0360	-1400+1000	0.9967
7	0.1628	0.0850		
15	0.2944	0.1600		
25	0.4671	0.2699		
45	0.7296	0.4801		
60	0.8844	0.6600		
3	0.0784	0.0400	-1000+850	0.9990
7	0.1536	0.0800		
15	0.3439	0.1899		
25	0.5100	0.3000		
45	0.7696	0.5200		
60	0.9324	0.7401		
3	0.0688	0.0350	-850+600	0.9987
7	0.1719	0.0901		
15	0.3759	0.2099		
25	0.6400	0.4000		
45	0.8976	0.6802		

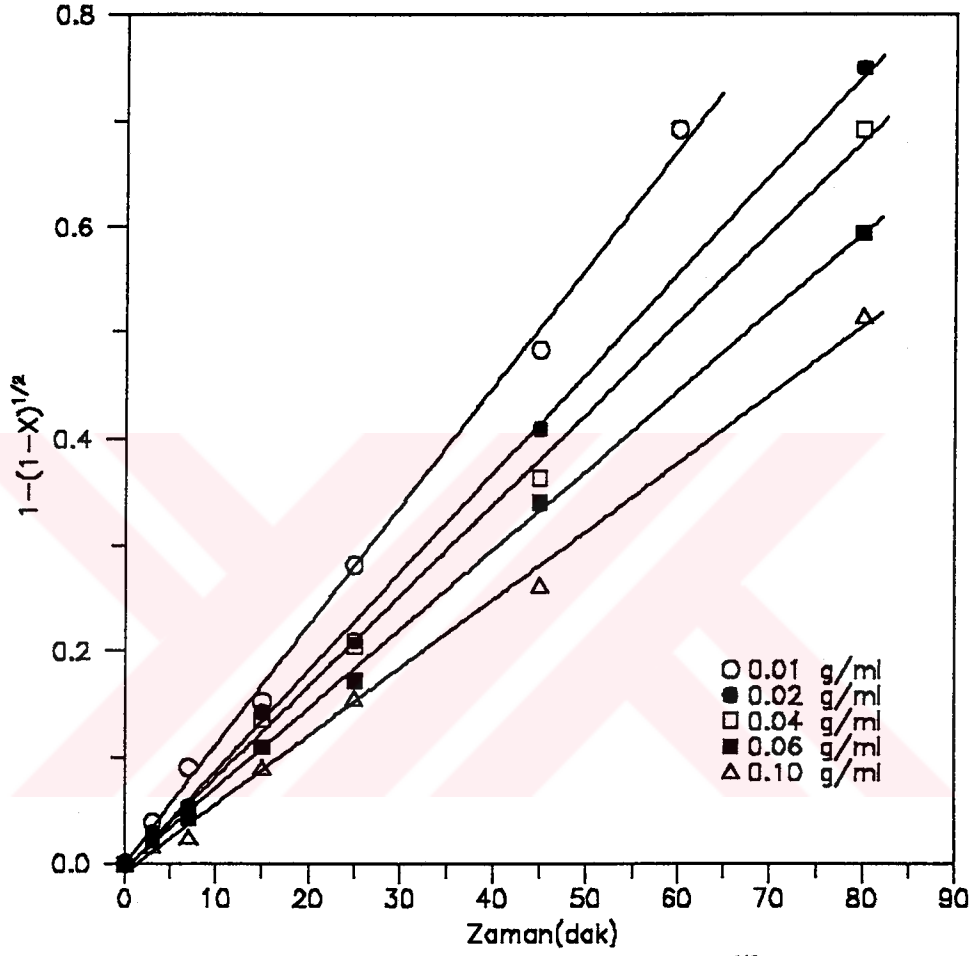


Şekil 4.10 Değişik tane irilikleri için  $1 - (1 - X)^{1/2} - t$  grafiği

Tablo 4.11 Katı-sıvı oranının çözünme hızına etkisi

Sıcaklık :30 °C  
Tane boyutu :-1700+1400 µm  
Karıştırma hızı :600 devir/dakika  
HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu :11.55 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/2}$	Katı-sıvı oranı (g/ml)	r
3	0.0765	0.0390	0.01	0.9984
7	0.1719	0.0900		
15	0.2809	0.1520		
25	0.4830	0.2810		
45	0.7330	0.4833		
60	0.9050	0.6918		
3	0.0552	0.0280	0.02	0.9993
7	0.1032	0.0530		
15	0.2640	0.1421		
25	0.3759	0.2100		
45	0.6519	0.4100		
80	0.9375	0.7500		
3	0.0435	0.0220	0.04	0.9992
7	0.0975	0.0500		
15	0.2520	0.1351		
25	0.3680	0.2050		
45	0.5940	0.3628		
80	0.9045	0.6910		
3	0.0474	0.0240	0.06	0.9995
7	0.0822	0.0420		
15	0.2079	0.1100		
25	0.3144	0.1720		
45	0.5644	0.3400		
80	0.8350	0.5940		
3	0.0337	0.0170	0.10	0.9982
7	0.0494	0.0250		
15	0.1719	0.0900		
25	0.2860	0.1550		
45	0.4550	0.2618		
80	0.7657	0.5159		

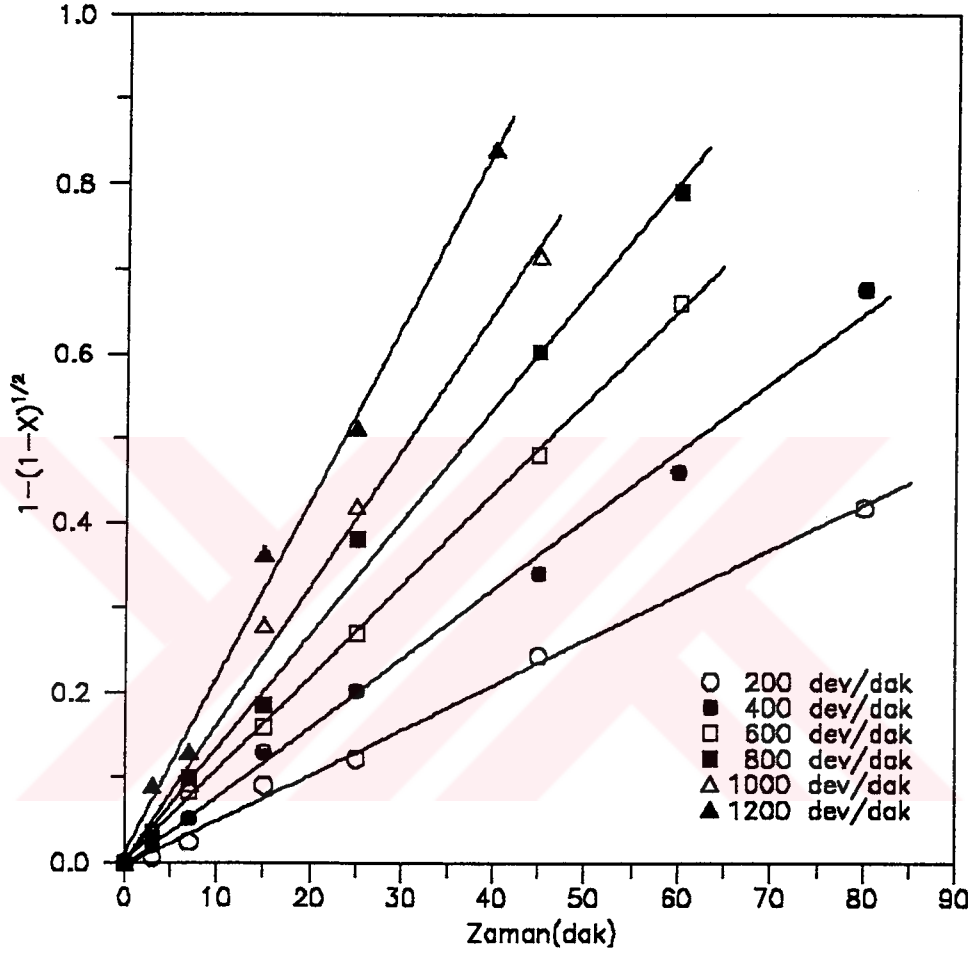


Şekil 4.11 Değişik katı - sıvı oranları için  $1 - (1 - X)^{1/2} - t$  grafiği

Tablo 4.12 Karıştırma hızının çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı-sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği : -1400+1000 µm  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 11.55 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1-(1-X)^{1/2}$	Karıştırma hızı (devir/dakika)	r
3	0.0124	0.0062	200	0.9982
7	0.0494	0.0250		
15	0.1737	0.0910		
25	0.2298	0.1224		
45	0.4284	0.2440		
80	0.6601	0.4170		
3	0.0419	0.0212	400	0.9975
7	0.1010	0.0518		
15	0.2431	0.1300		
25	0.3630	0.2019		
45	0.5644	0.3400		
60	0.7090	0.4606		
80	0.8950	0.6760		
3	0.0707	0.0360	600	0.9967
7	0.1628	0.0850		
15	0.2944	0.1600		
25	0.4671	0.2699		
45	0.7296	0.4801		
60	0.8844	0.6600		
3	0.0494	0.0250	800	0.9975
7	0.1900	0.1000		
15	0.3358	0.1850		
25	0.6156	0.3800		
45	0.8416	0.6020		
60	0.9559	0.7900		
3	0.0746	0.0380	1000	0.9968
7	0.1755	0.0920		
15	0.4816	0.2800		
25	0.6636	0.4200		
45	0.9188	0.7150		
60	0.9559	0.7900		
3	0.1719	0.0900	1200	0.9969
7	0.2431	0.1300		
15	0.5942	0.3630		
25	0.7619	0.5120		
40	0.9747	0.8409		
60	0.9559	0.7900		

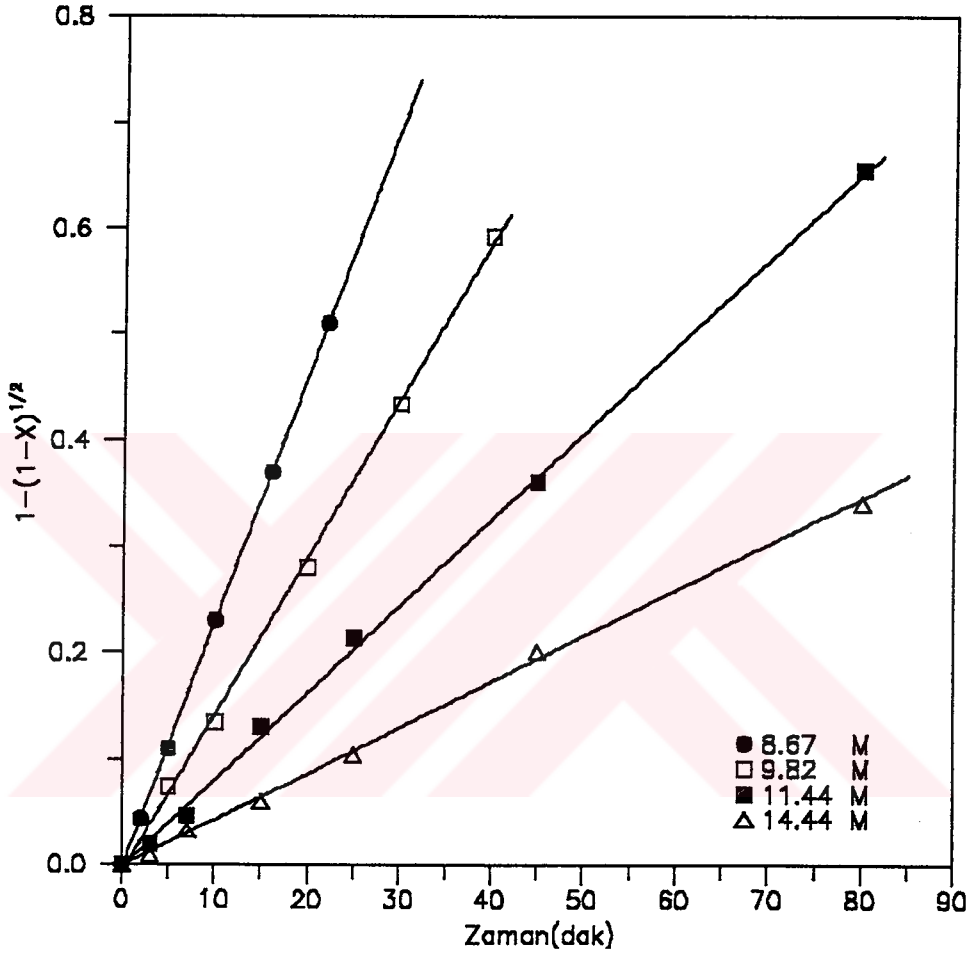


Şekil 4.12 Değişik karıştırma hızları için  $1 - (1 - X)^{1/2} - t$  grafiği

Tablo 4.13 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun çözünme hızına etkisi

Sıcaklık :30 °C  
 Katı-sıvı oranı :0.02 g/ml  
 Tane iriliği :-2360+1700 µm  
 Karıştırma hızı :600 dev./dak.

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/2}$	HNO <sub>3</sub> konsantrasyonu (M)	r
2	0.0842	0.0430	8.67	0.9997
5	0.2079	0.1100		
10	0.4071	0.2300		
16	0.6031	0.3700		
22	0.7599	0.5100		
5	0.1414	0.0734	9.82	0.9995
10	0.2500	0.1340		
20	0.4816	0.2800		
30	0.6800	0.4343		
40	0.8330	0.5913		
3	0.0396	0.0200	11.55	0.9995
7	0.0910	0.0466		
15	0.2431	0.1300		
25	0.3800	0.2126		
45	0.5900	0.3597		
80	0.8800	0.6536		
3	0.0199	0.0100	14.44	0.9995
7	0.0650	0.0330		
15	0.1164	0.0600		
25	0.1970	0.1039		
45	0.3600	0.2000		
80	0.5644	0.3400		



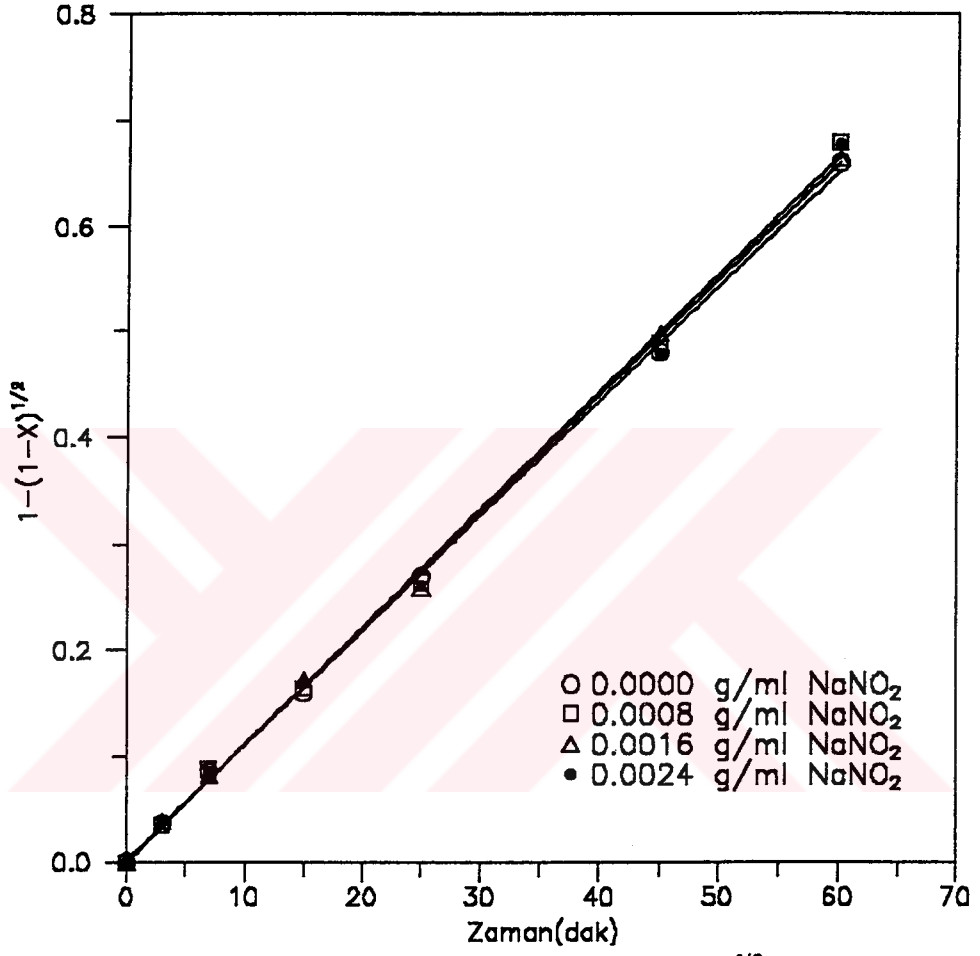
Şekil 4.13 Değişik  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonları için  $1 - (1-X)^{1/2} - t$  grafiği



Tablo 4.14 NaNO<sub>2</sub> ilavesinin çözünme hızına etkisi

Sıcaklık : 30 °C  
 Katı-sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği : -1400+1000 µm  
 Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 11.55 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/2}$	NaNO <sub>2</sub> ilavesi (g/ml)	r
3	0.0707	0.0360	0.0000	0.9997
7	0.1628	0.0850		
15	0.2944	0.1600		
25	0.4671	0.2699		
45	0.7296	0.4801		
60	0.8844	0.6600		
3	0.0690	0.0351	0.0008	0.9993
7	0.1667	0.0872		
15	0.3005	0.1636		
25	0.4592	0.2646		
45	0.7390	0.4891		
60	0.8970	0.6791		
3	0.0763	0.0389	0.0016	0.9995
7	0.1542	0.0803		
15	0.3124	0.1708		
25	0.4510	0.2591		
45	0.7470	0.4970		
60	0.8870	0.6638		
3	0.0751	0.0383	0.0024	0.9988
7	0.1613	0.0842		
15	0.3101	0.1694		
25	0.4540	0.2611		
45	0.7790	0.5299		
60	0.8960	0.6775		

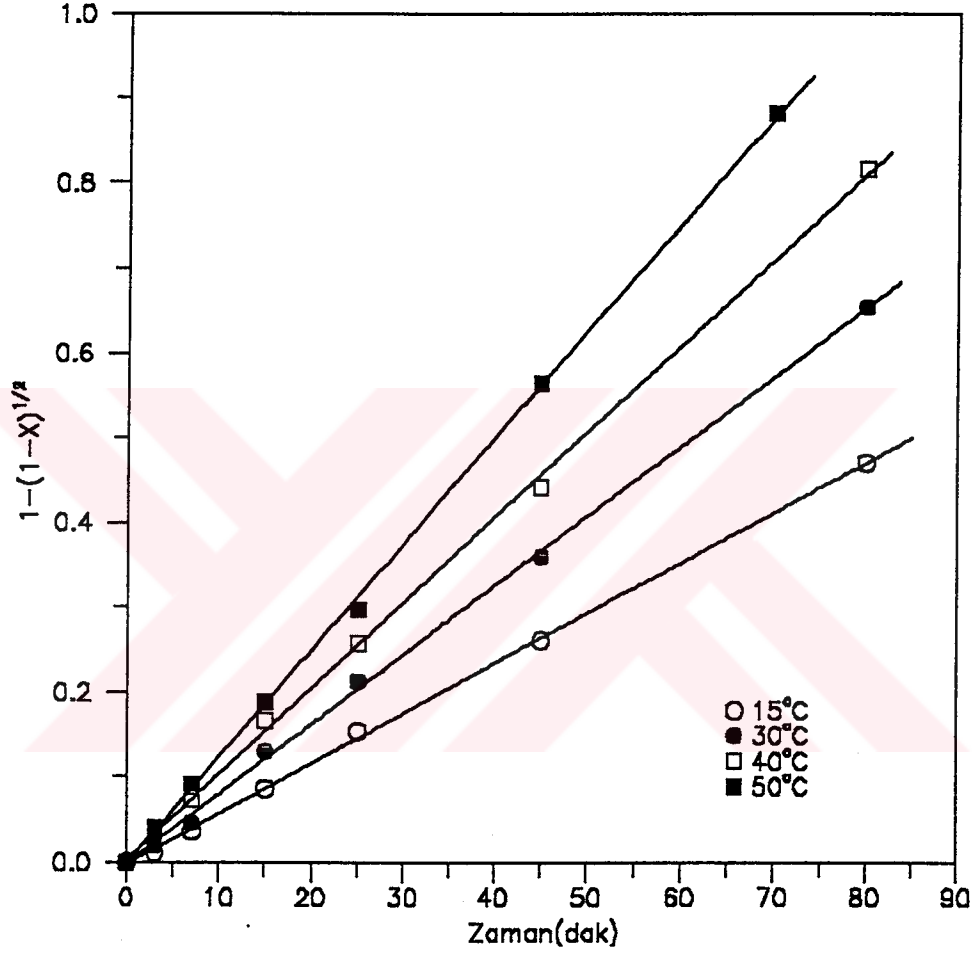


Şekil 4.14 Değişik NaNO<sub>2</sub> ilaveleri için  $1-(1-X)^{1/2} - t$  grafiği

Tablo 4.15 Sıcaklığın çözünme hızına etkisi

Karıştırma hızı : 600 devir/dakika  
 Katı-sıvı oranı : 0.02 g/ml  
 Tane iriliği : -2360+1700  $\mu\text{m}$   
 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu : 11.55 M

Zaman (dakika)	Dönüşüm kesri (X)	$1 - (1 - X)^{1/2}$	Sıcaklık (°C)	r
3	0.0240	0.0121	15	0.9997
7	0.0710	0.0361		
15	0.1649	0.0862		
25	0.2840	0.1538		
45	0.4524	0.2600		
80	0.7191	0.4700		
3	0.0396	0.0200	30	0.9996
7	0.0910	0.0466		
15	0.2431	0.1300		
25	0.3800	0.2126		
45	0.5900	0.3597		
80	0.8800	0.6536		
3	0.0650	0.0330	40	0.9996
7	0.1390	0.0721		
15	0.3060	0.1669		
25	0.4480	0.2570		
45	0.6886	0.4420		
80	0.9660	0.8156		
3	0.0803	0.0410	50	0.9998
7	0.1737	0.0910		
15	0.3390	0.1870		
25	0.5060	0.2971		
45	0.8100	0.5641		
70	0.9860	0.8817		



Şekil 4.15 Değişik sıcaklıklar için  $1-(1-X)^{1/2} - t$  grafiği

#### 4.1.4. Çözünme Hızına Ait Amprik Eşitliğin Türetilmesi

Amprik eşitlik türetilmesinde, kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler için reaksiyon hızının

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k \cdot t \quad (38)$$

eşitliği ile, büzülen büyük partiküller için sıvı film difüzyon kontrollü sistemler için reaksiyon hızının

$$1 - (1 - X)^{1/2} = k \cdot t \quad (39)$$

eşitliği ile ifade edilebileceği bilinmektedir. Hız eşitliğinde  $k$  nın parametrelere bağımlılığının üstel olduğu ve

$$k = k_0 \cdot (D)^a \cdot (KH)^b \cdot (K/S)^c \cdot (C)^d \cdot e^{-E/RT} \quad (40)$$

ile ifade edilebileceği düşünülmüştür. Buradan hareketle her bir parametrenin etkisini gösteren üstel değerler hesaplanmıştır. Bu amaçla Minitab paket programı kullanılmış ve çözünme hızını ifade eden amprik bir eşitlik türetilmiştir. Amprik eşitlikten elde edilen değerlerle deneysel sonuçlar mukayese edilmiştir.

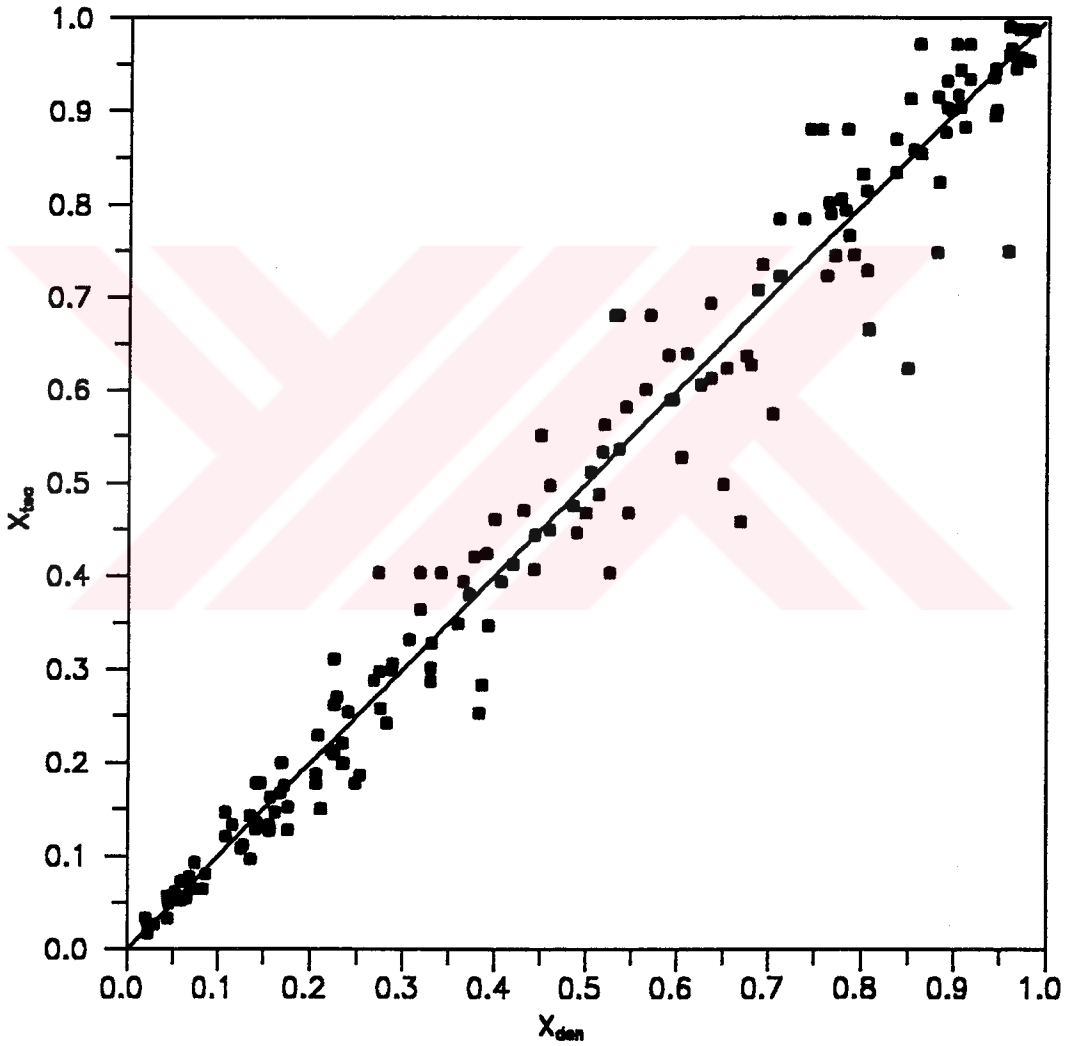
##### 4.1.4.1 Düşük $HNO_3$ konsantrasyon aralığı (4.04-7.22 M) için amprik eşitlik

Düşük  $HNO_3$  konsantrasyon aralığında (4.04-7.22 M) çözünme hızı için türetilen amprik hız ifadesi

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 75.944 \cdot (K/S)^{-0.528} \cdot (KH)^{0.696} \cdot (C)^{6.86} \cdot (D)^{-0.659} \cdot e^{-57658/R \cdot T} \cdot t \quad (41)$$

Eşitlik 41 den elde edilen dönüşüm kesri ( $X_{teo}$ ) ile deneylerden elde edilen dönüşüm kesrinin ( $X_{den.}$ ) mukayesesini gösteren grafik Şekil 4.17 de verilmektedir.

Eşitlik 41 den metalik gümüşün 4.04-7.22 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında çözünmesinin yüzey kimyasal reaksiyon ile kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin 57658 joul/mol olduğu görülmektedir. Aktivasyon enerjisi 40000 joul/mol den daha büyük olan reaksiyonların yüzey kimyasal reaksiyon ile kontrol edildiği ifade edilmektedir<sup>35</sup>. Bu durumda reaksiyon hız mekanizmasının yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu aktivasyon enerjisinin değeri ile de teyit edilmiştir.



Şekil 4.16 Düşük  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığı (4.04-7.22 M) için deneysel ve teorik dönüşüm değerlerinin mukayesesi

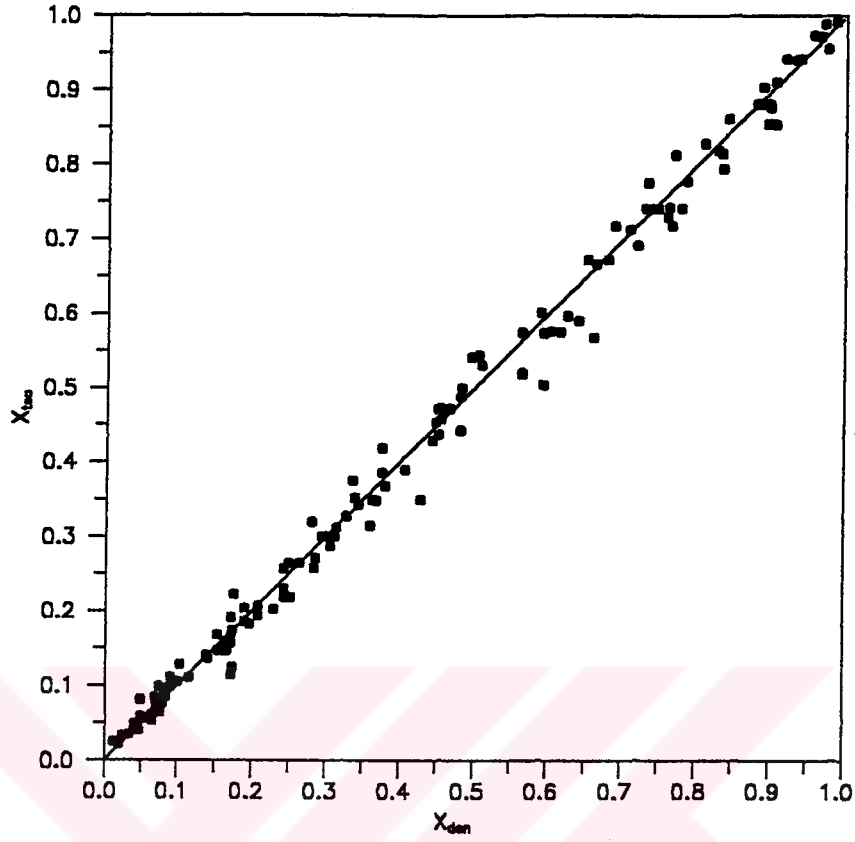
#### 4.1.4.2 Yüksek HNO<sub>3</sub> konsantrasyon aralığı (7.22-14.44 M) için amprik eşitlik

Yüksek HNO<sub>3</sub> konsantrasyon aralığında (7.22-14.44 M) çözünme hızı için türetilen amprik hız ifadesi Eşitlik 42 de verilmiştir.

$$1 - (1 - X)^{1/2} = 5271.13 \cdot (K / S)^{-0.3} \cdot (KH)^{0.851} \cdot C^{-3.41} \cdot (D)^{-0.548} \cdot e^{-18812/RT} \cdot t \quad (42)$$

Eşitlik 41 den elde edilen dönüşüm kesri ( $X_{teo}$ ) ile deneylerden elde edilen dönüşüm kesrinin ( $X_{den.}$ ) mukayeselerini gösteren grafik Şekil 4.17 de verilmektedir.

Eşitlik 42 den, metalik gümüşün 7.22-14.44 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyon aralığında çözünmesinin büzülen büyük partiküller için akışkan filminden difüzyon ile kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin 18812 joul/mol olduğu görülmektedir. Aktivasyon enerjisi 20000 joul/mol den küçük olan reaksiyonların akışkan filminden difüzyon ile kontrol edildiği ifade edilmektedir<sup>35</sup>. Bu durumda reaksiyon hız mekanizmasının akışkan filminden difüzyon kontrollü olduğu aktivasyon enerjisinin değeri ile de teyit edilmiştir



Şekil 4.17 Yüksek  $HNO_3$  konsantrasyon aralığı (7.22-14.44 M) için deneysel ve teorik dönüşüm değerlerinin mukayesesi

## 4.2 Kristallendirme Çalışmaları

### 4.2.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi

#### 4.2.1.1 Karıştırma hızının etkisi

Gümüş nitratın kristallendirilmesi üzerine karıştırma hızının etkisi 100, 300, 400, 500 ve 700 devir/dakika karıştırma hızları için incelenmiştir. Denemelerde 70 °C den 25 °C ye kristallendirme süresi 240 dakika alınmıştır.

Elde edilen kristallerin kristal verimi Tablo.3.13 de, kümülatif ve diferansiyel analiz sonuçları Tablo.3.14, Şekil.3.13 ve 3.14 de ve kristal fotoğrafları Şekil 3.15 de verilmiştir.



Kristal verimi Tablo.3.13 de görülebileceği gibi karıştırma hızının artmasıyla azalmaktadır. Tablo.3.14 ve Şekil.3.13, 3.14 de verilen kümülatif ve diferansiyel analiz sonuçlarının incelenmesinden, kristal boyut dağılımının karıştırma hızına göre oldukça değişkenlik gösterdiği ve karıştırma hızının artmasıyla büyük kristallerin fraksiyonunun azaldığı görülmektedir.

Düşük karıştırma hızlarında, kristaller üst üste ve uc uca gelerek yaprak halinde yapışık bir şekilde oluşmaktadır. Safsızlık içeren çözeltiler halinde, bu şekilde oluşan kristallerde safsızlıklar bulunabileceğinden; böyle çözeltilerden düşük karıştırma hızlarında kristallendirme tercih edilmemektedir.

Çok yüksek karıştırma hızlarında ise kristaller kırılmalar dolayısıyla çok küçük boyutta olduğundan süzme ve yıkama kayıpları artmaktadır<sup>29</sup>. Bunlara ilaveten çok küçük boyuttaki kristaller bir araya gelerek arzu edilmeyen kümeleşmeler (topaklaşmalar) oluşturmaktadır. Bundan dolayı çok yüksek karıştırma hızları da tavsiye edilmemektedir. Bütün bunlar göz önünde bulundurularak Tablo ve şekiller incelendiğinde en iyi kristallerin 500 devir/dakika da elde edildiği açıkça görülmektedir.

#### 4.2.1.2 Kristallendirme süresinin etkisi

Gümüş nitratın kristallendirilmesi üzerine soğutma süresinin etkisi 60, 120, 180 ve 240 dakikalık soğutma süreleri için incelenmiştir. Denemelerde karıştırma hızı 500 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur.

Elde edilen kristallerin kristal verimi Tablo.3.15 de, kümülatif ve diferansiyel analiz sonuçları Tablo.3.16, Şekil.3.16 ve 3.17 de ve kristal fotoğrafları Şekil 3.18 de verilmiştir.

Tablo.3.15 de görülebileceği gibi soğutma süresi arttıkça kristal verimi artmaktadır. Tablo 3.16, Şekil 3.16 ve 3.17 den de görülebileceği gibi soğutma süresinin artmasıyla kristal boyut dağılımı değişmekte ve büyük kristallerin fraksiyonu artmaktadır.

İyi bir kristallendirmede kolloidal parçacıklar mümkün mertebe az olmalıdır. Böyle bir kristallendirme aşırı doygunluk derecesi mümkün olduğu kadar düşük olan çözeltilerde yapılabilir.

Soğutma hızının artmasıyla (soğutma süresinin azalmasıyla) aşırı doygunluk derecesi büyüyeceğinden oluşacak nüvelerin sayısı çok olacaktır. Bu şekilde teşekkül etmiş olan nüveler ortamın aşırı doygunluğunu büyük ölçüde ortadan kaldıracaktır. Böylece pekçok sayıda nüve hep birden büyümeye devam edecek ve nüveler kolloidal veya ince tanecikli kristaller oluşturacaktır.

Soğutma hızının azalmasıyla (soğutma süresinin artmasıyla) aşırı doygunluk derecesi düşük olacak ve teşekkül eden nüvelerin sayısı az olacak ve dolayısıyla bu az sayıda kristal nüvelerinin büyümesi daha iyi olacaktır. Netice itibariyle, soğutma hızının azalmasıyla büyük boyutlu kristallerin fraksiyonunun artması beklenen bir sonuçtur. Şekil 3.18 de verilen 240 dakikada elde edilen kristallerin fotoğrafları da bu durumu açıkça göstermektedir.

### 4.3 Sonuç

Bu çalışmada, metalik gümüşün  $\text{HNO}_3$  çözeltilerinde çözünmesi ve elde edilen çözeltilerden  $\text{AgNO}_3$  ın kristallendirilmesi incelenmiştir.

Metalik gümüşün  $\text{HNO}_3$  çözeltilerinde değişik konsantrasyonlarda değişik mekanizmalarla çözüldüğü görülmüştür. Çözünme hızının 4.04-7.22 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında yüzey kimyasal reaksiyonla 7.22-14.44 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında akışkan filminden difüzyonla kontrol edildiği bulunmuştur.

Parametre olarak tane iriliği, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve asit konsantrasyonu göz önüne alınarak çözünme hızının 4.04-7.22 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyon aralığında,

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 75.944 \cdot (K / S)^{-0.528} \cdot (KH)^{0.696} \cdot (C)^{6.86} \cdot (D)^{-0.659} \cdot e^{-57658/R \cdot T} \cdot t$$

eşitliği ile ve 7.22-14.44 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyon aralığında ise

$$1 - (1 - X)^{1/2} = 5271.13 \cdot (K / S)^{-0.3} \cdot (KH)^{0.851} \cdot C^{-3.41} \cdot (D)^{-0.548} \cdot e^{-18812/R \cdot T} \cdot t$$

eşitliği ile ifade edilebileceği tespit edilmiştir. Bu şartlarda metalik gümüşün 4.04-7.22 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyon aralığında çözünmesine ait aktivasyon enerjisinin 57658 joul/mol 7.22-14.44 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyon aralığında çözünmesine ait aktivasyon enerjisinin ise 18812 joul/mol olduğu tespit edilmiştir.

Kristallendirme çalışmalarında parametre olarak karıştırma hızı ve soğutma süresinin etkileri incelenmiş, en homojen boyut dağılımına sahip ve şekilce en iyi kristaller 500 devir/dakika karıştırma hızında ve 240 dakika soğutma süresinde elde edilmiştir.

## Ek Açıklamalar-A

TEORİK KONTROLLÜ SOĞUTMA SICAKLIK DEĞERLERİ İLE DENEMELERDE ÖLÇÜLEN SICAKLIK DEĞERLERİ

Tablo A.1. 60 dakikalık kontrollü soğutma süresi için Eşitlik 21 den elde edilen sıcaklık değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması

Dakika	°C(deney)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney)	°C(teorik)
5.0	70.00	69.9740	34.0	61.80	61.8117
6.0	69.90	69.9550	35.0	61.10	61.0677
9.0	69.80	69.8481	36.0	60.30	60.2800
10.0	69.70	69.7917	37.0	59.40	59.4473
11.0	69.60	69.7227	38.0	58.60	58.5683
12.0	69.50	69.6400	39.0	57.45	57.6419
13.0	69.40	69.5423	40.0	56.60	56.6667
15.0	69.30	69.2969	41.0	55.50	55.6415
16.0	69.10	69.1467	42.0	54.50	54.5650
17.0	69.00	68.9765	43.0	53.45	53.4360
18.0	68.70	68.7850	44.0	52.30	52.2533
19.0	68.50	68.5710	45.0	51.10	51.0156
20.0	68.30	68.3333	46.0	49.70	49.7217
20.5	68.10	68.2052	47.0	48.40	48.3702
21.0	68.00	68.0706	48.0	47.00	46.9600
22.0	67.80	67.7817	49.0	45.50	45.4898
23.0	67.50	67.4652	50.0	44.10	43.9583
24.0	67.10	67.1200	51.0	42.50	42.3644
25.0	66.70	66.7448	52.0	40.80	40.7067
26.0	66.30	66.3383	53.0	39.10	38.9840
27.0	65.90	65.8994	54.0	37.30	37.1950
28.0	65.40	65.4267	55.0	35.50	35.3385
29.0	64.90	64.9190	56.0	33.60	33.4133
30.0	64.40	64.3750	57.0	31.70	31.4181
31.0	63.80	63.7935	58.0	29.50	29.3517
32.0	63.20	63.1733	59.0	27.20	27.2127
33.0	62.25	62.5131	60.0	25.30	25.0000

Tablo A. 2. 120 dakikalık kontrollü soğutma süresi için Eşitlik 21 den elde edilen sıcaklık değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması

Dakika	°C(deney)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney)	°C(teorik)
5.0	70.0	69.9967	64.0	63.1	63.1733
10.0	70.0	69.9740	65.0	62.9	62.8483
15.0	69.9	69.9121	66.0	62.6	62.5131
20.0	69.8	69.7917	67.0	62.4	62.1676
25.0	69.6	69.5931	68.0	61.9	61.8117
26.0	69.5	69.5423	69.0	61.4	61.4451
27.0	69.5	69.4874	70.0	61.0	61.0677
28.0	69.4	69.4283	71.0	60.7	60.6794
29.0	69.4	69.3649	72.0	60.2	60.2800
30.0	69.3	69.2969	73.0	59.9	59.8693
31.0	69.2	69.2242	74.0	59.5	59.4473
32.0	69.1	69.1467	75.0	59.2	59.0137
33.0	69.1	69.0641	76.0	58.6	58.5683
34.0	69.0	68.9765	77.0	58.0	58.1111
35.0	68.9	68.8835	78.0	57.6	57.6419
36.0	68.8	68.7850	79.0	57.2	57.1604
37.0	68.7	68.6809	80.0	56.7	56.6667
38.0	68.6	68.5710	80.5	56.4	56.4151
39.0	68.5	68.4552	81.0	56.0	56.1604
40.0	68.3	68.3333	81.5	55.6	55.9025
41.0	68.2	68.2052	82.0	55.5	55.6415
42.0	68.0	68.0706	82.5	55.4	55.3772
43.0	67.9	67.9295	83.0	55.2	55.1097
44.0	67.8	67.7817	83.5	54.8	54.8390
45.0	67.7	67.6270	84.0	54.5	54.5650
46.0	67.5	67.4652	84.5	54.3	54.2877
47.0	67.3	67.2963	85.0	54.1	54.0072
48.0	67.1	67.1200	85.5	53.9	53.7233
49.0	66.9	66.9362	86.0	53.5	53.4360
50.0	66.7	66.7448	86.5	53.1	53.1455
51.0	66.5	66.5455	87.0	52.8	52.8515
52.0	66.3	66.3383	87.5	52.2	52.5541
53.0	66.1	66.1230	88.0	52.0	52.2533
54.0	65.9	65.8994	88.5	51.6	51.9491
55.0	65.7	65.6673	89.0	51.4	51.6414
56.0	65.5	65.4267	89.5	51.3	51.3303
57.0	65.2	65.1773	90.0	51.0	51.0156
58.0	65.0	64.9190	90.5	50.7	50.6975
59.0	64.7	64.6516	91.0	50.4	50.3758
60.0	64.4	64.3750	91.5	50.1	50.0505
61.0	64.1	64.0890	92.0	49.7	49.7217
62.0	63.8	63.7935	92.5	49.4	49.3892
63.0	63.4	63.4884	93.0	49.1	49.0532

Dakika	°C(deney)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney)	°C(teorik)
93.5	48.8	48.7135	107.0	38.1	38.0978
94.0	48.4	48.3702	107.5	37.6	37.6485
94.5	48.0	48.0232	108.0	37.2	37.1950
95.0	47.6	47.6725	108.5	36.8	36.7373
95.5	47.3	47.3181	109.0	36.3	36.2753
96.0	47.0	46.9600	109.5	35.7	35.8091
96.5	46.6	46.5981	110.0	35.3	35.3385
97.0	46.2	46.2325	110.5	35.0	34.8637
97.5	45.9	45.8630	111.0	34.4	34.3846
98.0	45.5	45.4898	111.5	34.0	33.9011
98.5	45.1	45.1127	112.0	33.5	33.4133
99.0	44.7	44.7318	112.5	33.0	32.9211
99.5	44.3	44.3470	113.0	32.4	32.4246
100.0	44.0	43.9583	113.5	31.9	31.9236
100.5	43.5	43.5658	114.0	31.4	31.4181
101.0	43.2	43.1692	114.5	30.9	30.9082
101.5	42.8	42.7688	115.0	30.4	30.3939
102.0	42.5	42.3644	115.5	29.9	29.8750
102.5	42.0	41.9560	116.0	29.4	29.3517
103.0	41.5	41.5436	116.5	28.8	28.8238
103.5	41.0	41.1271	117.0	28.4	28.2913
104.0	40.6	40.7067	117.5	28.1	27.7543
104.5	40.2	40.2821	118.0	27.5	27.2127
105.0	39.8	39.8535	118.5	26.9	26.6665
105.5	39.5	39.4208	119.0	26.0	26.1157
106.0	39.0	38.9840	119.5	25.5	25.5602
106.5	38.5	38.5430	120.0	25.0	25.0000

Tablo A.3. 180 dakikalık kontrollü soğutma süresi için Eşitlik 21 den elde edilen sıcaklık değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması

Dakika	°C(deney)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney)	°C(teorik)
15.0	70.0	69.9740	94.0	63.6	63.5912
20.0	69.9	69.9383	95.0	63.4	63.3845
25.0	69.9	69.8794	96.0	63.2	63.1733
30.0	69.8	69.7917	97.0	63.0	62.9578
35.0	69.7	69.6692	98.0	62.7	62.7377
40.0	69.5	69.5062	99.0	62.6	62.5131
45.0	69.3	69.2969	100.0	62.3	62.2840
50.0	69.0	69.0355	101.0	62.1	62.0501
55.0	68.7	68.7162	102.0	61.8	61.8117
60.0	68.3	68.3333	103.0	61.5	61.5685
61.0	68.2	68.2486	104.0	61.3	61.3205
62.0	68.1	68.1610	105.0	61.0	61.0677
63.0	68.0	68.0706	106.0	60.8	60.8101
64.0	68.0	67.9773	107.0	60.5	60.5475
65.0	67.9	67.8810	108.0	60.3	60.2800
66.0	67.8	67.7817	109.0	60.0	60.0075
67.0	67.7	67.6793	110.0	59.7	59.7299
68.0	67.6	67.5738	111.0	59.4	59.4473
69.0	67.5	67.4652	112.0	59.2	59.1595
70.0	67.4	67.3534	113.0	58.9	58.8665
71.0	67.2	67.2383	114.0	58.6	58.5683
72.0	67.1	67.1200	115.0	58.3	58.2649
73.0	67.0	66.9983	116.0	58.0	57.9560
74.0	66.9	66.8733	117.0	57.6	57.6419
75.0	66.7	66.7448	118.0	57.3	57.3223
76.0	66.6	66.6128	119.0	57.0	56.9972
77.0	66.5	66.4774	120.0	56.7	56.6667
78.0	66.3	66.3383	121.0	56.3	56.3306
79.0	66.2	66.1957	122.0	56.0	55.9888
80.0	66.1	66.0494	123.0	55.6	55.6415
81.0	65.9	65.8994	124.0	55.3	55.2884
82.0	65.7	65.7456	125.0	54.9	54.9296
83.0	65.6	65.5881	126.0	54.6	54.5650
84.0	65.4	65.4267	127.0	54.2	54.1946
85.0	65.3	65.2614	128.0	53.8	53.8183
86.0	65.1	65.0922	129.0	53.4	53.4360
87.0	64.9	64.9190	130.0	53.1	53.0478
88.0	64.7	64.7417	131.0	52.7	52.6536
89.0	64.5	64.5604	132.0	52.3	52.2533
90.0	64.4	64.3750	133.0	51.9	51.8469
91.0	64.2	64.1854	134.0	51.4	51.4344
92.0	64.0	63.9916	135.0	51.0	51.0156
93.0	63.8	63.7935	136.0	50.6	50.5906

Dakika	°C(deney)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney)	°C(teorik)
137.0	50.2	50.1593	159.5	38.7	38.6904
138.0	49.7	49.7217	160.0	38.4	38.3951
139.0	49.3	49.2776	160.5	38.1	38.0978
140.0	48.8	48.8272	161.0	37.8	37.7988
140.5	48.6	48.5995	161.5	37.5	37.4978
141.0	48.4	48.3702	162.0	37.2	37.1950
141.5	48.1	48.1393	162.5	36.8	36.8903
142.0	47.9	47.9067	163.0	36.6	36.5837
142.5	47.7	47.6725	163.5	36.3	36.2753
143.0	47.4	47.4367	164.0	36.0	35.9649
143.5	47.2	47.1992	164.5	35.7	35.6527
144.0	47.0	46.9600	165.0	35.3	35.3385
144.5	46.7	46.7192	165.5	35.0	35.0225
145.0	46.5	46.4767	166.0	34.7	34.7045
145.5	46.2	46.2325	166.5	34.4	34.3846
146.0	46.0	45.9866	167.0	34.1	34.0628
146.5	45.6	45.7390	167.5	33.7	33.7390
147.0	45.4	45.4898	168.0	33.3	33.4133
147.5	45.2	45.2388	168.5	33.1	33.0857
148.0	45.0	44.9862	169.0	32.8	32.7561
148.5	44.7	44.7318	169.5	32.4	32.4246
149.0	44.5	44.4757	170.0	32.1	32.0911
149.5	44.2	44.2179	170.5	31.7	31.7556
150.0	44.0	43.9583	171.0	31.4	31.4181
150.5	43.7	43.6970	171.5	31.1	31.0787
151.0	43.4	43.4340	172.0	30.7	30.7373
151.5	43.2	43.1692	172.5	30.4	30.3939
152.0	42.9	42.9027	173.0	30.1	30.0485
152.5	42.6	42.6344	173.5	29.7	29.7011
153.0	44.4	42.3644	174.0	29.4	29.3517
153.5	42.1	42.0926	174.5	29.0	29.0002
154.0	41.8	41.8190	175.0	28.6	28.6468
154.5	41.5	41.5436	175.5	28.3	28.2913
155.0	41.3	41.2664	176.0	27.9	27.9338
155.5	41.1	40.9874	176.5	27.6	27.5743
156.0	40.7	40.7067	177.0	27.2	27.2127
156.5	40.4	40.4241	177.5	26.9	26.8491
157.0	40.2	40.1397	178.0	26.5	26.4834
157.5	39.9	39.8535	178.5	26.1	26.1157
158.0	39.6	39.5655	179.0	25.7	25.7458
158.5	39.3	39.2756	179.5	25.4	25.3740
159.0	39.0	38.9840	180.0	25.0	25.0000



Tablo A.4. 240 dakikalık kontrollü soğutma süresi için Eşitlik 21 den elde edilen sıcaklık değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması

Dakika	°C(deney.)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney.)	°C(teorik)
1.0	70.0	70.0000	22.5	69.9	69.9629
1.5	70.0	70.0000	23.0	69.9	69.9604
2.0	70.0	70.0000	23.5	69.9	69.9578
2.5	70.0	69.9999	24.0	69.9	69.9550
3.0	70.0	69.9999	24.5	69.9	69.9521
3.5	70.0	69.9999	25.0	69.9	69.9491
4.0	70.0	69.9998	25.5	69.9	69.9460
4.5	70.0	69.9997	26.0	69.9	69.9428
5.0	70.0	69.9996	26.5	69.9	69.9394
5.5	70.0	69.9995	27.0	69.9	69.9359
6.0	70.0	69.9993	27.5	69.9	69.9323
6.5	70.0	69.9991	28.0	69.9	69.9285
7.0	70.0	69.9989	28.5	69.9	69.9246
7.5	70.0	69.9986	29.0	69.9	69.9206
8.0	70.0	69.9983	29.5	69.9	69.9164
8.5	70.0	69.9980	30.0	69.9	69.9121
9.0	70.0	69.9976	30.5	69.9	69.9076
9.5	70.0	69.9972	31.0	69.9	69.9030
10.0	70.0	69.9967	31.5	69.9	69.8983
10.5	70.0	69.9962	32.0	69.8	69.8933
11.0	70.0	69.9957	32.5	69.8	69.8883
11.5	70.0	69.9950	33.0	69.8	69.8830
12.0	70.0	69.9944	33.5	69.8	69.8776
12.5	70.0	69.9936	34.0	69.8	69.8721
13.0	70.0	69.9929	34.5	69.8	69.8663
13.5	70.0	69.9920	35.0	69.8	69.8604
14.0	70.0	69.9911	35.5	69.8	69.8544
14.5	70.0	69.9901	36.0	69.8	69.8481
15.0	70.0	69.9890	36.5	69.8	69.8417
15.5	70.0	69.9879	37.0	69.8	69.8351
16.0	70.0	69.9867	37.5	69.7	69.8283
16.5	70.0	69.9854	38.0	69.8	69.8214
17.0	70.0	69.9840	38.5	69.8	69.8142
17.5	70.0	69.9826	39.0	69.8	69.8069
18.0	70.0	69.9810	39.5	69.8	69.7994
18.5	70.0	69.9794	40.0	69.8	69.7917
19.0	70.0	69.9777	40.5	69.7	69.7838
19.5	70.0	69.9759	41.0	69.7	69.7757
20.0	70.0	69.9740	41.5	69.7	69.7673
20.5	69.9	69.9720	42.0	69.7	69.7588
21.0	69.9	69.9699	42.5	69.7	69.7501
21.5	69.9	69.9677	43.0	69.6	69.7412
22.0	69.9	69.9653	43.5	69.6	69.7321

Dakika	°C(deney.)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney.)	°C(teorik)
44.0	69.7	69.7227	67.5	69.0	68.9989
44.5	69.7	69.7132	68.0	68.9	68.9765
45.0	69.7	69.7034	68.5	68.9	68.9537
45.5	69.7	69.6934	69.0	68.9	68.9306
46.0	69.6	69.6832	69.5	68.9	68.9072
46.5	69.6	69.6727	70.0	68.8	68.8835
47.0	69.6	69.6620	70.5	68.8	68.8594
47.5	69.6	69.6511	71.0	68.7	68.8349
48.0	69.6	69.6400	72.0	68.7	68.7850
48.5	69.6	69.6286	72.5	68.7	68.7595
49.0	69.5	69.6170	73.0	68.6	68.7337
49.5	69.5	69.6052	73.5	68.6	68.7075
50.0	69.5	69.5931	74.0	68.6	68.6809
50.5	69.5	69.5808	74.5	68.6	68.6540
51.0	69.4	69.5682	75.0	68.6	68.6267
51.5	69.4	69.5554	75.5	68.6	68.5991
52.0	69.5	69.5423	76.0	68.5	68.5710
52.5	69.5	69.5290	76.5	68.5	68.5427
53.0	69.5	69.5154	77.0	68.4	68.5139
53.5	69.5	69.5015	77.5	68.4	68.4847
54.0	69.4	69.4874	78.0	68.4	68.4552
54.5	69.4	69.4731	78.5	68.4	68.4253
55.0	69.4	69.4584	79.0	68.3	68.3951
55.5	69.4	69.4435	79.5	68.3	68.3644
56.0	69.4	69.4283	80.0	68.3	68.3333
56.5	69.4	69.4129	80.5	68.2	68.3019
57.0	69.3	69.3972	81.0	68.2	68.2701
57.5	69.3	69.3812	81.5	68.2	68.2378
58.0	69.3	69.3649	82.0	68.2	68.2052
58.5	69.3	69.3483	82.5	68.1	68.1721
59.0	69.3	69.3315	83.0	68.1	68.1387
59.5	69.2	69.3143	83.5	68.0	68.1049
60.0	69.2	69.2969	84.0	68.0	68.0706
60.5	69.2	69.2792	84.5	68.0	68.0360
61.0	69.2	69.2611	85.0	68.0	68.0009
61.5	69.1	69.2428	85.5	67.9	67.9654
62.0	69.1	69.2242	86.0	67.9	67.9295
62.5	69.1	69.2053	86.5	67.8	67.8932
63.0	69.1	69.1860	87.0	67.8	67.8564
63.5	69.1	69.1665	87.5	67.7	67.8193
64.0	69.1	69.1467	88.0	67.7	67.7817
64.5	69.1	69.1265	88.5	67.6	67.7436
65.0	69.1	69.1060	89.0	67.6	67.7052
65.5	69.1	69.0853	89.5	67.6	67.6663
66.0	69.0	69.0641	90.0	67.6	67.6270
66.5	69.0	69.0427	90.5	67.5	67.5872
67.0	69.0	69.0210	91.0	67.5	67.5470

Dakika	°C(deney.)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney.)	°C(teorik)
91.5	67.4	67.5063	117.0	64.6	64.7864
92.0	67.4	67.4652	117.5	64.5	64.7193
92.5	67.3	67.4237	118.0	64.5	64.6516
93.0	67.3	67.3817	118.5	64.4	64.5833
95.5	67.0	67.1648	119.0	64.4	64.5145
96.0	67.0	67.1200	119.5	64.3	64.4450
96.5	67.0	67.0748	120.0	64.3	64.3750
97.0	67.0	67.0291	120.5	64.1	64.3044
97.5	66.9	66.9829	121.0	64.1	64.2332
98.0	66.9	66.9362	121.5	63.9	64.1614
98.5	66.8	66.8891	122.0	63.9	64.0890
99.0	66.8	66.8415	122.5	63.8	64.0161
99.5	66.7	66.7934	123.0	63.8	63.9425
100.0	66.7	66.7448	123.5	63.7	63.8683
100.5	66.6	66.6957	124.0	63.7	63.7935
101.0	66.6	66.6462	124.5	63.6	63.7182
101.5	66.5	66.5961	125.0	63.6	63.6422
102.0	66.5	66.5455	125.5	63.4	63.5656
102.5	66.4	66.4945	126.0	63.4	63.4884
103.0	66.4	66.4429	126.5	63.2	63.4105
103.5	66.3	66.3909	127.0	63.2	63.3321
104.0	66.3	66.3383	127.5	63.0	63.2530
104.5	66.2	66.2853	128.0	63.0	63.1733
105.0	66.2	66.2317	128.5	62.9	63.0930
105.5	66.1	66.1776	129.0	62.9	63.0121
106.0	66.1	66.1230	129.5	62.8	62.9305
106.5	65.9	66.0679	130.0	62.8	62.8483
107.0	65.9	66.0122	130.5	62.7	62.7655
107.5	65.9	65.9561	131.0	62.7	62.6820
108.0	65.9	65.8994	131.5	62.5	62.5979
108.5	65.8	65.8422	132.0	62.5	62.5131
109.0	65.8	65.7844	132.5	62.4	62.4277
109.5	65.6	65.7261	133.0	62.4	62.3417
110.0	65.6	65.6673	133.5	62.3	62.2550
110.5	65.5	65.6080	134.0	62.3	62.1676
111.0	65.5	65.5481	134.5	62.0	62.0796
111.5	65.4	65.4876	135.0	62.0	61.9910
112.0	65.4	65.4267	135.5	61.8	61.9016
112.5	65.2	65.3651	136.0	61.8	61.8117
113.0	65.2	65.3031	136.5	61.7	61.7210
113.5	65.1	65.2404	137.0	61.7	61.6297
114.0	65.1	65.1773	137.5	61.4	61.5377
114.5	65.0	65.1135	138.0	61.4	61.4451
115.0	65.0	65.0492	138.5	61.1	61.3518
115.5	64.9	64.9844	139.0	61.1	61.2578
116.0	64.8	64.9190	139.5	61.0	61.1631
116.5	64.6	64.8530	140.0	61.0	61.0677

Dakika	°C(deney)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney)	°C(teorik)
141.0	60.8	60.8749	182.5	50.2	50.2136
142.0	60.5	60.6794	183.0	50.1	50.0505
143.0	60.3	60.4811	183.5	49.9	49.8865
144.0	60.2	60.2800	184.0	49.7	49.7217
145.0	60.0	60.0761	184.5	49.6	49.5559
146.0	59.8	59.8693	185.0	49.4	49.3892
147.0	59.6	59.6598	185.5	49.2	49.2217
148.0	59.4	59.4473	186.0	49.0	49.0532
149.0	59.1	59.2319	186.5	48.8	48.8838
150.0	59.0	59.0137	187.0	48.6	48.7135
151.0	58.7	58.7925	187.5	48.4	48.5423
152.0	58.3	58.5683	189.0	48.0	48.0232
153.0	58.1	58.3412	189.5	47.8	47.8483
154.0	58.0	58.1111	190.0	47.6	47.6725
155.0	57.8	57.8780	190.5	47.3	47.4958
156.0	57.5	57.6419	191.0	47.0	47.3181
157.0	57.3	57.4027	192.0	46.8	46.9600
158.0	57.0	57.1604	192.5	46.6	46.7795
159.0	56.7	56.9151	193.0	46.3	46.5981
160.0	56.6	56.6667	193.5	46.2	46.4158
161.0	56.2	56.4151	194.0	46.1	46.2325
162.0	56.0	56.1604	194.5	45.9	46.0482
163.0	55.7	55.9025	195.0	45.8	45.8630
164.0	55.5	55.6415	195.5	45.5	45.6769
165.0	55.3	55.3772	196.0	45.3	45.4898
166.0	55.1	55.1097	198.0	44.8	44.7318
167.0	54.8	54.8390	198.5	44.5	44.5399
168.0	54.6	54.5650	199.0	44.1	44.3470
169.0	54.2	54.2877	200.0	43.8	43.9583
170.0	54.0	54.0072	200.5	43.6	43.7625
171.0	53.7	53.7233	201.0	43.4	43.5658
172.0	53.4	53.4360	201.5	43.2	43.3680
173.0	53.1	53.1455	202.0	43.0	43.1692
174.0	52.8	52.8515	202.5	42.8	42.9695
174.5	52.5	52.7032	203.0	42.6	42.7688
175.0	52.2	52.5541	203.5	42.4	42.5671
175.5	51.8	52.4042	204.0	42.2	42.3644
176.0	51.5	52.2533	204.5	42.0	42.1607
177.0	51.3	51.9491	205.0	41.9	41.9560
177.5	51.0	51.7957	205.5	41.7	41.7503
178.5	51.3	51.4863	206.0	41.5	41.5436
179.0	51.0	51.3303	206.5	41.3	41.3359
179.5	50.8	51.1734	207.0	41.1	41.1271
180.0	50.8	51.0156	207.5	40.9	40.9174
181.0	50.6	50.6975	208.0	40.7	40.7067
181.5	50.5	50.5370	208.5	40.5	40.4949
182.0	50.4	50.3758	209.0	40.3	40.2821

Dakika	°C(deney)	°C(teorik)	Dakika	°C(deney)	°C(teorik)
209.5	40.1	40.0683	220.0	35.3	35.3385
210.0	39.8	39.8535	220.5	35.0	35.1017
210.5	39.5	39.6377	221.0	34.7	34.8637
211.0	39.3	39.4208	222.0	33.6	34.3846
211.5	39.0	39.2029	223.0	32.8	33.9011
212.0	38.7	38.9840	225.0	32.9	32.9211
212.5	38.4	38.7640	226.0	32.3	32.4246
213.0	38.2	38.5430	227.0	31.5	31.9236
213.5	38.0	38.3209	228.0	31.0	31.4181
214.0	37.8	38.0978	229.0	30.6	30.9082
214.5	37.7	37.8737	230.0	30.3	30.3939
215.0	37.6	37.6485	231.0	29.9	29.8750
215.5	37.3	37.4223	232.0	29.6	29.3517
216.0	37.0	37.1950	233.0	28.6	28.8238
216.5	36.7	36.9667	234.0	28.0	28.2913
217.0	36.4	36.7373	235.0	27.7	27.7543
217.5	36.1	36.5068	236.0	27.2	27.2127
218.0	36.0	36.2753	237.0	26.6	26.6665
218.5	35.9	36.0427	238.0	26.0	26.1157
219.0	35.7	35.8091	239.0	25.5	25.5602
219.5	35.5	35.5743	240.0	25.0	25.0000

## Ek Açıklamalar- B

### KRİSTALİZASYON

Kristalizasyon içinde safsızlıklar bulunan bir sıvı içerisinde çözünmüş bir maddeyi, sistemin içinde bulunduğu şartları değiştirmek sureti ile (çözücüyu buharlaştırmak, sıcaklığı düşürmek, vs.) kristal karakterli küçük katı parçacıklar haline getirerek, fiziksel yollarla ayırma tekniğidir. Bu nedenle kristalizasyon endüstride çok önemli olan bir saflaştırma ve ayırma prosesidir. Elde edilen kristal yapılı katı maddelerin saflık, temizlik, büyüklük, renk ve şekil bakımından ticari olarak kullanıma uygun olması gerekir<sup>36</sup>.

Bu işlem, mekanizması aynı zamanda gerçekleşen kristal büyümesi, çekirdek(nüklei) oluşumu ve difüzyon olaylarını içermesi bakımından çok karmaşıktır. Kristalizasyonun diğer ayırma işlemlerinden farklı olan önemli avantajı, yüksek konsantrasyonda safsızlık içeren çözeltilerden saf kristallerin elde edilebilmesidir. Bir doygun çözeltiden kristalizasyonun yavaş yapılmasıyla büyük kristaller üretilir. Bu kristallerin yıkanması ile yüzeyindeki kirlilikler giderilerek kristaller elde edilebilir<sup>2</sup>.

Herhangi bir tuz, çözünürlük karakteri ne olursa olsun, çözeltiden çözücüsünün buharlaştırılması ile kristallendirilebilir. Herhangi bir kristalizör bu maksatla kullanılabilir. Çözünürlükleri sıcaklığın artması ile azalanlar dışında, bütün tuzlar doygun çözeltilerinin soğutulması ile kristallendirilebilir. Buna rağmen, kristalizasyon işleminin verimli olarak yürütmesi için, gerek kristalizör tipinin, gerekse çalışma şartlarının kristallendirilecek maddeye bağlı olarak seçilmesi gereklidir. Dolayısı ile belirli bir maddenin kristalizasyonu için kristalizör seçimi, boyutlandırılması ve çalışma şartlarının saptanması, dikkatli bir çalışma gerektirmektedir<sup>36</sup>.

Kristalizasyon işleminin daha iyi anlaşılabilmesi için aşağıdaki terimlerin açıklanması gerekir.

Çözünürlük ve doygun çözelti: Kendi katı fazı ile dengede bulunan çözeltiye "doygun çözelti" adı verilir.

Çözünürlük her ne kadar kristal boyutu ve basınca bağlı olarak değişim gösterebilir bu değişim önemsenmeyecek kadar azdır. Bu nedenle çözünürlük esas olarak sıcaklığa bağlıdır. Bir maddenin kristalizasyon şartlarının belirlenmesinde en önemli parametre de, sıcaklık-çözünürlük ilişkisi olup ilk olarak dikkate alınmalıdır.

Aşırı Doymuluk: Sıvı fazdan katı faza bir kütle aktarımının olması için bir itici gücün olması gerekir. Bu da çözelti konsantrasyonunun o sıcaklıkta sahip olabileceği konsantrasyondan daha yüksek bir konsantrasyona sahip olması durumudur. Bu söz konusu konsantrasyon farkına "aşırı doymuluk" adı verilir.

Bir kristalizasyon işlemi aşağıdaki basamaklar üzerinden yürür.

- 1- Aşırı doymuluğun sağlanması
- 2- Kristal oluşumu (nükleasyon)
- 3- Oluşan kristallerin büyümesi

Kristalizasyon sisteminde bu üç olay aynı anda gerçekleşmektedir.

Bir sistemde aşırı doymuluk;

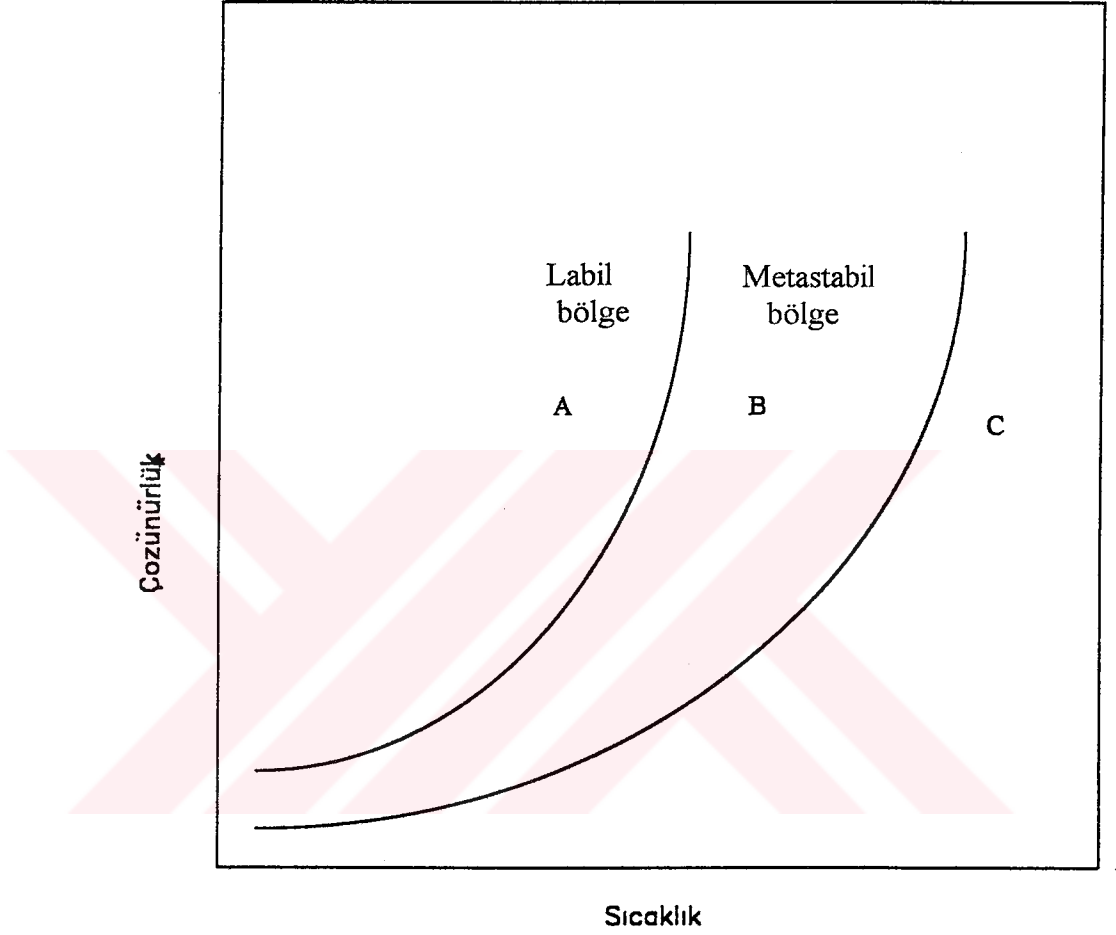
- soğutma
- çözücünün buharlaştırılması
- Adyabatik vakum soğutması
- müshterek iyonlu bir madde ilavesi sonucu çözünürlüğün düşürülmesi
- ikinci bir çözücü ilavesi sonucu çözünürlüğün düşürülmesi
- Kimyasal reaksiyon

ile sağlanabilir. Aşırı doymuluk üzerine etki eden faktörler oldukça fazladır, bunları şu şekilde sınıflandırabiliriz;

- 1-Hidrodinamik şartlar
- 2-Aşırı doymuluk verme hızı
- 3-Yabancı iyonlar
- 4-Bunların dışında bir takım etkiler (magnetik alanlar, ultrasonik etkiler vb)

Doymuluk ve Aşırı Doymuluk eğrisi, aşırı çözünen varlığında çözücü ve çözünen arasındaki ilişkiyi gösterir ve genellikle sıcaklığa karşı konsantrasyonun grafik edilmesiyle

elde edilir. Şekil B.1. de bir sistemin doyunluk ve aşırı doyunluk eğrileri görülmektedir<sup>2</sup>.



Şekil B.1. Kristalizasyon işleminde karşılaşılan bölgeler

Doygunluk ve aşırı doyunluk eğrileri arasında kalan bölgeye "metastabil bölge" adı verilir. Bu bölge içerisinde, çözelti içindeki aşırı kristallerini büyütme ve nükleasyonu önlemek mümkündür. Maksimum aşırı doyunluk eğrisi aşıldığında (labil bölge) sistemdeki ani nükleasyon önlenemez. Büyük kristallerin üretimi için nükleasyon olayını kontrol altında tutmak gerekmektedir. Nüklei oluşumu ortalama partikül boyutunu hızla düşürmektedir. Bu nedenle endüstriyel üretimlerde maksimum aşırı doyunluğa ulaşılmaz<sup>37</sup>.



Kristalizasyon organik çöktürücüler vasıtasıyla yapıldığında optimum operasyon şartlarını belirlemek için geniş bir sıcaklık aralığındaki çözünürlük verilerinin bilinmesi gereklidir<sup>2</sup>.

Nükleasyon : En genel anlamda nükleasyon sistem içinde yeni kristal merkezlerinin oluşumu olarak tanımlanabilir.

Nükleasyon,

1-Birincil Nükleasyon

a) Homojen Nükleasyon

b) Heterojen Nükleasyon

2- İkincil Nükleasyon

şeklinde gruplandırılabilir. Bimoleküler katılma ile kritik nükle boyutuna ulaşan partiküller homojen nükleasyon, yabancı yüzeylerin etkisi ile oluşan nükleasyon ise heterojen nükleasyondur. Aşırı doymuş çözelti içerisinde kristallerin bulunması metastabil bölgeyi daraltmakta ve daha düşük bir aşırı doymuşlukta nükleasyonu mümkün kılmaktadır. Ortamda bulunan bu kristallerin sebep olduğu bu yeni nüvelerin oluşumuna ise ikincil(sekonder) nükleasyon adı verilir<sup>37</sup>.

### **B.1. Kristal Şekilleri:**

Kristallerin sınıflandırılmasında kristal yüzeyleri arasındaki açı esas alınır. Kristalizasyon olayında, teşekkül eden kristallerin tipleri ile kristal yüzeylerinin relatif büyüklükleri arasında bir bağıntı yoktur. Çünkü yüzeylerin relatif gelişimi, belirli bir madde için karakteristik olacak şekilde sabit değildir. Bununla beraber herhangi bir madde belirli bir çift yüzey arasındaki açı daima aynı olacak şekilde kristallenir ve bu kristal şekli, o madde için karakteristiktir.

Eksenler arasındaki açıları esas alan altı kristal sınıfı vardır. Bu sınıflar şunlardır:

Kübik: Birbirine dik ve eşit üç eksen.

Tetragonal: Birbirine dik üç eksen, eksenlerden biri diğer ikisinden uzun.

Ortorombik: Birbirine dik üç eksen, eksenler birbirlerinden farklı uzunlukta.

Hegzagonal: Aynı düzlemde birbirleri ile  $60^\circ$  lik açı yapan eşit uzunlukta üç eksen, bu düzleme dik açı ile inen fakat diğer eksenlerle eşit uzunlukta olması zorunlu olmayan diğer bir eksen.

Monoklinik: Aynı düzlem üzerinde birbirleri ile  $90^\circ$  lik açı yapan iki eksen ve bu düzleme ufak bir açı ile inen üçüncü bir eksen.

Triklinik: Üç ekseninde birbirleri ile ufak açılar yapmakta<sup>30</sup>.

## **B.2. Kristal büyümesi:**

Enerji bariyerlerinin aşılması ve kristal nükleilerinin oluşumu ile beraber sistem bir kararlılık kazanır. Bundan sonra sistemde bulunan aşırı doygunluk, nükleilerin ve kristallerin büyümesine harcanır. Bu kademeye kristal büyüme kademesi adı verilir<sup>37</sup>.

Kristal büyüme hızı iki farklı şekilde ifade edilmektedir:

- a) Yüzey büyüme hızı: Kristalin belli bir yüzeyinin yüzeye dik doğrultudaki büyümesi yüzey büyüme hızı olarak ifade edilebilir. Her bir kristal için her yüzeyin farklı büyüme hızına sahip olmaları, tek bir kristalin mikroskop altında yüzey büyüme hızlarının ölçümünü gerektirir.
- b) Toplam büyüme hızı: Bir kristal topluluğundaki artışın kristal yüzeyinin kendisine dik doğrultuda ortalama ilerleme hızı olarak ifade edilir. Toplam büyüme hızı, birim zamanda birim kristal alanına çökelen madde miktarı olarak da ifade edilebilir<sup>37</sup>.

## **B.3. Kristalizör Tasarımı ve Kristalizatörlerin Sınıflandırılmaları:**

Kristalizör tasarımı için gerekli ön bilgiler dört grupta incelenebilir. Bunlar kristallenecek maddenin;

- 1- Faz ve çözünürlük ilişkileri
- 2- Kristal süspansiyonunun hidrodinamiği
- 3- Metastabilite limiti ve nükleasyon karakteri
- 4- Kristal büyüme hızı

ile ilgili bilgilerdir. Kristalizörler genel olarak sürekli ve süreksiz olmak üzere iki gruba ayrılabilirler.

Sürekli kristalizasyon proseslerinde genellikle üretimin üst limiti yoktur. Alt limiti, yoğunluğu düşük kristaller için saatte 50 kg, yoğunluğu yüksek kristaller için saatte 200 kg civarındadır.

Süreksiz kristalizörlerin kapasitesi bir laboratuvar beheri ile güneş ısı ile buharlaşan geniş tuz havuzları arasında olabilir. Genellikle ilaç sanayii ile ince ve kıymetli kimyasal madde üretiminde kullanılırlar.

Süreksiz kristalizörlerin tasarımı basit olup, sürekli kristalizörlere kıyasla daha büyük hacimdedirler<sup>36</sup>.

Kristalizörler, aşırı doyguluk durumuna ulaşma şekli gözönüne alınarak, aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler.

- 1- Soğutma ile aşırı doyguluk
- 2- Çözücünün buharlaştırılması ile aşırı doyguluk
- 3- Adyabatik buharlaştırma ( soğutma ve buharlaştırma) ile aşırı doyguluk
- 4- Kristallenmesi istenilen maddenin çözünürlüğünü azaltacak bir başka maddenin, çözeltiye ilavesi ile yapılan kristallenme<sup>2</sup>

Birinci metod sadece, sıcaklığın düşmesi ile çözünürlüğü önemli derecede azalan maddelere uygulanır. Pek çok madde için bu, normal çözünürlük eğrisi tipidir. İkinci metodda çözünürlük eğrisi o kadar yataydır ki, soğutma ile elde olunabilecek kristallenme önemsenmeyecek kadar azdır. Bu metod çözünürlük eğrisi çok fazla dik olmayan maddelerde kullanılır. Üçüncü metodda, evaporatör çalışır ve doymuş bir çözelti içerisinde süspansiyon halinde kristaller ihtiva ederken evaporatörün pek az bir soğutulması ile yeni baştan o kadar çok madde kristallenir ki, evaporatör içerisindeki çözelti hemen hemen katılaştır. Bu metodun pek fazla uygulama alanı bulunmamaktadır.

1- Yalnız soğutma ile aşırı doyurma

1.1- Süreksiz operasyonlar

a) Tank kristalizörü

b) Karıştırılan süreksiz kristalizör

## 1.2- Sürekli operasyonlar

a) Swenson-Walker kristalizör

b) Diğer kristalizörler

## 2- Adyabatik soğutma ile aşırı doyurma

### 2.1- Vakum kristalizörü

a) Kristalizör dışında kristal ayırımı yapmayanlar

b) Kristalizör dışında kristal ayırımı yapanlar

## 3- Evaporasyonla aşırı doyurma

### 3.1- Çözünürlüğü azaltan bir komponentin ilavesi ile kristallenme yapan evaporatörler

### 3.2- Kristal evaporatörleri<sup>30,38</sup>

Kristalizasyonun kontrolünü sağlayan ekipmanın dizaynında aşağıdaki faktörler önemlidir:

1- Çözelti belirli bir limit dışında aşırı doymuş olmamalıdır. Bu limit aşıldığında cihaz yüzeyinde tuz çöker ve kristal çekirdeğinin şekli kontrol edilemez.

2- Aşırı doymuşluğu önlemek ve mümkün olduğu kadar yüksek oranda ürün elde etmek için büyük bir kristal yüzeyi gerekir. Bu kristal yüzeyinden verimli bir şekilde yararlanmak için kristallerin maksimum dereceye kadar doyurulmuş taze çözeltiliye maruz bırakılması gerekir.

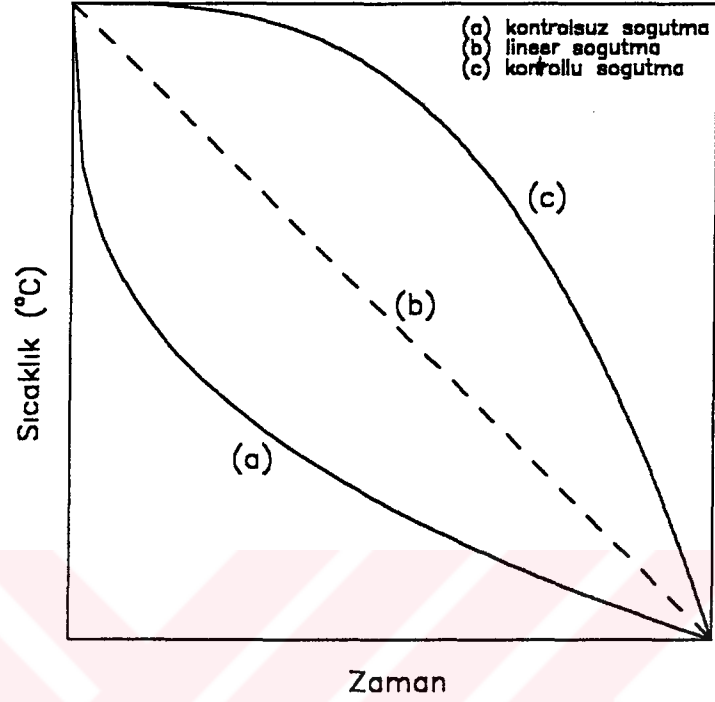
3- Kristallerin diğer kristallerle birlikte büyümesini önlemek için sabit şartlarda tutulması gerekir. Fakat yeni kristallerin büyük bir kısmının yıpranmadan şekillenebilmesi için bu şart çok şiddetli olmamalıdır.

4- Uniform kristal boyutunu sağlamak için yeni kristal şekillerinin oranı, tamamen büyümüş kristallerin oranına hemen hemen eşit olmalıdır<sup>2</sup>.

## B.4. Süreksiz Kontrollü Soğutmalı Kristalizasyon:

Süreksiz kontrollü-soğutmalı kristalizörler kimya endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmakta olup, operasyonda bazı kontroller yapılmadığı takdirde düşük kaliteli kristal üretilmektedir. Bunun sebebi yüksek soğutma hızı dolayısı ile çok sayıda oluşan kristal nüvelerinin istenilen miktarda büyümemeleri ve soğutma yüzeyinde kabuklaşma

olmasıdır. Şekil B.2. de mümkün olabilecek değişik tipte soğutma eğrileri görülmektedir.



Şekil B. 2 Soğutma eğrileri.

(a) eğrisi kontrolsüz soğutma eğrisi olup, sistemin ve soğutucunun karakteristiklerinin soğuma tanımına uygulanması ile bulunabilir. (b) doğrusu, sabit soğuma hızını temsil etmekte olup, kontrollü ve kontrolsüz soğutmalara bir baz olarak kabul edilebilir. (c) eğrisi, optimum soğutma eğrisi olup, kontrollü soğutma ile mümkündür. Bu eğri, kristallendirilecek çözeltinin sıcaklık çözünürlük ilişkisi, nükleasyon ve kristal büyüme kinetiğine bağlıdır. Yapılan teorik ve deneysel çalışmalar sonucunda Şekil B.2 deki (c) eğrisini ifade eden aşağıdaki denklem bütün maddeler için tavsiye edilmiştir.

$$T = T_0 - (T_0 - T_S) \left( \frac{t}{t_t} \right)^3$$

Burada

T :İşlemin herhangi bir t zamanında çözelti sıcaklığı, °C

T<sub>0</sub> :İşlemin başlangıcında çözelti sıcaklığı, °C

$T_S$  : İşlemin sonunda çözelti sıcaklığı, °C

$t$  : İşlem sırasında herhangi bir zaman, dakika

$t_t$  : İşlem süresi (kristalizasyon süresi), dakika

Bu denklemde parametre, görüldüğü gibi kristalizasyon süresi olup her değeri için değişik bir soğuma eğrisi bulunmaktadır. Kristalleşecek maddenin sanayide tercih edilen ortalama büyüklüğünü verebilecek soğutma yüzeyinde kabuk bağlamasının görülmediği kristalizasyon süresi o madde için optimum değer olarak seçilecektir.

İdeal soğuma eğrisinin konumunda görüldüğü gibi, süreksiz çalışan bir kristalizörde, başlangıçta çok yavaş bir soğuma hızı gerekmekte, bu hız yavaş yavaş artırılmakta ancak belirli bir limiti aşmamaktadır.

Soğutmalı kristalizörlerde soğutma, soğutma ceket, soğutma helezonu ve vakumda buharlaşma ile adiabatik olarak temin edilebilmektedir. Ceket veya helezonlu olanlar en basit kristalizörler olup, zamanımıza kadar en çok kullanılan tipler olmuşlardır. Ekipman fiyatı bakımından en ucuz tür olmaları nedeniyle tercih edilmektedirler<sup>36,39,40</sup>.

## KAYNAKLAR

1. Mellor, J.W., 1961, A Comprehensive Treatise On Inorganic and Theoretical Chemistry. Longsman, Volume III, 295-489.
2. Kirk, R. E. , Othmer, D. F., Encyclopedia Of Chemical Technology. The Interscience Encyclopedia. Inc., New York, Volume IX, 426-443.
3. Butts, A., Coxe, C. D., 1967, Silver, Economics, Metallurgy and Use. D. Van Nostrand Company Inc., Canada.
4. Hisar, R., 1964, Metal Kimyası Dersleri II. Bölüm: I-IIIIV. Grup Metalleri, İ.T.Ü. Kütüphanesi, İstanbul, Sayı 587, 25-34.
5. Bekman, A. R., 1945, Anorganik Kimya. Cilt II: Yarı Madenler ve Madenler. Marifet Basımevi, Ankara Fen Fakültesi Yayınları, İstanbul, 423-449.
6. T.S.E., 1973, Türk Standartları:Gümüş Nitrat, TS 1151.
7. Eissler, M., The Metallurgy of Silver, 1901, Crosby Lockwood and Sons, London, 13-30
8. Erseçen, N., 1989, Türkiyenin bilinen maden ve mineral kaynakları. M.T.A. Bülteni, No:185.
9. Dennis, V.H., 1974, Demirden Gayrı Metaller Metalürjisi. Kısım II: Gümüş. İ.T.Ü. Matbası., Gümüşsuyu-İstanbul, 699-711.
10. Özdemir, İ. H., 1981, İlaveli Genel Anorganik ve Teknik Kimya. Matbaa Teknisyenleri Basımevi, 730-735,850-854.
11. Gessner, G. H., 1977, The Condensed Chemical Dictionary. Van Nostrand Reinhold Company, New York (IXth.ed.), 776-778.
12. Stansbie, J. H., 1906, The reaction of metals and alloys with nitric acid. J. Soc. Chem.Ind., 32,311-9
13. Urmanczy, A., 1938, Corrosion of rotating metal disks, Z. Anorg.Chem.235,363-8.
14. Bancroft, W. D., 1924, Catalytic action of nitrous acid, J. Phys.Chem. Soc. 28, 973-83.
15. Hedges, E. S., The action of nitric acid on some metals., J.Chem.Soc.1930, 561-9.

16. Batten, J. J., 1961, Positional effects in the rate of reaction between silver and nitric acid, *Australian J. Appl. Sci.* 12, 358-60
17. Batten, J. J., 1962, Kinetic of the reaction between silver and nitric acid, *Australian J. Chem.* 15, 181-9.
18. Martinez, L. L., Segarra, M., Fernandez, M., Espiel, F., 1993, Kinetic of the dissolution of pure silver-gold alloys in nitric acid solution, *Metallurgical Transactions B*, 24, 827-837.
19. Pannain, E., 1907, Solubility of silver and alloys in mixtures of acids, *Gazz. Chim. Ital.*, 39, 11, 234-9.
20. Que, Z., Wrang, Y., Xie, C., Pan, C., 1991, Kinetics of the reaction of silver and copper with mixed nitric and sulfuric acids, *Guijinshu*, 12 (4) 9-15.
21. Critchley, T., 1950, Silver and bismuth nitrates, Johnson & Sons' Smelting Works Ltd. Brit. 634, 189,
22. Murphy, J.A., Ackerman, A.H., Heeren, J.K., 1991, Recovery of silver from and some uses for waste silver chloride. *J. Chem.Educ.* 68 (7) 602-4,
23. Moede, J.A., 1952, Purification of silver nitrate solutions, *U.S.* 2, 614, 029,
24. Marasco, M., Conrad, L. J. and Moede, J.A., 1951, Purification of silver nitrate solutions, *U.S.* 2, 543, 792,
25. Kazantzev, A. A., 1923, Influence of nitric acid on the solubility of nitrates in water. *Trans. Inst. Chem. Reagents, Moscow*, NO. 2, 10-27
26. Glicksman, R., Mouquin, H. and King, C. V., 1953, Rate of displacement of silver from aqueous silver nitrate by zinc and copper. *J. Electrochem. Soc.* 100, 580-5
27. Perry, R. H., 1984, *Perry's Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill, Inc., New York, (Sixth Edition) Chap.19-5
28. Gündüz, T., 1984, *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*. Ankara Üniv. Fen Fak. Yayınları, Ankara(III.Baskı),166-7
29. Meyer, A., 1925, The working up of silver residues as silver nitrate in the laboratory or small industry, *Chem. Ztg.*, 49,222.
30. Çataltaş, İ., 1986, *Kimya Mühendisliğine Giriş*. İnk. Kitapevi, İstanbul (III.Baskı) 716-721.
31. Harriott, P., 1962, Mass transfer to particles, *A.I.Ch.E. Journal*, 8 (1) 93



32. Habashi, F., 1983, Dissolution of minerals and hydrometallurgical process, Naturewissenschaften, 70,403.
33. Burkin. A.R., 1966, The Chemistry of Hydrometallurgical Processes. E. and F. N., Spon Ltd., London,35.
34. Levenspieş, O., 1972, Chemical Reaction Engineering. John Wiley and Sons, Inc., New York, (2nd ed.), 357.
35. Jackson, E., 1986, Hydrometallurgical Extraction and Reclamation. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 46.
36. Balkan, A., Emir, B. D., 1978, Kristalizör tasarımı genel prensipleri ve borik asit kristalizörü. Proje No:0.711017403, 4-9, 27-30, 41-53.
37. Karakaya, C., 1990, Borik asitin kristalizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,11-24.
38. Nývlt, J., 1978, Industrial Crystallisation. Verlag Chemie Weinheim, New York.
39. Mullin, J. V., 1974, Crystal growt, By Brian R. Ramplin Pergamon Press, Oxford and New York 289-325.
40. Mullin J. V., Nývlt, J., 1971, Chemical Engineering Science, 26,369-77.